



HAL
open science

Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique.

Vincent Repellin

► **To cite this version:**

Vincent Repellin. Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT : . tel-00012090

HAL Id: tel-00012090

<https://theses.hal.science/tel-00012090>

Submitted on 5 Apr 2006

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

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

N° d'ordre : 395 GP

THESE
présentée par

Vincent REPELLIN

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Optimisation des paramètres durée et température d'un
traitement thermique du bois. Modifications des propriétés
d'usage du bois en relation avec les modifications physico-
chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement
thermique.*

Soutenue à Saint-Etienne le 17 janvier 2006

Membres du jury

Président :	J-P JOSELAU	Professeur émérite	CERMAV – UJF Grenoble
Rapporteurs :	P. CASTERA D. ROUBY	Professeur Professeur	LRBB – INRA Bordeaux GEMPPM – INSA Lyon
Examineurs :	J-L. SANDOZ B. GUILHOT	Docteur, Directeur R&D Directeur de recherche	Société – CBS-CBT Besançon CIS – ENSMSE Saint-Etienne
Directeur de thèse :	R. GUYONNET	Directeur de recherche	SPIN – ENSMSE Saint-Etienne
Invité :	C. BENHAMOU	Ingénieur, Directeur R&D	Société – RETIwood Boulogne-Billancourt

● **Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETES	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
SOUSTELLE	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1 ^{ère} catégorie
PR 2	Professeur 2 ^{ème} catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR 1	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

N° d'ordre : 395 GP

Vincent REPELLIN

Optimisation of duration and temperature parameters of a wood heat treatment. End-use wood properties modifications in relation to physico-chemical and ultrastructural modifications induced by heat treatment.

Process engineering

Keywords : Wood – Heat Treatment – Optimisation – Physico-chemical properties

Abstract : Heat treatment of retification is aimed to increase wood stability and durability. When the treatment duration is as short as possible, high temperatures are necessary to obtain significant improvement of these two properties. This involves two main drawback : firstly, exothermic reactions may happen and can make the monitoring of the treatment difficult ; secondly, a loss of mechanical strength occurs. By another way, heterogeneity of retified wood is large, since it includes heterogeneity of natural wood and heterogeneity due to the heat treatment process. It is thus necessary to find some tools to check quickly retified wood end-use properties.

The first part of this study deals with the optimisation of parameters of treatment duration and temperature. On the one hand, it is shown that it is possible to improve the heat treatment monitoring by increasing duration and decreasing temperature. On the other hand, the possibility to improve the end-use properties of retified wood is tested and discussed on massive samples.

The second part of this study deals with the means to evaluate quickly the end-use properties of retified wood. This work contributes to find the connection between modifications of physico-chemical and ultrastructural and modifications of wood end-use properties (stability and mechanical resistance).

N° d'ordre : 395 GP

Vincent REPELLIN

**Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois.
Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-
chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique.**

Génie des procédés

Mots clefs : Bois – Traitement Thermique – Optimisation – Propriétés physico-chimiques

Résumé : Le traitement thermique de réticulation est destiné à stabiliser le bois et à augmenter sa durabilité. Lorsque la durée de traitement est la plus courte possible, des températures élevées sont nécessaires pour obtenir des améliorations significatives de ces deux propriétés. Ceci induit deux inconvénients : d'une part le risque d'apparition de réactions exothermiques rendant la conduite du traitement difficile, et d'autre part, la diminution de résistance mécanique. Par ailleurs l'hétérogénéité due au procédé de traitement thermique s'ajoute à l'hétérogénéité du bois naturel. Il est donc nécessaire de mettre au point des moyens de contrôle rapides des propriétés du bois réticulé.

La première partie de cette étude concerne l'optimisation des paramètres durée et température de traitement. Dans un premier temps une approche par procédé montre qu'il est possible d'améliorer la conduite du traitement en diminuant la température et en augmentant la durée. Les possibilités d'amélioration des propriétés du bois réticulé sont ensuite vérifiées et discutées à l'échelle du matériau massif.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes attachés à trouver des moyens de contrôle rapides des propriétés d'usage du bois réticulé. Nous avons contribué à mettre en relation les modifications physico-chimiques et ultrastructurales avec les modifications des propriétés d'usage du bois (stabilité et résistance mécanique).

Remerciements

Au terme de 4 années professionnelles passées dans l'équipe PC2M du centre SPIN de l'école des mines de Saint-Etienne, je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux personnes que j'y ai rencontré.

Je remercie tout d'abord Messieurs Guyonnet et Guilhot de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet de recherche, ainsi que pour leur soutien et les conseils qu'ils m'ont donné au cours de ce travail.

Je remercie également les techniciens de PC2M. Marie Claude Bartholin et Henri Besset pour toute l'aide matérielle qu'ils m'ont fournie au quotidien. Ainsi qu'Olivier Valfort pour la partie DRX. Je pense également à Anne-Marie Danna, qui m'a été d'un très grand soutien. Je n'oublie pas que sans son aide assidue (en particulier pour la culture des champignon) à un moment crucial du projet, ce travail n'aurait sans doute pas abouti.

Je pense également aux nombreux chercheurs de l'équipe, ceux que j'ai croisé en arrivant, Arnaud Peschard et Christophe Védrine, de qui j'ai énormément appris.

Je remercie chaleureusement mon collègue de bureau pendant 2 ans, Alexandre Govin, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions scientifiques pointues sur mon sujet. Je le remercie particulièrement d'avoir relu mon manuscrit si attentivement : il n'y est pas pour rien si la qualité de la rédaction a été si appréciée... Je pense également à Virginie et Stéphanie, mes deux "co-bureau", pour leur dynamisme, leur sympathie et leur gentillesse.

Je n'omettrai pas les autres chercheurs de ma promotion : Elodie, Noémie, Fabien, et Haykel ; ainsi que les autres membres du centre SPIN, dont j'ai pu apprécier la cordialité.

Je dois dire enfin que dans le cadre des nombreuses activités que j'ai pu pratiquer à Saint-Etienne, j'ai rencontré un grand nombre de personnes, des gens à la fois simples et passionnants. Leur présence a souvent été un encouragement pour moi dans les moments difficiles de ce travail. Qu'ils trouvent ici la manifestation de ma gratitude : Bruno, Nadia, Gérard, Monique, Tania, Marion, Cyrille, Marion, Sophie, Marie, Joseph, Arnaud, Laurence, Claire, Clémence...et tous ceux que je n'ai pas la place de citer ici.

A mes parents,
A Olivier, mon frère,

Sommaire

SOMMAIRE	9
INTRODUCTION	17
CHAPITRE I. LE BOIS, SES PROPRIETES, SES TRAITEMENTS, LA RETIFICATION : UNE APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. INTRODUCTION	21
I.2. LE MATERIAU BOIS ET SA PLACE INDUSTRIELLE	21
I.2.a. <i>Généralités sur la forêt et la production de bois</i>	21
I.2.a.i. Descriptif sommaire de la forêt en France	22
I.2.a.ii. Rôle économique	22
I.2.a.iii. Rôle écologique	22
I.2.b. <i>Les utilisations du bois</i>	23
I.3. GENERALITES SUR LE BOIS NATUREL	25
I.3.a. <i>Mode de croissance de l'arbre et hétérogénéité du bois</i>	25
I.3.b. <i>Structure</i>	26
I.3.b.i. A l'échelle macroscopique	26
I.3.b.ii. A l'échelle de la fibre	27
I.3.b.iii. A l'échelle de la paroi cellulaire (ultrastructure)	27
I.3.c. <i>Composition chimique</i>	28
I.3.c.i. La cellulose	28
I.3.c.ii. Les hémicelluloses	29
I.3.c.iii. Les lignines	31
I.3.c.iv. Les extractibles	33
I.3.d. <i>Propriétés d'usage</i>	33
I.3.d.i. Propriétés mécaniques	34
I.3.d.ii. Stabilité	37
I.3.d.iii. Durabilité	39
I.3.e. <i>Conclusion</i>	41
I.4. LES TRAITEMENTS DU BOIS MASSIF	41
I.4.a. <i>Présentation des différents types de traitements du bois</i>	41
I.4.a.i. Les traitements chimiques	41

I.4.a.ii.	Les traitements thermiques	45
I.4.b.	<i>Le traitement thermique de réтификаtion du bois</i>	46
I.4.b.i.	Description du procédé	47
I.4.b.ii.	Impact du traitement sur le matériau	49
I.5.	LE CONTEXTE DU DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL DE LA RETIFICATION	53
I.5.a.	<i>La technique de réтификаtion</i>	53
I.5.a.i.	Les fours industriels	53
I.5.a.ii.	Les bilans écologique et énergétique	54
I.5.b.	<i>Les atouts et les freins au développement du bois traité thermiquement</i>	55
I.5.b.i.	Les atouts	55
I.5.b.ii.	Les freins	56
I.5.c.	<i>L'objectif de l'étude</i>	57
I.6.	CONCLUSION	58
CHAPITRE II. ETUDE DE LA PYROLYSE DU HETRE ET DU PIN MARITIME		
PAR ATG/IRTF, OPTIMISATION DUREE TEMPERATURE..... 61		
II.1.	INTRODUCTION : PROBLEMATIQUE ET PRESENTATION DE L'ETUDE	61
II.2.	PYROLYSE DU HETRE ET DU PIN MARITIME	63
II.2.a.	<i>Généralités sur la pyrolyse du bois</i>	63
II.2.b.	<i>Conditions expérimentales et échantillons</i>	65
II.2.c.	<i>Etude préliminaire : pyrolyse des constituants du bois</i>	69
II.2.c.i.	Pyrolyse de la cellulose	69
II.2.c.ii.	Pyrolyse des hémicelluloses	69
II.2.c.iii.	Pyrolyse de la lignine	71
II.2.c.iv.	Approche bibliographique des réactions de pyrolyse du bois	72
II.2.d.	<i>Pyrolyse dynamique du bois : résultats et discussion</i>	74
II.2.d.i.	Etape 1 : de T0 à T1: déshydratation de l'échantillon	75
II.2.d.ii.	Etape 2 : de T1 à T2 : zone de stabilité	76
II.2.d.iii.	Etape 3 : de T2 à T3 : premier phénomène de dégradation thermique ...	77
II.2.d.iv.	Etape 4 : de T3 à T4 : deuxième phénomène de dégradation thermique	79
II.2.d.v.	Etape 5 : de T4 à T5 : fin de la réaction	81
II.2.d.vi.	Etape 6 : de T5 à 700°C : réaction résiduelle	81
II.2.e.	<i>Conclusion</i>	82
II.3.	DEGRADATION ISOTHERME DE LA CELLULOSE	83
II.4.	OPTIMISATION DE LA DUREE ET DE LA TEMPERATURE	86
II.4.a.	<i>Introduction</i>	86
II.4.b.	<i>Hypothèses sur les réactions de pyrolyse</i>	87
II.4.b.i.	Remarques	87

II.4.b.ii.	Hypothèses sur les réactions en jeu.....	87
II.4.b.iii.	Conséquence pour la vitesse de perte de masse	88
II.4.c.	<i>Test d'affinité en température</i>	89
II.4.c.i.	Principe du test.....	89
II.4.c.ii.	Application à la pyrolyse du bois.....	90
II.4.d.	<i>Echantillons et méthode</i>	91
II.4.e.	<i>Résultats et discussion</i>	92
II.4.e.i.	Remarques.....	92
II.4.e.ii.	Choix d'une température de référence	93
II.4.e.iii.	Résultats du test d'affinité en température.....	94
II.4.e.iv.	Conclusion sur l'optimisation du traitement.....	97
II.5.	CONCLUSION.....	98
CHAPITRE III. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA DUREE DU TRAITEMENT SUR LES PROPRIETES D'USAGE DU MATERIAU 99		
III.1.	INTRODUCTION.....	99
III.2.	INFLUENCE DU COUPLE DUREE – TEMPERATURE DE TRAITEMENT SUR LES PROPRIETES D'USAGE DU MATERIAU	100
III.2.a.	<i>Echantillons et traitements</i>	100
III.2.b.	<i>Effet de la durée et de la température de traitement sur le gonflement volumique total du hêtre</i>	101
III.2.b.i.	Méthode expérimentale de mesure du gonflement volumique total	101
III.2.b.ii.	Résultats et discussion.....	102
III.2.c.	<i>Effet de la durée et de la température de traitement sur la résistance mécanique du hêtre</i>	103
III.2.c.i.	Méthode expérimentale.....	103
III.2.c.ii.	Résultats et discussion.....	103
III.2.d.	<i>Effet de la durée et de la température de traitement sur la résistance aux attaques fongiques</i>	104
III.2.d.i.	Attaque du bois par les champignons : approche bibliographique	104
III.2.d.ii.	Méthode expérimentale.....	109
III.2.d.iii.	Résultats et discussion.....	113
III.2.e.	<i>Existe-t-il un optimum des paramètres temps et température pour le hêtre ?</i> 119	
III.2.e.i.	Comparaison des traitements longue durée et courte durée.....	119
III.2.e.ii.	Cohérence avec les autres traitements.....	121
III.2.e.iii.	Optimisation des paramètres de traitement	121
III.2.f.	<i>Conclusion</i>	122
III.3.	LES OUTILS SIMPLES D'EVALUATION DU TRAITEMENT : COULEUR, PERTE DE MASSE, VARIATION DE DENSITE	123
III.3.a.	<i>Introduction</i>	123

III.3.b.	<i>Etude de la couleur et de la perte de masse en fonction des paramètres de traitement thermique</i>	124
III.3.b.i.	Echantillonnage et traitements	124
III.3.b.ii.	Méthodes expérimentales	126
III.3.b.iii.	Résultats et discussion	127
III.3.c.	<i>Couleur, perte de masse et densité pour le contrôle des propriétés</i>	136
III.3.c.i.	Usage de la couleur pour l'évaluation de la dégradabilité	137
III.3.c.ii.	Densité pour l'évaluation de la résistance mécanique	138
III.3.d.	<i>Conclusion</i>	140
III.4.	CONCLUSION	140
CHAPITRE IV. ESTIMATION DU GONFLEMENT TOTAL DU BOIS RETIFIE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE, EN RELATION AVEC LES MODIFICATIONS DE COMPOSITION CHIMIQUE		143
IV.1.	INTRODUCTION	143
IV.2.	ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'HYGROSCOPIE DU BOIS	144
IV.2.a.	<i>Modèles de gonflement du bois naturel</i>	144
IV.2.a.i.	Gonflement anisotrope du bois	144
IV.2.a.ii.	Gonflement total du bois et point de saturation des fibres	146
IV.2.b.	<i>Influence des traitements thermiques sur l'hygroscopie du bois</i>	148
IV.2.c.	<i>Conclusion</i>	149
IV.3.	METHODES ET ECHANTILLONNAGE	149
IV.3.a.	<i>Introduction</i>	149
IV.3.b.	<i>Méthodes de mesure du PSF</i>	150
IV.3.b.i.	Méthode de mesure du PSF par le retrait volumique	150
IV.3.b.ii.	Méthode de mesure du PSF par DSC	151
IV.3.c.	<i>Méthode de mesure de la composition chimique du bois</i>	154
IV.3.c.i.	Démarche globale	154
IV.3.c.ii.	Détermination du taux d'extractibles	155
IV.3.c.iii.	Détermination du taux de lignine de Klason	155
IV.3.c.iv.	Détermination du contenu en lignine soluble	156
IV.3.c.v.	Détermination du taux de sucres issus des polysaccharides	157
IV.3.d.	<i>Echantillonnage</i>	158
IV.3.d.i.	Echantillons pour la mesure du PSF	159
IV.3.d.ii.	Echantillons pour la détermination de la composition chimique	159
IV.4.	RESULTATS ET DISCUSSION	159
IV.4.a.	<i>Profil des courbes DSC</i>	159
IV.4.a.i.	Allure de la courbe DSC de l'eau dans le bois	159
IV.4.a.ii.	Epaulement et effets de solutions	160
IV.4.a.iii.	Température de changement d'état de l'eau et porosité d'un matériau	160

IV.4.a.iv.	Epaulement et porosité du bois	161
IV.4.a.v.	Prise en compte de l'EC pour notre étude.....	162
<i>IV.4.b.</i>	<i>Validation de la méthode DSC</i>	<i>162</i>
IV.4.b.i.	Validation de la méthodes DSC pour la mesure du PSF.....	162
IV.4.b.ii.	Validation du modèle de gonflement total pour le bois traité thermiquement.....	164
<i>IV.4.c.</i>	<i>Influence du traitement thermique sur l'anisotropie du gonflement.....</i>	<i>165</i>
<i>IV.4.d.</i>	<i>Influence de la température et de la durée du traitement sur le PSF</i>	<i>166</i>
IV.5.	REDUCTION DU POINT DE SATURATION DES FIBRES DU HETRE EN RELATION AVEC LA COMPOSITION CHIMIQUE.....	167
IV.5.a.i.	Extractibles.....	168
IV.5.a.ii.	Lignines.....	168
IV.5.a.iii.	Teneur en polysaccharides en fonction des paramètres de traitement ..	169
IV.5.a.iv.	Relation entre la quantité de polysaccharides dans le bois et le PSF	170
IV.5.a.v.	Modifications du complexe lignine - polysaccharides.....	173
IV.6.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	175
CHAPITRE V..... ELEMENTS D'EVALUATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU BOIS TRAITE THERMIQUEMENT		
177		
V.1.	INTRODUCTION.....	177
V.2.	CARACTERISATION MECANIQUE DU HETRE TRAITE THERMIQUEMENT PAR LA MESURE DU MODULE DE YOUNG LONGITUDINAL	178
<i>V.2.a.</i>	<i>Contrôle du bois par mesure du module de Young longitudinal.....</i>	<i>178</i>
<i>V.2.b.</i>	<i>Méthode et protocole expérimental.....</i>	<i>179</i>
V.2.b.i.	Mesure du module de Young par vibrations transversales	179
V.2.b.ii.	Eléments théoriques	179
V.2.b.iii.	Méthode de mesure	180
V.2.b.iv.	Protocole et échantillons	181
V.2.b.v.	Correction d'humidité	182
<i>V.2.c.</i>	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>184</i>
V.2.c.i.	Suivi du module de Young en fonction des paramètres de traitement..	184
V.2.c.ii.	Suivi du module de Young longitudinal spécifique en fonction des paramètres de traitement	185
V.2.c.iii.	Utilisation du module de Young pour l'évaluation du MOR.....	187
<i>V.2.d.</i>	<i>Conclusion.....</i>	<i>188</i>
V.3.	CARACTERISATION DE L'ANGLE DES MICROFIBRILLES PAR DRX ET RIGIDITE.....	188
<i>V.3.a.</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>188</i>
<i>V.3.b.</i>	<i>Echantillons et méthode expérimentale.....</i>	<i>190</i>
V.3.b.i.	Protocole et échantillons	190
V.3.b.ii.	Principe général.....	191

V.3.b.iii.	Appareillage	192
V.3.b.iv.	Analyse des courbes	193
V.3.c.	<i>Résultats et discussion</i>	195
V.3.c.i.	Allure générale des courbes du hêtre et du pin maritime naturels	195
V.3.c.ii.	Comparatif naturel / traité	196
V.3.d.	<i>Conclusion et complément de discussion</i>	199
V.4.	MODIFICATION DU MODULE DE YOUNG TRANSVERSAL ET DE L'ANISOTROPIE DU PEUPLIER	201
V.4.a.	<i>Echantillons de peuplier</i>	202
V.4.a.i.	Découpe des échantillons	202
V.4.a.ii.	Traitements.....	203
V.4.b.	<i>Protocole expérimental</i>	203
V.4.c.	<i>Résultats et discussion</i>	204
V.4.c.i.	Evolution du module de Young longitudinal	204
V.4.c.ii.	Evolution du module de Young transversal E_T	205
V.4.c.iii.	Evolution du rapport des modules.....	205
V.4.c.iv.	Module de Young en fonction de l'angle : estimation du module de cisaillement.....	207
V.4.c.v.	Conclusion.....	209
V.5.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	209
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		211
CONCLUSION.....		211
PERSPECTIVES		215
BIBLIOGRAPHIE.....		217
ANNEXE A.....		229
ANNEXE A-1 : SPECTRES DE REFERENCE (GAZ PURS).....		229
ANNEXE A-2 : SPECTRES DES CONSTITUANTS DU BOIS.....		231
ANNEXE A-3 : SPECTRES DES GAZ EMIS PAR LE PIN MARITIME.....		233

ANNEXE B	235
ANNEXE B-1 : RESULTATS DES ESSAIS EN FOUR PILOTE	235
<i>Hêtre</i>	235
Données du traitement.....	235
Couleur	235
Propriétés physiques.....	236
Test de durabilité	236
<i>Pin Maritime</i>	237
Données du traitement.....	237
Test de durabilité naturelle.....	237
Classe de durabilité du pin maritime rétifé	238
ANNEXE B-2 : TEST DE COMPARAISON DE DEUX MOYENNES	239
ANNEXE C	241
ANNEXE C-1: PRINCIPE THEORIQUE DE LA MESURE DE L'ANGLE DES MICROFIBRILLES PAR DRX	241
<i>Techniques de mesure de l'angle des microfibrilles</i>	241
<i>Méthodologie DRX de mesure de l'angle moyen des microfibrilles</i>	242
Introduction	242
L'angle de diffraction.....	243
<i>Mesure de l'angle des microfibrilles par DRX</i>	245
Configuration de l'appareillage et hypothèses de travail	245
Conditions de réflexion	247
Résolution de la condition de réflexion.....	249
Relation entre l'angle des microfibrilles et ψ suivant les plans de diffraction.....	250
Passage à une distribution de microfibrilles.....	251
Conclusion sur la méthode	254
ANNEXE C-2 : L'ANGLE DES MICROFIBRILLES DANS LE BOIS	257
<i>Variations de l'angle des microfibrilles dans l'arbre</i>	257
<i>Angle des microfibrilles et propriétés mécaniques du bois</i>	259
ANNEXE C-3 : LOI DES MELANGES	262

Introduction

Le bois est l'un des plus anciens matériaux utilisés par l'être humain. Actuellement, il est notablement employé comme matériau massif dans l'ameublement, la construction et les aménagements collectifs extérieurs (murs antibruit, poteaux téléphoniques, rambardes de sécurité routière).

Pour nombre de ces utilisations (bardages, volets, fenêtres, mobilier de jardin etc.), le bois est soumis aux intempéries. Il présente alors deux inconvénients majeurs : il change de dimensions avec l'humidité (gonflement) et il pourrit. Il subit de ce fait la concurrence de matériaux plus stables et plus durables tels que l'aluminium ou le PVC.

Pour utiliser le bois en milieu extérieur, des traitements de stabilisation et de préservation ont donc été développés. Généralement, ils consistent à imprégner le matériau de produits chimiques qui sont souvent nocifs, toxiques ou polluants.

Parallèlement, on assiste à un développement important des préoccupations environnementales. L'utilisation du bois peut avoir un impact favorable dans ce domaine, car c'est une ressource naturelle renouvelable. Lorsqu'elle est gérée de manière durable, la forêt permet la limitation de l'effet de serre en stockant le carbone. Le bois est également un matériau dont la fabrication consomme peu d'énergie. Cependant, afin de l'employer sans impact négatif pour l'environnement, il faut éviter les produits chimiques polluants.

Ainsi, de nouveaux types de traitement moins polluants sont à l'étude, tant en France que dans les autres pays. En particulier, plusieurs procédés industriels de traitement thermique du bois se développent actuellement dans toute l'Europe.

L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne a breveté un procédé de traitement thermique du bois appelé réтификаtion. Ce procédé vise à réduire les variations dimensionnelles du bois liées à l'humidité, et à le préserver vis-à-vis des agents de dégradation biologique (pourritures, insectes). Il s'accompagne toutefois d'une baisse de résistance mécanique du matériau. La réтификаtion présente l'avantage de ne pas employer de produits chimiques. La

mise en œuvre de ce procédé est envisagée notamment pour la valorisation d'essences européennes à croissance rapide mais peu durables, telles que le peuplier ou l'eucalyptus.

De nombreux travaux de recherche liés à la mise au point, au développement de la réтификаction et à son impact sur le matériau ont été menés au centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels de L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Les travaux présentés dans ce rapport viennent en partie compléter l'ensemble des recherches déjà réalisées. Ils sont également en relation avec les préoccupations industrielles du moment.

D'un point de vue industriel, il est nécessaire de produire un matériau qui ait la meilleure qualité possible et que celle-ci soit garantie. En ce qui concerne la rétificaction, on peut agir à deux niveaux :

- ⇒ premièrement, en optimisant la conduite du traitement,
- ⇒ deuxièmement, en développant des moyens de contrôle et de qualification des propriétés d'usage du bois rétififié.

Pour répondre à ces deux préoccupations, la recherche s'attache à comprendre les mécanismes de transformation du matériau. La connaissance de ces mécanismes doit en effet permettre de prédire le comportement du bois au cours du traitement, ainsi que son comportement en cours d'utilisation.

Nous proposons de présenter ce travail en 5 chapitres.

Le premier contient des généralités et des éléments bibliographiques détaillés sur le bois, ses traitements, et le traitement thermique de rétificaction.

Les chapitres II et III concernent l'optimisation des paramètres de traitement : durée et température. Dans le chapitre II, nous aborderons ce sujet avec une démarche « procédé ». Sur de la poudre de bois, on estimera si une optimisation de ces deux paramètres est effectivement envisageable. Le chapitre III complète cette étude en vérifiant s'il est possible d'améliorer les propriétés d'usage du matériau en optimisant la durée et la température de traitement.

Les chapitres IV et V sont consacrés aux moyens de contrôle du bois rétififié. Mettre au point ces moyens de contrôle nécessite de comprendre en détail les transformations physico-

chimiques qui ont lieu au cours du traitement thermique. Le chapitre IV s'intéresse à la stabilité dimensionnelle du bois rétifé. Il met en relation les transformations chimiques du matériau avec la stabilisation conférée par le traitement thermique. Une nouvelle méthode de contrôle du gonflement du bois rétifé y est aussi présentée. Le chapitre V aborde les propriétés mécaniques du bois rétifé. Il tente de mettre en lumière les modifications du comportement mécanique en relation avec les transformations physiques de l'ultrastructure du bois.

Chapitre I. Le bois, ses propriétés, ses traitements, la réтификаction : une approche bibliographique

1.1. Introduction

Le développement actuel des traitements du bois est lié au contexte général des ressources et de l'emploi de ce matériau. Il nous a donc paru souhaitable d'introduire quelques données générales à ce sujet. Dans ce chapitre I, nous proposons une approche généraliste du matériau bois et des traitements qu'il peut subir. Le premier paragraphe sera consacré à la ressource en bois et à son utilisation industrielle. Le suivant concernera la description détaillée du matériau bois et de ses propriétés à l'état naturel. Ces éléments sont essentiels pour comprendre les propriétés conférées par les divers traitements du bois. Nous aborderons ensuite les différents traitements envisageables pour améliorer les propriétés du bois massif. Nous développerons la présentation du procédé de rétificaction du bois, qui a été élaboré et breveté par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Les principales modifications apportées au bois par la rétificaction seront décrites. Enfin, ce travail de recherche étant effectué dans le contexte du développement industriel de la rétificaction, les enjeux des industriels et les travaux de recherche qui en découlent seront également présentés.

1.2. Le matériau bois et sa place industrielle

1.2.a. Généralités sur la forêt et la production de bois

En 2003, la forêt occupait environ 30% de la superficie du territoire français (soit 15 millions d'hectares). La surface boisée est en constante augmentation. Le taux de progression a atteint 0,6% par an dans les années 1990 (IFN 1999). L'opinion publique étant de plus en plus concernée par les problèmes environnementaux, la gestion durable de la forêt suscite un

intérêt particulier comme l'attestent les rapports officiels (Bianco 1998 ; IFN 1999). La forêt s'avère être un enjeu majeur à la fois sur les plans économique et écologique.

I.2.a.i. Descriptif sommaire de la forêt en France

Dans les forêts françaises, on dénombre 136 espèces d'arbres différentes, dont 24 sont majoritaires (IFN 1999). Le tableau 1 récapitule les surfaces occupées par les 10 premières essences, qui recouvrent 80% du bois sur pied. Les feuillus dominent, en occupant 65% de la superficie des forêts. L'ONF (Office National des Forêts) est chargé de gérer les forêts domaniales (25% des forêts).

Essence	Surface en milliers d'hectares
Chêne pédonculé	2300
Chêne rouvre	1900
Pin maritime	1400
Hêtre	1300
Pin sylvestre	1100
Chêne pubescent	900
Epicéa commun	750
Sapin pectiné	550
Châtaigner	500
Frêne	350

Tableau 1. Surface occupée par les 10 espèces les plus courantes en France en 1999 (d'après IFN 1999).

I.2.a.ii. Rôle économique

En 2003, la récolte de bois commercialisée a été de 35 millions de m³, après un pic à 46 millions de m³ en 2000 dû à la tempête de 1999. Malgré cette production importante, le solde de la balance extérieure est négatif avec un déficit de 3,2 milliards d'euros. La France est considérée comme le 10^{ème} producteur mondial de bois. On estime à 500 000 le nombre d'emplois liés à la filière bois, dont 300 000 liés à la transformation du bois et 200 000 dans l'artisanat et le bâtiment qui l'utilisent en tant que matière première.

I.2.a.iii. Rôle écologique

Depuis le début de l'ère industrielle, la concentration en CO₂ de l'atmosphère s'est accrue de 25%. Cette augmentation est liée à la croissance des activités humaines. Le CO₂ étant un gaz à effet de serre, il est tenu pour responsable du réchauffement de la planète. L'un des moyens envisageables pour réduire la quantité de CO₂ dans l'atmosphère est d'augmenter le plus

possible la quantité de carbone située dans la biosphère (Figure 1). La forêt est le plus important des écosystèmes terrestres pour le stockage du carbone. Ce dernier y est stocké à la fois dans la biomasse, mais également dans le sol forestier. Ainsi, lorsque elle est gérée de manière durable, la forêt est un “puits de carbone” considérable. L’enjeu consiste donc à gérer la forêt de manière durable, à augmenter la surface boisée et à promouvoir l’utilisation du matériau bois (Mortier 1995). Cela nécessite aussi que le bois soit utilisé à long terme lorsqu’il est employé en tant que matériau, et qu’il soit brûlé avec des moyens de combustion performants lorsqu’il est utilisé comme source d’énergie.

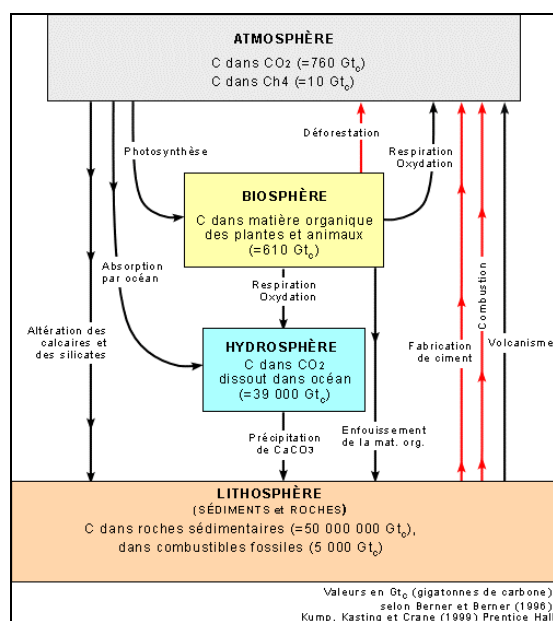


Figure 1. Le cycle du carbone (d’après Bourque 2005).

I.2.b. Les utilisations du bois

Actuellement, l’accroissement biologique annuel de la forêt française est de 95 millions de m³, dont 80 millions de m³ de rondins supérieurs à 7,5 cm de diamètre et 15 millions de m³ de rondins inférieurs à 7,5 cm de diamètre (Bruyas 2005a). L’utilisation de ce bois est répartie suivant la Figure 2.

La capitalisation et l’abandon sur coupe représentent 45 % de l’accroissement annuel (Bruyas 2005b). Le **bois d’œuvre** en constitue 23 %. Il concerne le bois utilisé en menuiserie et charpente, parqueterie, emballage et ameublement.

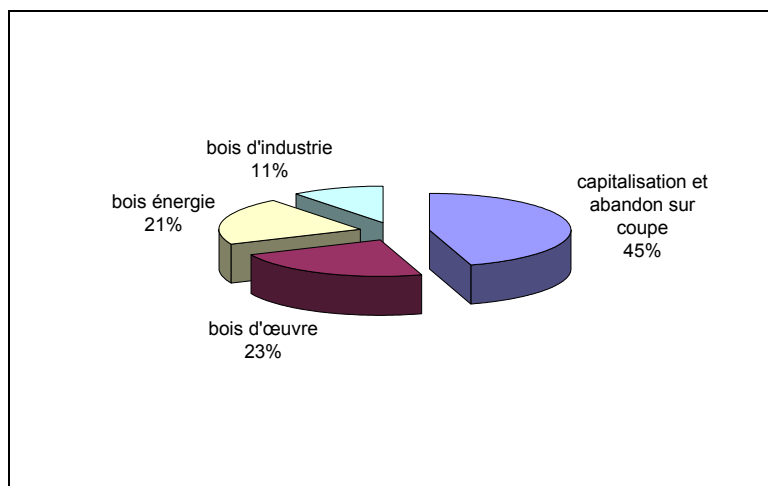


Figure 2. Répartition de l'utilisation du bois (d'après Bruyas 2005a et b).

Le **bois d'industrie** (11 %) sert à la fabrication de pâte à papier et de panneaux de particules. L'industrie de la pâte à papier consomme 8,5 millions de tonnes, réparties en 70 % de rondins et 30 % de plaquettes (sous-produits de la fabrication des panneaux ou du bois d'œuvre). La fabrication des panneaux (OSB - oriented strand board et MDF- medium density fibreboard) nécessite 3 à 4 millions de tonnes par an. Dans la catégorie **bois-énergie** (21 %), on compte l'utilisation industrielle, le chauffage domestique et le chauffage collectif. Les écorces, liqueurs noires, panneaux déclassés, chutes, permettent des économies d'énergie à l'industrie de la trituration, qui les réutilise en tant que source d'énergie pour leurs propres procédés. Le bois de feu (chauffage domestique) consomme chaque année 30 millions de m³, mais il a un rendement médiocre, dû au vieillissement du parc de poêles, cheminées et chaudières. Enfin, il se développe actuellement la filière bois-énergie, qui s'attache à développer le chauffage collectif grâce à des chaudières à rendement élevé (0,7 million de tonne par an).

Le bois est donc un matériau industriel de premier ordre, et c'est également un matériau naturel et renouvelable dont la mise en œuvre est très peu consommatrice d'énergie, comparativement aux autres matériaux. Actuellement, la récolte annuelle est inférieure à la production biologique de la forêt. Le bois participe donc au développement économique durable. En conséquence, il est plébiscité en matière de construction. Signalons que tout bâtiment public en projet de construction doit avoir au moins 10% de ses matériaux en bois. Pour les particuliers, on assiste également à un développement important de la maison en bois.

Enfin, le bois peut être vu comme une source de matière première pour le développement de produits innovants tels que des colles (Zanetti 2003) ou des thermoplastiques (Timar 2004).

1.3. Généralités sur le bois naturel

1.3.a. Mode de croissance de l'arbre et hétérogénéité du bois

Le bois, issu de l'arbre, est un matériau complexe. Il est produit par le biais de la photosynthèse. Les feuilles produisent du glucose à partir du CO₂ de l'air et de la lumière du soleil. Ce glucose est ensuite transporté jusqu'aux cellules où il sert de nourriture et de matière pour la construction de nouvelles cellules. Ce mode de croissance est très sensible aux conditions climatiques, c'est pourquoi le bois est un matériau naturellement très hétérogène.

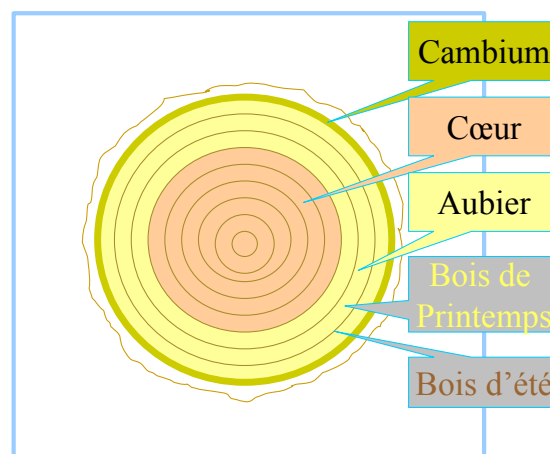


Figure 3. Coupe schématique d'un tronc.

Le tronc croît de manière concentrique. Des couches de cellules nouvelles sont formées entre l'écorce et le bois déjà existant par division cellulaire du cambium (Figure 3). La structure et la composition chimique des cellules ainsi créées vont dépendre de la saison et des conditions météorologiques. Il en résulte que les cellules du bois d'été sont plus sombres, plus dures et ont des parois plus épaisses que les cellules de bois de printemps. Le cerne annuel est constitué par une couche de bois de printemps et une couche de bois d'été.

Les cernes les plus jeunes, situés vers l'extérieur du tronc, forment l'**aubier**. C'est dans cette partie que circulent l'eau et la sève. Les cernes les plus anciens sont situés au centre du tronc, dans le **cœur** (duramen). Dans le cœur, les cellules responsables de la circulation de la sève sont bouchées. La résistance mécanique et la durabilité (résistance aux agents de la pourriture) du cœur sont plus élevées que celles de l'aubier.

Enfin, la composition chimique et la structure des cellules dépendent fortement de l'essence. On distingue deux grandes catégories d'essences : les feuillus (**angiospermes**) et les résineux (**gymnospermes**).

I.3.b. Structure

I.3.b.i. A l'échelle macroscopique

L'examen attentif d'un morceau de bois révèle une structure fibreuse, constituée de cellules allongées orientées suivant la longueur du tronc (Figure 4). Ces cellules sont appelées **fibres** chez les feuillus et **trachéides** chez les résineux.

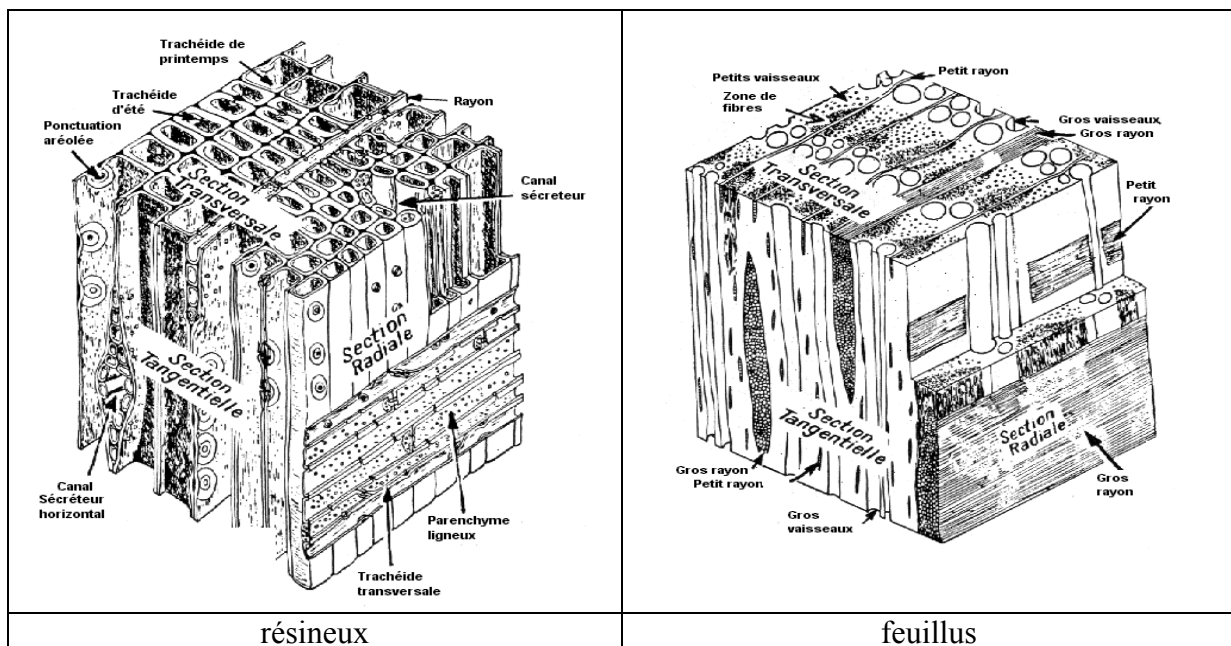


Figure 4. Organisation cellulaire des résineux et des feuillus (d'après Alliot et Breton dans AFNOR 1961).

D'autres types de cellules sont également présents. Les rayons, orientés horizontalement dans la direction radiale, sont destinés au stockage et à la distribution de nourriture. Les rayons sont présents chez les feuillus et chez les résineux. Chez les feuillus, les vaisseaux sont

destinés à la circulation verticale de la sève. Chez les résineux, des canaux sécréteurs horizontaux et verticaux sont présents.

I.3.b.ii. A l'échelle de la fibre (Bodig 1982, p.7-23)

Chaque fibre ou trachéide est constituée de deux parois : une paroi primaire (P1) très fine (0,1 μ m), et une paroi secondaire (P2). La paroi secondaire est elle-même constituée par trois couches : S1 (0,1 à 0,35 μ m), S2 (1 à 10 μ m), et S3 (0,5 à 1 μ m). Notons que S2 représente environ 80% du volume de la cellule. L'intérieur de la fibre est creux : c'est le lumen. Il contient de l'eau et des extractibles. Les fibres sont liées entre elles par une paroi appelée lamelle mitoyenne (LM) (Figure 5).

I.3.b.iii. A l'échelle de la paroi cellulaire (ultrastructure)

Chacune des couches de la fibre peut être à son tour considérée comme un matériau « composite ». Ce composite est formé par des microfibrilles de cellulose orientées par rapport à l'axe de la fibre et plongées dans une matrice amorphe et isotrope. L'orientation des microfibrilles change d'une paroi à l'autre (Figure 5).

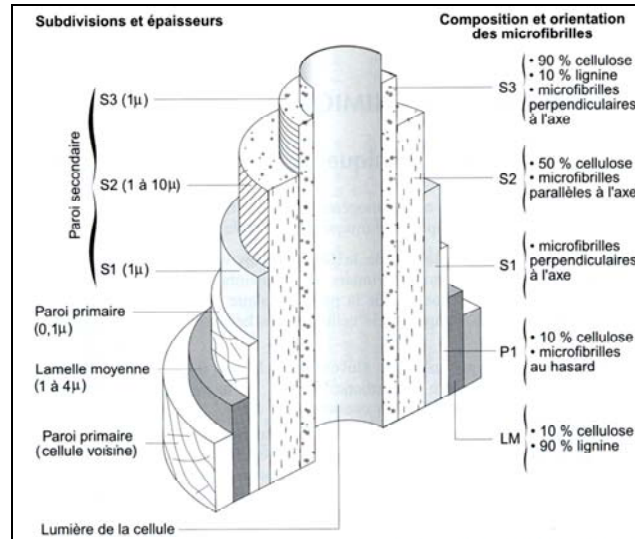


Figure 5. Structure d'une fibre (d'après Chanrion 2002).

Elles sont en faible concentration et orientées de manière aléatoire dans LM et dans P1. Dans P2, elles font un angle important avec l'axe de la fibre pour les couches S1 et S3. Dans S2, leur quantité est importante et elles présentent un angle donné avec l'axe de la fibre (de 0 à 50°). Cet angle peut varier d'un échantillon à l'autre. Comme S2 représente 80% du volume

de la cellule, l'orientation des microfibrilles dans S2 va avoir une importance primordiale sur les propriétés élastiques du bois à l'échelle macroscopique (Bodig 1982 ; Fujita 1991).

I.3.c. Composition chimique

Nous allons détailler la composition chimique des principaux constituants du bois. Puis nous présenterons la composition chimique globale de différentes essences.

Les principaux constituants du bois sont :

- **La cellulose**, qui est un polymère du glucose de degré de polymérisation environ 15 000. Elle se trouve à 70 ou 80 % sous forme cristalline dans le bois.
- **Les hémicelluloses**, qui sont aussi des polysaccharides. Leur degré de polymérisation varie de 150 à 200 et elles sont sous forme amorphe. Ce sont les constituants du bois les plus hydrophiles, qui peuvent gonfler de manière importante en fixant des molécules d'eau.
- **Les lignines**, qui sont des polymères organiques tridimensionnels présents sous forme amorphe.
- L'eau et **les extractibles** (molécules minérales ou organiques de faible masse moléculaire) sont généralement contenus dans les lumens des cellules.

Les propriétés de chacun de ces constituants vont influencer de manière importante les propriétés macroscopiques du bois. Il est donc nécessaire de les détailler.

I.3.c.i. La cellulose

La cellulose constitue 40 à 45 % de la masse anhydre du bois. C'est un polymère formé par des chaînes d'unités β -D-glucopyranose, liées entre elles par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4). Ces chaînes linéaires ont tendance à faire des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires pour créer des fibrilles élémentaires (Figure 6). Ces fibrilles sont à leur tour agrégées en microfibrilles, qui présentent à la fois des régions cristallines et des régions amorphes.

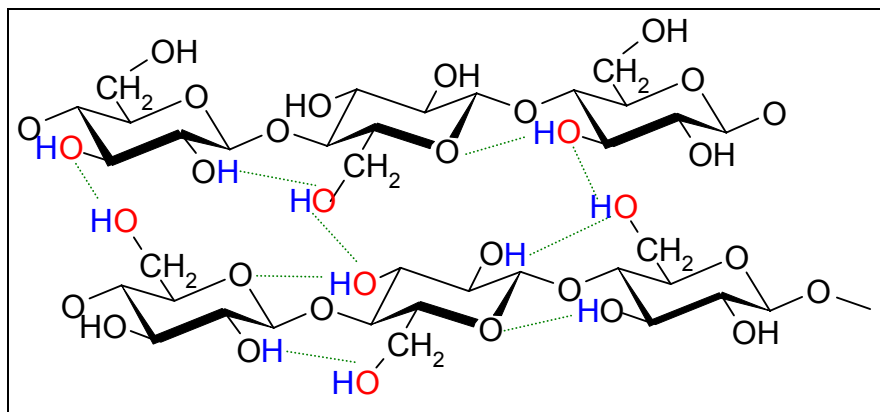


Figure 6. Structure de la cellulose : $(1 \rightarrow 4)$ β -D-glucopyranose. Les possibilités de liaisons hydrogène sont notées en pointillé (d'après Govin 2004).

On distingue la cellulose I (ou native) que l'on trouve à l'état naturel, après création par biosynthèse. La cellulose II, plus stable, est reconstituée après dégradation de la cellulose I. La proportion de cellulose cristallisée par rapport à la cellulose amorphe varie beaucoup d'une espèce à l'autre. Par exemple, le coton contient plus de cellulose cristalline que le bois. La cellulose I et la cellulose II cristallisent toutes deux dans le système monoclinique avec des paramètres de maille différents (Barnoud 1980 ; Fengel 1983).

La cellulose est considérée comme le constituant du bois le plus stable chimiquement et thermiquement. Elle joue un rôle primordial dans la tenue mécanique de la paroi cellulaire des fibres du bois.

1.3.c.ii. Les hémicelluloses

Ce sont des hétéropolysaccharides et sont également des matériaux de support des parois cellulaires. Leur quantité totale varie de 20 à 30% en masse anhydre suivant les essences. Assez facilement hydrolysables par les acides (Sjöström 1993), elles sont constituées par 5 sucres monomères principaux : le L-arabinose, le D-glucose, le D-xylose, le D-mannose, le D-galactose, ainsi que par des acides uroniques : 4-O-méthyl-D-glucuronique et D-galacturonique. La composition des hémicelluloses est différente pour les feuillus et pour les résineux.

◆ **Hémicelluloses des résineux**

Les galactoglucomannanes (20% en masse) sont des chaînes linéaires peu ramifiées. Les chaînes sont formées par des liaisons entre les carbones en position 1 et 4 d'unités β -D-glucopyranose et d'unités β -D-mannopyranose. Des unités α -D-galactopyranose viennent se fixer sur ces chaînes par des liaisons (1 \rightarrow 6). On distingue deux catégories suivant la teneur en galactose. Ces deux catégories ont respectivement des rapports galactose/glucose/mannose de 0,1/1/4 et 1/1/3. Ceux qui sont pauvres en galactose sont parfois appelés glucomannanes. Les chaînes de glucomannanes sont partiellement substituées sur leurs carbones 2 et 3. A la place des groupements -OH, viennent se fixer des groupes O-acétyl, à la hauteur de 1 substituant toutes les 3 ou 4 unités hexose. Les galactoglucomannanes sont facilement dépolymérisables par les acides, en particulier la liaison (1 \rightarrow 6) entre le galactose et la chaîne de glucomannane est fragile. Les groupes acétyl sont plus facilement hydrolysables en milieu alcalin qu'en milieu acide.

Les arabinoglucuronoxylanes (5 à 10%) sont constitués par des chaînes de (1 \rightarrow 4) β -D-xylopyranose. Les unités sont partiellement substituées au carbone 2 par l'acide 4-O-méthyl- α -D-glucuronique avec une fréquence de deux substituants pour 10 unités xylose. Le α -L-arabinofuranose se substitue également sur le carbone 3 à raison de 1,3 unité pour 10 unités xylose. Les unités arabinofuranose sont facilement hydrolysées par les acides car le cycle à 5 atomes est moins stable qu'un cycle à 6 atomes (pyranose). Par contre, l'arabinose et l'acide glucuronique stabilisent la chaîne contre l'attaque basique.

Les arabinogalactanes sont des constituants mineurs, excepté chez le mélèze. Ils ont une forte solubilité. Ils sont constitués par des chaînes d'unités β -D-galactopyranose liées entre elles par les carbones 1 et 3. Presque chaque unité de ces chaînes est ramifiée au carbone 6 grâce à des liaisons (1 \rightarrow 6) avec du β -D-galactopyranose, du α -L-arabinose, et quelques acides glucuroniques.

D'autres hémicelluloses sont aussi présentes mais en quantités mineures, notamment des substances peptiques, situées principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire.

◆ Hémicelluloses des feuillus

Les **glucuronoxylanes** sont les constituants présents dans les feuillus avec une proportion comprise entre 15 et 30%. Ils sont constitués par des chaînes (1→4) β-D-xylopyranose. Ces chaînes sont substituées sur le carbone 2 ou 3 par des groupes O-acétyl à raison de 7 unités pour 10 unités xylose, et sur le carbone 2 par de l'acide (1→2) 4-O-méthyl-α-D-glucuronique à raison de 1 pour 10.

Les **glucomannanes** (2 à 5% en masse) sont des chaînes linéaires comprenant des unités β-D-glucopyranose et β-D-mannopyranose reliées en (1→4). Le rapport glucose/mannose va de 1/2 à 1/1. La liaison mannosidique étant facilement détruite par attaque acide, les glucomannanes sont facilement dépolymérisés en milieu acide.

I.3.c.iii. Les lignines

Les lignines sont les constituants les plus complexes et les plus difficiles à étudier. Les résineux contiennent 26 à 32 % de lignines alors que les feuillus en contiennent moins : 20 à 25 %. Ce sont des polymères tridimensionnels d'unités phénylpropane (Figure 7), dont les trois monomères principaux sont l'alcool coniférylique (unité gaiacyl), l'alcool sinapylique (unité syringyl) et l'alcool coumarylique (unité hydroxyphényl) (Figure 8).

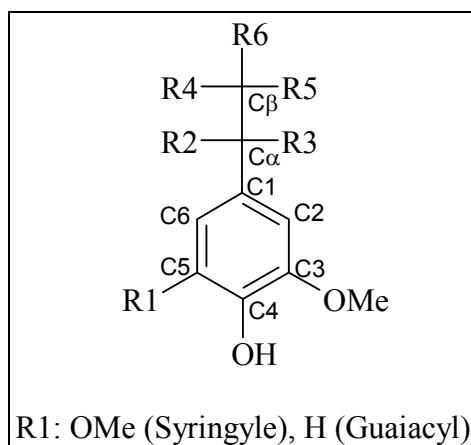


Figure 7. Unité phénylpropane (d'après Govin 2004).

Les lignines des plantes sont constituées de combinaisons de ces trois monomères. Les lignines des bois de résineux sont formées principalement à partir d'unités gaiacyl (polymère de l'alcool coniférylique). Les lignines des feuillus sont élaborées à la fois à partir d'unités gaiacyl et syringyl (copolymère des alcools coniférylique et sinapylique). Leur ratio alcool

coniférylique / alcool sinapylique va de 4/1 à 1/2. De ce fait, le poids moléculaire moyen de la lignine, qui est d'environ 20 000 g.mol⁻¹ pour les résineux, est un peu plus élevé pour les feuillus. Les lignines constituées à partir de l'alcool coumarylique se rencontrent surtout dans l'herbe verte (Sjöström 1993). Les lignines ont une structure complexe et difficile à élucider. Elles ne présentent pas d'activité optique, toutefois des techniques d'analyse ont permis de comprendre comment elles se constituent et comment se lient entre-elles les différentes unités phénylpropane (Montiès 1980).

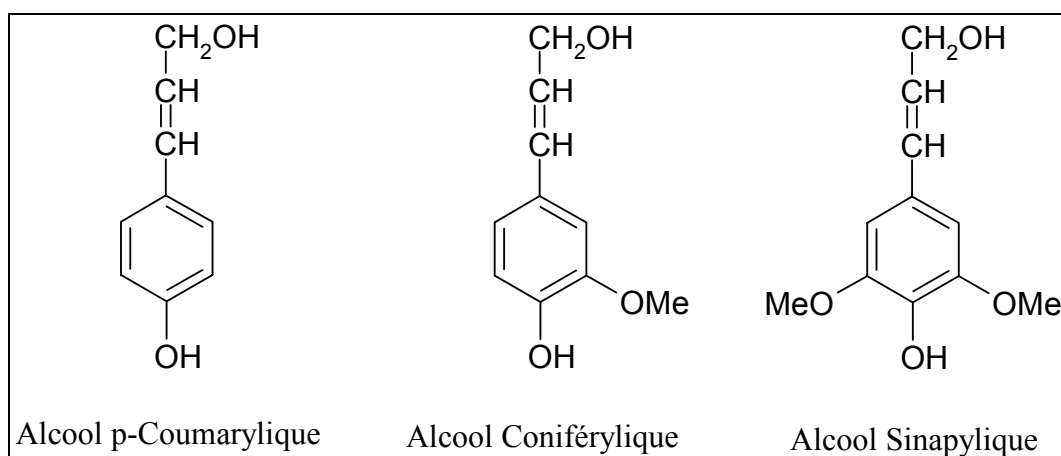


Figure 8. Les monomères (précurseurs) des lignines (d'après Govin 2004).

La difficulté est d'isoler les lignines natives du bois sans les modifier. Le mode d'extraction des lignines aura toujours un impact sur le résultat. Les lignines et les polysaccharides sont étroitement liés au sein du matériau de la paroi cellulaire. On parle de complexe ligno-cellulosique. Les liaisons qui existent entre la lignine et les polysaccharides peuvent être des liens esther, éther ou glycosydique. Il existe deux modes d'extraction : soit par des attaques chimiques acides qui hydrolysent et dissolvent les polysaccharides, soit par des attaques enzymatiques. L'attaque acide dénature la lignine et en dissout une partie. L'attaque enzymatique dénature moins la lignine native, mais le rendement est beaucoup plus faible.

La lignine se trouve en concentration élevée dans la lamelle moyenne où elle joue le rôle de "colle" entre les fibres. Elle est présente en concentration plus faible dans la paroi secondaire. Cependant, la paroi secondaire étant beaucoup plus épaisse, 70% de la lignine des résineux est en fait située dans la paroi secondaire. En ce qui concerne les feuillus, la paroi secondaire contient beaucoup d'unités syringyl et la lamelle mitoyenne beaucoup d'unités gaiacyl.

1.3.c.iv. Les extractibles

Les extractibles sont des composés solubles dans l'eau ou dans les solvants organiques. Ils sont très variés et sont des constituants non structuraux de faible masse moléculaire. Leur quantité et leur composition varient beaucoup d'une partie à l'autre de l'arbre. Certains sont lipophiles, alors que d'autres sont hydrophiles.

Parmi les quatre catégories principales d'extractibles, on trouve des **sels minéraux** à base de calcium, de magnésium et de potassium. Les **terpénoïdes et les stéroïdes** sont présents dans la résine des gymnospermes et dans les parenchymes (cellules destinées au stockage des aliments "nutritifs" des fibres), à la fois chez les feuillus et les résineux. Ce sont des composés chimiques dérivés de l'isoprène, possédant des propriétés odoriférantes très importantes. Les **graisses et cires** sont également présentes dans les parenchymes. Les graisses sont sous forme de triglycérides avec des chaînes en C16 à C24. Les cires sont des esters d'alcools gras, de stérols ou de terpénols. Les **constituants phénoliques** sont présents sous forme de tanins, de flavonoïdes, de stilbènes et de lignanes. Ils sont situés principalement dans le bois de cœur et dans les écorces. Ils jouent un rôle important dans la couleur du bois et dans sa résistance aux attaques fongiques.

1.3.d. Propriétés d'usage

La structure et la composition chimique du bois que nous venons de décrire sont responsables des propriétés de celui-ci à l'échelle macroscopique. La qualité du bois, en tant que matériau, réside dans ses propriétés d'usage. Sans être exhaustif, nous avons distingué les trois principales propriétés qui nous préoccuperont dans la suite ce travail :

- la résistance mécanique lorsque le bois est soumis à des contraintes,
- la stabilité lorsqu'il est soumis à de fortes variations d'humidité,
- la durabilité biologique lorsqu'il est exposé à des dégradations fongiques ou aux attaques des insectes.

D'autres propriétés d'usage sont également très importantes. La résistance au feu ou les propriétés isolantes sont utiles pour une utilisation comme matériau de construction. La couleur a également son importance pour l'aspect chaleureux et comme argument commercial.

I.3.d.i. Propriétés mécaniques◆ **Elasticité**

Le bois est constitué de fibres orientées dans le sens longitudinal du tronc. Il en résulte que le bois est un matériau anisotrope. En mécanique du bois, on considère que c'est un matériau à symétrie orthotrope (trois plans de symétrie). Suffisamment loin du centre du tronc, les plans radial (LR), tangentiel (LT) et la coupe longitudinale (RT) peuvent être considérés comme des plans de symétrie (Figure 9).

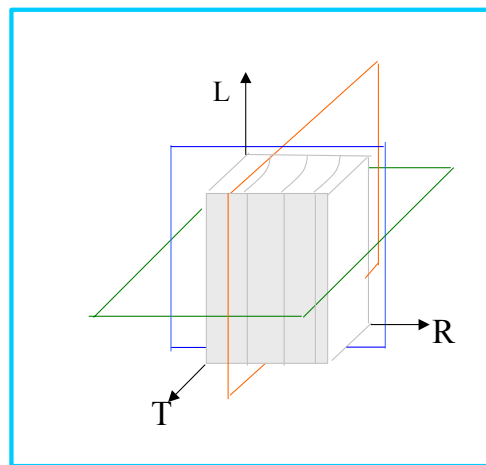


Figure 9. Repère orthotrope. On a trois plans de symétrie : en vert la coupe longitudinale (RT), en rouge le plan tangentiel (LT), et en bleu le plan radial (LR).

L'anisotropie du bois implique que les propriétés élastiques sont différentes dans les directions longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T). L'expression du tenseur des souplesses est alors assez complexe (éq. [1-1]) et fait intervenir 9 constantes élastiques (Guitard 1987). Les modules d'élasticité ont des valeurs différentes dans les trois directions. La mesure des modules de Young dans les trois directions révèle que $E_L \gg E_R > E_T$.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{LL} \\ \varepsilon_{RR} \\ \varepsilon_{TT} \\ 2\varepsilon_{LR} \\ 2\varepsilon_{LT} \\ 2\varepsilon_{RT} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_L} & -\frac{\nu_{LR}}{E_R} & -\frac{\nu_{LT}}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{RL}}{E_L} & \frac{1}{E_R} & -\frac{\nu_{RT}}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{TL}}{E_L} & -\frac{\nu_{TR}}{E_R} & \frac{1}{E_T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LR}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LT}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{RT}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{LL} \\ \sigma_{RR} \\ \sigma_{TT} \\ \sigma_{LR} \\ \sigma_{LT} \\ \sigma_{RT} \end{pmatrix} \quad [1-1]$$

Où :

E_i , est le module de Young dans la direction i ,

G_{ij} , est le module de cisaillement,

ν_{ij} , est le rapport de Poisson,

ε_{ij} , est un élément du tenseur des contraintes,

et σ_{ij} , est un élément du tenseur des déformations,

avec $i, j = L, T, R$.

◆ Viscoélasticité

Le bois n'a un comportement élastique que dans un domaine temporel ou de contrainte restreint. Au-delà, il présente un caractère viscoélastique. Lorsqu'une déformation donnée est appliquée à une pièce en bois, les contraintes induites à l'intérieur du matériau vont diminuer avec le temps (**relaxation**). De même, si l'on soumet un barreau à une contrainte constante, il va se déformer progressivement au cours du temps (**fluage**). Cette viscoélasticité augmente avec l'humidité et la température. Elle traduit également la viscosité du matériau, qui peut s'interpréter en terme de frottements internes. Ces frottements vont freiner les déplacements à l'échelle microscopique. Il en résulte un amortissement des vibrations, ou une atténuation des ondes qui se propagent dans le bois.

◆ Résistance mécanique

La large utilisation du bois en tant que matériau s'explique par le rapport de ses propriétés mécaniques à sa densité. La rigidité et la solidité en traction du sapin sont comparables à celles des alliages de titane (Bréchet 1998). Les défauts décelables à l'œil nu (nœuds, défauts de fil, fissures) sont les premiers responsables d'une baisse de la résistance mécanique.

Essence	σ_{uL}	σ_{uR}	σ_{uT}
Pin sylvestre	80 MPa	5MPa	5MPa
Wana kouali	65MPa	3MPa	7MPa

Tableau 2. Contraintes ultimes à la rupture en traction dans les trois directions (Pluvinage 1992).

De même que pour l'élasticité, l'anisotropie du bois joue un rôle dans la résistance mécanique (Tableau 2). La formule de Hankinson à deux dimensions (éq. [1-2]) permet de prédire la contrainte à la rupture en fonction de l'angle des fibres par rapport à la direction de la longueur du barreau, ou angle de grain (θ) (Bodig 1982, p.310). Par exemple, dans le plan LR on aura :

$$\sigma_{u\theta} = \frac{\sigma_{uL}\sigma_{uR}}{\sigma_{uL}\sin^2\theta + \sigma_{uR}\cos^2\theta} \quad [1-2]$$

où θ est l'angle de grain (orientation des fibres par rapport à la longueur du barreau),

σ_{uL} est la contrainte ultime parallèlement au grain,

σ_{uR} est la contrainte ultime perpendiculairement au grain dans la direction R,

$\sigma_{u\theta}$ est la contrainte ultime à la rupture pour un angle de grain donné θ .

La résistance mécanique du bois augmente avec la densité et diminue avec le taux d'humidité. L'une des méthodes très employée pour tester la résistance mécanique du bois est la flexion 4 points. Cette méthode de mesures permet de déterminer le module de rupture (MOR) du matériau. Le MOR est une évaluation de la contrainte ultime à la rupture en tension (Afnor 1987a). Cette évaluation se base sur l'hypothèse d'une distribution trapézoïdale des contraintes dans le barreau (Pluvinage 1992, p. 43), ce qui n'est pas rigoureusement juste pour du bois. Il existe des relations de correction tenant compte de cette distribution non linéaire des contraintes (Bodig 1982, p. 303-306). Ces relations empiriques permettent d'évaluer plus précisément la contrainte ultime à la rupture en tension (éq. [1-3]) en fonction du MOR :

$$\sigma_{uL} = C.MOR \quad [1-3]$$

Où C est une constante qui dépend de la forme et de la section du barreau.

En pratique, les échantillons doivent être taillés rigoureusement dans les plans de symétrie du bois et exempts de tout défaut. La rupture doit avoir lieu dans la zone en tension et le faciès de rupture doit correspondre à la traction des fibres (Figure 10).

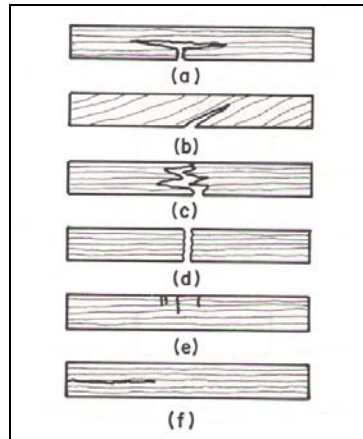


Figure 10. *Faciès de rupture du bois en flexion (d'après Bodig 1982). a, b, c et d sont des profils de rupture pour lesquels les fibres ont cédé en traction, e correspond à la rupture en compression, et f correspond à du cisaillement.*

◆ **Variation avec le taux d'humidité**

Le taux d'humidité du bois modifie ses propriétés élastiques. Schématiquement, plus le taux d'humidité est élevé, plus le module de Young est faible. Le module de Young est donc mesuré à une humidité donnée. Des relations de correction sont nécessaires pour pouvoir calculer le module de Young de l'échantillon à une humidité différente.

Le module de rupture varie également car l'eau joue le rôle de plastifiant. L'énergie emmagasinée par le matériau avant rupture sera donc plus importante. On peut également établir des relations de correction du module de rupture en fonction du taux d'humidité.

I.3.d.ii. Stabilité

◆ **Taux d'humidité du bois**

Les polymères constitutifs du bois présentent une affinité pour l'eau. De nombreux sites hydroxyle permettent aux molécules d'eau de venir se fixer à leur structure. Lorsque la quantité d'eau fixée s'accroît, le volume de la paroi cellulaire augmente. Il est généralement admis que l'eau ne pénètre pas dans les fractions cristallines de la cellulose et que les lignines sont susceptibles de fixer une quantité d'eau moins importante que la cellulose amorphe et que les hémicelluloses. Les propriétés du bois telles que la rigidité, la contrainte à la rupture, la densité, la viscoélasticité, les résistances aux diverses attaques biologiques vont varier en

fonction du taux d'humidité. Le taux d'humidité va donc jouer un rôle important. Il représente, pour une humidité relative donnée, la quantité d'eau que le bois peut fixer. On définit le taux d'humidité (X) du bois de la manière suivante (éq. [1-4]) :

$$X = 100 \times \frac{M_H - M_0}{M_0} \quad [1-4],$$

où X est le taux d'humidité du bois en %,

M_H la masse de l'échantillon,

M_0 la masse de l'échantillon anhydre.

◆ **Gonflement du bois**

L'augmentation de X va faire gonfler la structure du bois. Par conséquent, il est nécessaire de définir le gonflement volumique (G) du bois. Il correspond au pourcentage de variation volumique entre l'état humide et l'état anhydre. En l'absence de précision sur le taux d'humidité, G désigne le gonflement total, qui a lieu entre le volume saturé et le volume anhydre (éq. [1-5]).

$$G = 100 \times \frac{V_s - V_0}{V_0} \quad [1-5],$$

où G est le gonflement volumique du bois en %,

V_s le volume de l'échantillon saturé en eau,

V_0 le volume de l'échantillon anhydre.

◆ **L'eau dans le bois et le point de saturation des fibres**

Afin de préciser l'état de l'eau dans le bois, effectuons le raisonnement idéal suivant : partons de l'état anhydre et augmentons le taux d'humidité d'un morceau de bois. Les molécules d'eau vont d'abord se lier aux sites libres des polymères et faire gonfler la structure. Une fois que tous les sites sont occupés, l'eau supplémentaire formera de l'eau libre qui remplira les lumens des cellules : le bois ne gonfle pratiquement plus. On peut définir le point de saturation des fibres (PSF) comme le taux d'humidité auquel tous les sites sont occupés par des molécules d'eau et pour lequel il n'y a pas d'eau libre. Pour des taux d'humidité inférieurs au PSF, l'eau qui subsiste dans le bois est de l'eau liée. Au-dessus du PSF, l'eau se présente sous deux états : eau liée et eau libre. Au-dessous du PSF, le bois présente une hystérésis d'adsorption de l'eau (Figure 11).

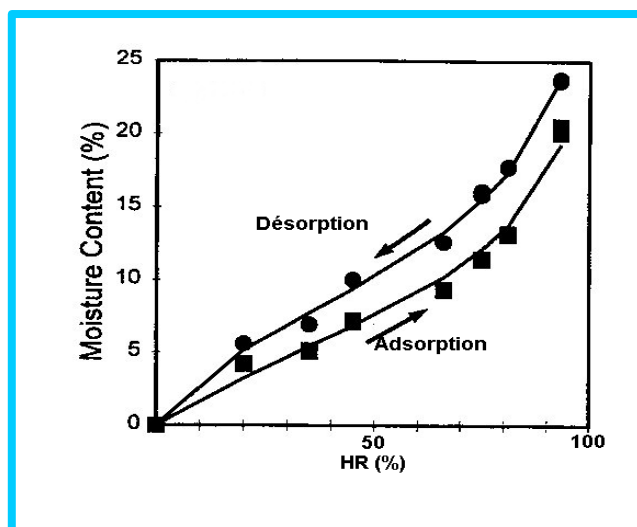


Figure 11. Hystérésis d'adsorption de l'eau dans le bois. Taux d'humidité du bois en ordonnée et humidité relative de l'atmosphère en abscisse (d'après Boustingorry 2002).

◆ Masse volumique

Nous venons de montrer voir qu'une variation de la teneur en eau modifie le volume et la masse du bois. Il est alors nécessaire de prendre des précautions pour définir la masse volumique. Définissons la masse volumique apparente (éq. [1-6]) :

$$\rho_x = \frac{M_x}{V_x} \quad [1-6]$$

où M_x et V_x sont la masse et le volume à l'humidité X .

Dans la suite, nous utiliserons souvent la masse volumique anhydre ($X = 0\%$).

1.3.d.iii. Durabilité

En cours d'utilisation, le bois peut être dégradé par différents agents biologiques tels que les champignons ou les insectes. L'action des insectes est en général mécanique. Dans ce travail, nous limiterons le terme de durabilité à la résistance du bois à l'attaque fongique.

◆ Attaques par les champignons

Lorsque le bois est maintenu à un taux d'humidité supérieur à 19% et à une température comprise entre 10 et 30°C, il est susceptible de pourrir, c'est-à-dire d'être dégradé par les champignons. Nous présentons brièvement quatre catégories d'agents de pourriture du bois.

Les agents du bleuissement sont des champignons qui se développent dans l'aubier, aussi bien sur les résineux que sur les feuillus. Ils se nourrissent de résidus cellulaires simples (sucre, amidon, pectines, restes de sève) et n'attaquent pas la matière ligno-cellulosique. Les propriétés mécaniques du bois ne sont pas altérées par ces champignons, mais la valeur commerciale du bois est fortement diminuée.

Les autres catégories de champignons décomposent la paroi cellulaire. Les agents de **pourriture cubique (ou brune)** détruisent en priorité les polysaccharides. Les couches S1 et S2 des parois cellulaires sont attaquées rapidement, laissant un résidu brun de lignine. Le bois ainsi dégradé subit un retrait important et se fissure à angles droits. Dans nos régions, la pourriture cubique attaque principalement les résineux.

La **pourriture blanche** dégrade à la fois la lignine et les polysaccharides. Elle s'attaque principalement aux feuillus. Le résidu est blanc et mou.

La **pourriture molle** dégrade les constituants de la paroi cellulaire. Elle s'attaque à la fois aux feuillus et aux résineux.

◆ **Durabilité naturelle du bois**

La durabilité naturelle du bois varie fortement en fonction des essences considérées, mais également au sein d'un même arbre : le cœur est plus durable que l'aubier, le bois prélevé à la base de l'arbre est plus durable que le bois situé à la cime. Parmi les essences naturellement durables, on peut citer le châtaigner et le cèdre rouge.

Il semble que le facteur le plus important pour la durabilité naturelle du bois soit la nature et la quantité des extractibles (Weiland 2000). Les polyphénols sont présents essentiellement sous forme de stilbènes et de flavonoïdes. Les stilbènes extraits du bois sont toxiques pour les bactéries, les champignons et les insectes. Les tropolones (composés cycliques à 7 carbones) sont les composés les plus toxiques que l'on peut extraire du bois. Les tanins jouent également un rôle mais leur action reste limitée en raison d'une faible toxicité et d'une forte solubilité dans l'eau.

I.3.e. Conclusion

Le bois est avantageusement utilisé par rapport à d'autres matériaux car il présente une résistance mécanique rapportée à sa densité élevée. Toutefois, son hygroscopie, son instabilité dimensionnelle et sa dégradabilité sont des inconvénients pour son utilisation.

De ce fait, différents types de traitements ont été développés dans le but de stabiliser et de protéger le bois. Dans le paragraphe qui suit, nous examinerons différents traitements de stabilisation et de préservation existants pour le bois matériau. Nous détaillerons en particulier les traitements thermiques et leur impact sur le matériau.

I.4. Les traitements du bois massif

Pour une utilisation prolongée et un fonctionnement optimal, le bois requiert des traitements destinés à limiter son gonflement (stabilisation) et à améliorer sa durabilité face aux agents biologiques (préservation). On assiste actuellement à un intérêt croissant pour les nouvelles méthodes de traitement du bois, comme l'attestent les récents congrès à ce sujet (Van Acker 2003 ; Millitz 2005). Dans un premier temps, nous présenterons différents types de traitements du bois massif. Sans être exhaustif, nous distinguerons deux grandes catégories de traitements : les traitements par imprégnation de produits chimiques et les traitements thermiques. Dans un deuxième temps, nous détaillerons le procédé de réification du bois. Le troisième point concernera l'impact du traitement thermique sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau.

I.4.a. Présentation des différents types de traitements du bois

I.4.a.i. Les traitements chimiques

Les produits chimiques employés sont destinés à préserver le bois et à le stabiliser. (Kollmann 1984). Les traitements par imprégnation de produits chimiques sont caractérisés par :

- la **rétenion**, qui correspond à une mesure de la quantité de produit retenue par le bois, et qui est généralement représentée par un gain de masse en %,

- la **pénétration**, qui correspond à la profondeur à laquelle entre le produit à l'intérieur du bois.

Les méthodes d'imprégnation les plus efficaces et les plus répandues font appel à des autoclaves généralement cylindriques, dans lesquels des successions de vide et de pression sont effectuées dans le but de faire pénétrer le produit dans le bois.

◆ **Traitements chimiques de préservation**

Il existe trois grandes classes de produits de préservation : les huiles, les produits chimiques solubles dans l'eau et les produits chimiques solubles dans des solvants organiques volatils. Les produits de préservation les plus employés sont la créosote, le pentachlorophénol, et le CCA (chrome, cuivre, arsenic). Ces produits sont choisis pour leur forte toxicité envers les agents biologiques. La créosote contient de nombreux constituants, dont le groupe le plus important est celui des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Elle a été largement employée pour traiter les traverses de chemin de fer. Le pentachlorophénol peut être utilisé en émulsion huileuse ou en solution dans un solvant organique. Les CCA sont des sels solubles dans l'eau. Ces deux derniers produits sont employés notamment pour le traitement de poteaux de bois en utilisation extérieure. Pour des utilisations dans le cadre privé, ces produits sont actuellement interdits.

La toxicité des produits d'imprégnation ne pose pas de problèmes environnementaux en cours d'utilisation du matériau. Toutefois, un premier problème se pose juste après le traitement. En effet, lorsque les produits ne sont pas encore fixés, le délavage par la pluie peut induire de sévères pollutions des sols sur les sites de traitement. Un deuxième problème se pose en fin d'utilisation. Les bois traités avec le CCA et la créosote sont classés en déchets dangereux. Les bois imprégnés à la créosote ou au pentachlorophénol ne peuvent être brûlés car ils rejettent respectivement des HAP et des chlorophénols toxiques. Il en va de même pour les bois traités au CCA. Il a été montré que de fortes concentrations en arsenic ($23,4 \text{ g.kg}^{-1}$) se retrouvent dans les cendres volatiles. Les cendres du foyer peuvent contenir jusqu'à 100 g.kg^{-1} de cuivre et de chrome et jusqu'à $0,4 \text{ g.kg}^{-1}$ d'arsenic (Deroubaix 1996).

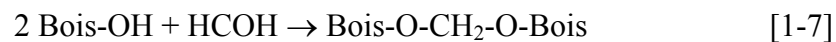
Actuellement, les arséniates sont remplacés par des borates. Ces composés sont moins nocifs pour l'environnement. Ils présentent des toxicités faibles pour les mammifères et confèrent

néanmoins une bonne protection au bois. Ils sont sans odeur et sans couleur. Les borates sont toutefois très facilement délavés, ce qui limite leur utilisation à des applications en intérieur.

◆ **Traitements chimiques de stabilisation**

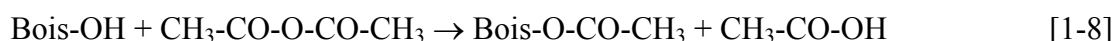
Il existe un grand nombre de traitements chimiques destinés à la stabilisation du bois. On peut citer les produits et les traitements suivants :

Le traitement au **formaldéhyde** (ou hydroxyméthylation) induit un pontage chimique entre les chaînes de cellulose. Le but est d'obtenir une réticulation du matériau. Ce pontage minimise la séparation des chaînes cellulosiques lors de la pénétration des molécules d'eau dans le bois (Grill 1988). Ce traitement consiste à introduire du formol dans la paroi cellulaire. Cette molécule de petite taille peut s'insérer entre les composants et joindre deux sites hydroxyle voisins selon la réaction suivante (éq. [1-7]) :



On a à la fois diminution des sites hydroxyle disponibles pour l'adsorption de molécules d'eau et pontage moléculaire. Ceci explique l'efficacité du traitement pour limiter l'accès des molécules d'eau aux sites de fixation malgré une augmentation de poids très faible. L'inconvénient de ce traitement est la toxicité élevée du formaldéhyde, qui rend le travail de stabilisation du bois dangereux.

L'**acétylation** permet d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois par réaction chimique avec les groupes hydroxyle des constituants du bois. Les sites hydroxyle libres sont remplacés par des groupements acétyle (éq. [1-8]). Ces groupements sont plus gros que les groupements hydroxyle, d'où une augmentation de masse importante : jusqu'à 18% pour les feuillus et 25% pour les résineux. L'efficacité de l'acétylation est importante puisqu'elle peut atteindre des stabilisations allant jusqu'à 70%. (Kollmann 1984, Gril 1988).



Obataya et al. (Obataya 2002a) notent que l'efficacité de l'acétylation reste limitée à haute humidité relative, car il est difficile de remplacer tous les sites d'adsorption actifs avec des

groupements acétyle. De plus, les groupements acétyle introduits n'occupent pas complètement l'espace intermoléculaire. Ces auteurs suggèrent l'utilisation d'un mélange d'anhydride acétique et de pentaacétate de glucose dans le rapport de masse de 80/20 pour améliorer le traitement et la stabilité dimensionnelle à humidité relative élevée.

La **furfurylation** consiste à utiliser l'alcool furfurylique. A partir de sous-produits de l'agriculture contenant beaucoup de pentosanes, il est possible de produire du furfural. Le furfural peut à son tour être transformé en alcool furfurylique. Ces molécules sont suffisamment petites et polaires pour pénétrer dans la paroi cellulaire où elles peuvent être polymérisées par élévation de température. Le composite bois - polymère obtenu présente une stabilité dimensionnelle élevée et une bonne résistance aux acides et aux bases. Baysal et al. (Baysal 2004) ont associé la furfurylation et le traitement au bore pour obtenir à la fois une meilleure stabilité et une meilleure préservation.

Il existe également des traitements par **imprégnation de solutions salines**. Le retrait est diminué par deux mécanismes différents. Premièrement, il y a une diminution de la pression partielle en eau dans les cellules, liée à la présence de sels qui modifient l'équilibre de vapeur d'eau. Deuxièmement, il y a stabilisation de la paroi cellulaire. Le même principe de traitement a été envisagé avec des sucres. Mais il a été abandonné car il favorisait la prolifération d'organismes qui se nourrissent de sucres.

Le traitement par **imprégnation de polyéthylène glycol (PEG)** peut s'appliquer au bois vert. Le PEG est susceptible de remplacer toute l'eau et de maintenir la paroi cellulaire à l'état "gonflé". Des **imprégnations de résines ou de cires** peuvent également être employées. Les résines hydrophobes vont simplement remplir les porosités du bois.

Ohmae et al. (Ohmae 2002) suggèrent de classer les différents traitements de stabilisation en trois catégories, en fonction de leur action sur la structure de la cellule :

- par modification chimique et/ou imprégnation de la paroi cellulaire (acétylation, formalisation, traitements thermiques)
- par imprégnation de la paroi et revêtement de la surface des lumens (imprégnation au PEG)
- ou par remplissage des lumens avec paroi cellulaire non modifiée (composites bois-plastiques)

Ces auteurs montrent que suivant la catégorie de traitements, le gonflement total du bois et l'anisotropie du gonflement sont différents.

1.4.a.ii. Les traitements thermiques

D'autres types de traitements ont été développés en vue de stabiliser et de préserver le bois. Il existe une grande diversité de traitements thermiques dont les procédés se divisent en deux catégories : les bains d'huile et les traitements sous atmosphère gazeuse.

◆ **Les traitements en bain d'huile**

Le procédé de l'oléothermie® a été développé par le CIRAD. Il s'effectue en deux étapes. La première consiste à immerger la pièce de bois dans un bain d'huile à une température comprise entre 160 et 200°C. En présence de cet apport de chaleur, la température interne du matériau augmente au-delà de 100°C. L'eau contenue dans les cellules s'évapore en générant une surpression à l'intérieur du bois. La vapeur ainsi créée est évacuée principalement dans l'axe des fibres. Dans une deuxième étape, le bois est trempé dans un bain d'huile froid (température inférieure à la température d'évaporation de l'eau). Le refroidissement du bois induit la condensation de l'eau, ce qui génère une dépression à l'intérieur du matériau. Cette dépression induit à son tour la pénétration de l'huile du bain froid dans les pores du bois. Ce procédé présente l'avantage d'un équipement très réduit et d'une utilisation très simple, tout en valorisant certaines huiles végétales qui permettent d'améliorer la durabilité du matériau (Grenier 2003).

Le procédé allemand de Menz Holz utilise un autoclave pour chauffer le bois par l'intermédiaire d'huile végétale (lin, colza, tournesol). La charge à traiter est placée dans un cylindre qui se remplit d'huile chauffée à la température de traitement. La pression peut être augmentée si l'on souhaite imprégner le bois plus profondément. Une fois la durée de traitement écoulée, l'huile est repompée dans un réservoir de stockage. La température de traitement varie de 180 à 220°C en fonction des applications. Ce procédé semble plus particulièrement destiné aux bois qui s'imprègnent difficilement, et aux fortes sections (Chanrion 2002).

◆ **Traitements thermiques en atmosphère gazeuse**

Le procédé hollandais Plato® a été mis au point par la société SHELL (Plato 2002). Il se présente comme un traitement « hydrothermique » en quatre étapes. La première étape est appelée « hydrothermolyse ». Elle consiste à imprégner le bois avec une solution tampon (pH de 3,5 à 8) à haute température (150°C). Cette étape est supposée rendre la lignine plus réactive à l'alkylation (greffage de chaînes d'alcane). De manière concomitante, il y a production d'aldéhydes par hydrolyse des hémicelluloses, sans que la cellulose soit affectée. Il s'ensuit une étape de séchage effectuée suivant les méthodes classiques de l'industrie du bois. Puis, un traitement thermique sans vapeur d'eau est effectué entre 150 et 200°C. Cette étape est censée produire des réactions de condensation des aldéhydes sur les lignines, et des réactions de réticulation des lignines. Il en résulte un durcissement de la matière. La dernière étape consiste à conditionner le bois à l'humidité souhaitée.

Le procédé VTT a été mis au point en Finlande (Finish Thermowood® Association 2003). Il s'agit d'un traitement thermique à une température supérieure à 180°C, sous vapeur d'eau. Le rôle de l'eau dans l'atmosphère du four est de garantir de bons transferts thermiques et de réduire au maximum l'écart de température entre le four et la charge. Le procédé VTT se décrit en trois phases. La première est une augmentation de température rapide jusqu'à 100°C, puis lente jusqu'à 130°C. Elle permet un séchage à haute température qui rend le matériau quasiment anhydre. La deuxième phase correspond au traitement thermique, qui a lieu entre 185 et 215°C pour une durée de 2 ou 3 heures. Les paramètres sont réajustés en fonction des propriétés finales requises par l'application. La troisième phase est le refroidissement, qui fait appel à une pulvérisation d'eau froide. Le bois traité par ce procédé est appelé Thermowood®. Il est produit en deux qualités : le S (pour stabilité) et le D (pour durabilité).

Mentionnons également le bois Perdure®, résultant du traitement développé par la société BCI. Le traitement BCI consiste à chauffer le bois sous air à l'aide de brûleurs au gaz naturel. Les produits gazeux émis par le bois sont réutilisés pour contrôler l'atmosphère gazeuse du four et économiser l'énergie à fournir pour chauffer la charge.

I.4.b. Le traitement thermique de réification du bois

La réification est un traitement thermique sous atmosphère gazeuse. En nous basant sur une étude bibliographique, nous allons détailler les particularités de ce procédé et décrire le four

pilote de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. La majorité de nos échantillons destinés à la caractérisation des propriétés finales du bois ont été traités dans ce four. Ensuite, nous présenterons l'impact du traitement sur les caractéristiques et les propriétés du matériau.

I.4.b.i. Description du procédé

La réтификаction se présente comme une pyrolyse ménagée du bois, applicable aussi bien au matériau massif qu'au matériau fragmenté. Ce traitement consiste donc à chauffer et à refroidir une charge de bois sous atmosphère non oxydante (azote).

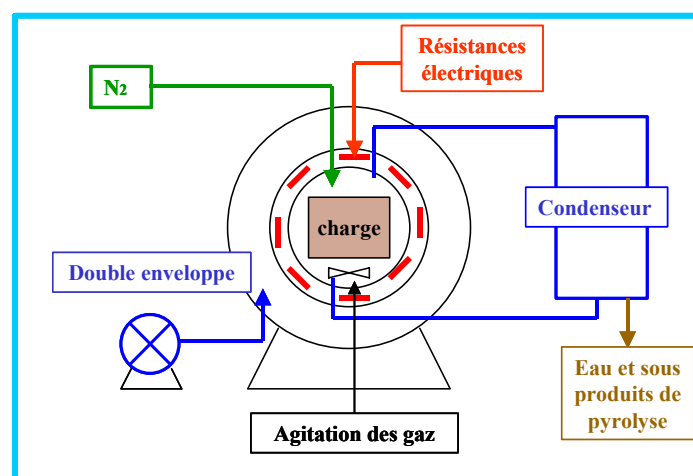


Figure 12. Schéma de principe du four pilote Rey de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Le four pilote (Figure 12) est un four cylindrique horizontal dans lequel la charge est bridée. La charge typique est constituée par 16 planches de dimensions 25*85*850 mm. Le chauffage est assuré par des résistances électriques. L'homogénéisation en température se fait à l'aide d'une turbine qui agit les gaz dans le sens de la longueur des planches. Il en résulte un transfert de chaleur à la fois par rayonnement et par convection. 9 thermocouples permettent de suivre la température à l'intérieur des planches de la charge, et 1 thermocouple est destiné au suivi de la température du four.

L'azote est introduit dans le réacteur dès que la température est suffisamment importante (160°C). Au cours du traitement, des gaz condensables et incondensables sont émis par le bois et passent à travers un condenseur. Cela permet de récupérer les jus de pyrolyse (eau et gaz

condensables émis par le bois). Ce condenseur contribue au refroidissement du four. Un deuxième système de refroidissement se fait par ventilation d'air dans la double enveloppe.

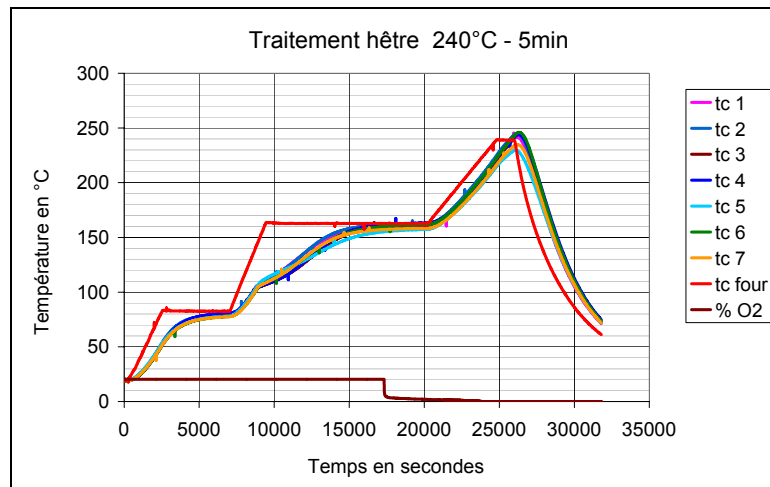


Figure 13. Profils typiques de température de traitement et teneur en oxygène.

En adaptant les méthodes de caractérisation des fours de métallurgie, Duchez a pu modéliser et caractériser les fours de réтификаtion : pilote et prototype industriel (Duchez 2001). En prenant en compte tous les éléments clefs du four : la charge, le système de chauffe (rayonnement et convection), et les systèmes de refroidissement (condenseur et double enveloppe), il est possible d'évaluer le temps de réponse du four. Cette grandeur, qui caractérise la performance du four, est appelée "temps caractéristique". Plus le temps caractéristique est élevé, plus le four réagit lentement à une commande sur la température.

Cette modélisation, proposée par Duchez, permet de calculer le temps mis par le bois au cœur de la planche pour atteindre une température donnée, en fonction de la consigne imposée au four. Elle tient compte du transfert de chaleur dans la masse du bois.

Cette modélisation permet une optimisation de la conduite du traitement, notamment en ce qui concerne la vitesse de montée en température. Elle est transposable aux fours industriels, car ils ont les mêmes éléments de chauffe et de refroidissement que le four pilote, avec des temps caractéristiques différents.

Parmi les paramètres qui vont influencer sur la conduite de la réтификаtion, il faut distinguer ceux qui proviennent de la charge : essence, épaisseur des planches, humidité de départ, et ceux qui sont liés au procédé : rampes de montée en température et de refroidissement, température et

durée du palier de réтификаction, écart entre la consigne et la température à l'intérieur des planches, nature de l'atmosphère gazeuse.

Parmi les paramètres relatifs au procédé, Duchez s'est intéressé aux vitesses et aux profils de température. Sur l'ensemble du cycle de traitement, on distingue trois étapes de montée en température (Figure 13) : séchage, relaxation, traitement, et une étape de refroidissement. Il ressort également de son étude que la température a plus d'influence que la durée de réтификаction.

Weiland s'est intéressé à l'effet de la vitesse de refroidissement et à l'atmosphère gazeuse (Weiland 2000). Il met en évidence qu'un traitement sous azote est plus bénéfique pour le matériau qu'un traitement sous air. La présence d'oxygène dans le réacteur induit des réactions d'oxydation. Ces réactions sont exothermiques et peuvent rendre la conduite du traitement difficile, même à basse température. Un refroidissement rapide et sans oxygène est également un point clef pour la conservation de la résistance mécanique du matériau.

I.4.b.ii. Impact du traitement sur le matériau

Les données bibliographiques sont dispersées car elles concernent des essences, des températures et des durées de traitement différentes. Les conclusions peuvent alors être sensiblement différentes suivant les auteurs. Toutefois, il existe des caractéristiques communes que nous détaillons ici.

◆ **Modification des propriétés « d'usage »**

L'intérêt du traitement est de modifier les propriétés macroscopiques ou « d'usage » du matériau. Le bois est traité dans sa masse et il est donc possible de réusiner des pièces sans perte du bénéfice apporté par le traitement. La réтификаction s'accompagne d'une perte de masse de l'échantillon couplée à un retrait volumique anisotrope de la structure. L'une des caractéristiques commerciales les plus importantes est l'assombrissement du matériau avec l'augmentation de la durée et de la température de traitement. La couleur et la perte de masse sont de ce fait envisagées comme les moyens les plus simples pour le contrôle du traitement.

La réтификаction induit une diminution du gonflement volumique total qui peut aller de 30 à 50 % par rapport au bois naturel (Chanrion 2002). Au niveau de la résistance aux attaques

fongiques des essences peu durables, les effets du traitement thermique sont spectaculaires. Par exemple, le peuplier et le pin maritime sont faiblement durables. Après réтификаction, ils passent respectivement dans les classes très durable et durable. Une meilleure résistance aux attaques des insectes xylophages est également conférée au matériau. La réтификаction n'a pas d'effet sur l'attaque des termites.

Parallèlement à l'augmentation de stabilité et de durabilité, on observe une diminution de la résistance mécanique en flexion. Il y a donc un compromis à trouver pour atteindre une bonne stabilisation et une bonne durabilité tout en conservant une résistance mécanique suffisamment élevée (Mouras 2002 ; Kamdem 2002). En raison de ces modifications, la réтификаction a été envisagée, dès les débuts de son développement, comme un bon moyen de valoriser des essences européennes peu durables et de contribuer ainsi à la préservation des ressources en bois tropicaux.

◆ **Modifications chimiques**

Le traitement thermique du bois à basse température induit une dégradation des hémicelluloses du bois. La dégradation du xylane à basse température (de 160 à 230°C) se traduit par l'émission de furfural, d'eau, et de dioxyde de carbone (Shimizu 1971a ; Shimizu 1971b). Divers auteurs ont constaté la diminution du taux d'hémicelluloses par traitement thermique : sur du hêtre et sur du pin maritime (Avat 1993 ; Repellin 2005). L'étude par RMN du peuplier, de l'épicéa et du pin maritime fait ressortir que l'on a une dégradation des xylanes (Joseleau 2000). Comme les hémicelluloses sont les constituants les plus hydrophiles du bois, la diminution de leur taux est souvent considérée comme la cause principale de la réduction de l'hygroscopicité du bois traité thermiquement.

Le traitement thermique a également un effet non négligeable sur les lignines. Grâce à une étude par spectrométrie infrarouge, Weiland a mis en évidence la réticulation des lignines chez le pin maritime (Weiland 2000). La spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse permet l'identification des groupes fonctionnels dans un matériau solide. A chaque pic est attribué un type de liaison présent dans les molécules constituantes du bois. Les spectres des bois naturels et rétifés sont très proches, ce qui montre que leur structure chimique est également très proche. Pour le pin maritime, on constate une diminution des doubles liaisons C=O présentes dans la lignine et une augmentation des liaisons de type C-O-C avec l'augmentation de la température (jusqu'à 240°C). Ce résultat tend à confirmer l'hypothèse d'une réticulation du

bois. La formation des ponts éther (C-O-C) entre différents composés du bois s'effectue par ouverture des liaisons carbonyle (C=O). La dégradation thermique de la lignine s'accompagne de l'émission de méthanol associée à la perte de groupements méthoxyle.

Une étude de l'indice de cristallinité de la cellulose a été réalisée par Weiland (Weiland 2000). Il est mis en évidence que le traitement n'induit pas de modification détectable de la cristallinité de la cellulose. Ce résultat repose sur la mesure de l'indice de cristallinité (CrI). Cet indice est calculé à partir du maximum d'intensité de la raie du plan 002 ($2\theta = 22,6^\circ$) et du signal de la cellulose amorphe ($2\theta = 18^\circ$). Il ressort de l'étude que l'humidité influence le CrI du bois, mais que le traitement thermique sous azote n'a pas d'influence globale sur le CrI. La faible augmentation mesurée est inférieure à l'incertitude de la mesure. Ces résultats sont en concordance avec ceux de Avat qui conclut que la cristallinité de la cellulose est « peu modifiée par le traitement thermique » (Avat 1993).

Toutefois, Bhuiyan et al. (Bhuiyan 2001) ont réalisé une étude sur l'effet d'un traitement thermique à 200°C sur la cristallinité de la cellulose du bois. Ces auteurs trouvent que la cristallinité et la largeur des cristallites augmentent au cours de la première heure de traitement, puis se stabilisent. Donc, pour des traitements thermiques à basse température (inférieure à 200°C), une modification non négligeable de la cristallinité de la cellulose peut avoir lieu.

Kubojima et al. (Kubojima 1998) ont également rapporté que la largeur des cristallites et l'indice de cristallinité augmentent dans les premiers moments d'une exposition entre 160 et 200°C , puis diminuent au cours du temps. Nakao et al. (Nakao 1985) ont montré que la croissance des cristallites par traitement thermique a lieu de manière latérale et non longitudinale, ce qui conduit à penser que les régions amorphes cristallisables entourent les cristallites de manière latérale et non longitudinale.

◆ **Modifications physiques et structurales**

Au cours du traitement thermique, les constituants amorphes (en particulier la lignine) passent au-delà de leur température de transition vitreuse. Il en résulte un ramollissement de certaines parties du matériau, en particulier au niveau de la lamelle mitoyenne. Or, le mode de croissance de l'arbre peut induire de fortes contraintes mécaniques internes. Au-dessus de la

température de transition vitreuse, ces contraintes internes peuvent ainsi générer de sérieuses déformations du matériau. Il est donc nécessaire de brider les planches. Cela permet la relaxation des contraintes internes et évite une déformation trop importante du matériau.

Ce phénomène affecte les propriétés mécaniques du bois. Böhnke a montré par caractérisation ultrasonore que le traitement thermique a tendance à réduire l'anisotropie élastique des feuillus et à augmenter celle des résineux (Böhnke 1993). Les essais réalisés par cet auteur en vibrations forcées sont trop dispersés pour observer une variation significative du module de Young longitudinal. En revanche, une diminution des phénomènes viscoélastiques du matériau est observable. Le bois traité thermiquement présente un comportement qui se rapproche de celui des matériaux fragiles (domaine plastique très réduit). La résistance à la rupture du matériau peut être fortement abaissée. Duchez (Duchez 2001) note un abaissement de 10 à 30% du MOR, en fonction du traitement et de l'essence considérée.

Par observation au MEB, il apparaît que la structure du bois est conservée et qu'il n'y a pas de différence visible entre le bois traité et le bois naturel (Avat 1993). Une étude au MET réalisée au CERMAV (Joseleau 2000) sur des coupes transversales de peuplier, de pin et d'épicéa révèle toutefois des modifications de la structure. Sur le peuplier, il observe la présence de ruptures au niveau de l'interface entre S1 et S2, et la présence de délaminations entre les différentes couches des parois cellulaires du bois de tension. Sur le pin, des ondulations de la paroi cellulaire sont visibles au niveau de la LM. Pour l'épicéa, des altérations localisées sont induites au niveau de la LM et de S1. Au niveau de l'ultrastructure, sur ces trois essences, on note un relâchement entre les microfibrilles de cellulose (Joseleau 2000).

1.5. Le contexte du développement industriel de la réтификаction

1.5.a. La technique de réтификаction

1.5.a.i. *Les fours industriels*

◆ L'évolution et les caractéristiques des fours

Le traitement thermique de réтификаction a connu un développement industriel constant depuis le dépôt du brevet par Armines en 1986 (Armines 1986). La capacité des fours de traitement a été croissante (Figure 14) : four pilote (0,3 m³), four prototype (2 m³), et fours industriels (6 à 8 m³). Le bois traité par ce biais est commercialisé sous la marque “Le bois Rétififié®”.

Duchez (Duchez 2001) a fortement contribué à la mise au point des fours industriels et des modalités de conduite du traitement. Les fours industriels reposent sur les mêmes éléments que le four pilote (résistances chauffantes, agitation des gaz, condenseur et double enveloppe), mais avec des caractéristiques et des géométries différentes. L'agitation des gaz se fait verticalement et par flux alternés. La modélisation des fours industriels a permis de mettre en évidence que l'homogénéité de température sera d'autant meilleure que la vitesse de montée en température sera plus faible et que les vitesses d'agitation des gaz et d'alternance des flux seront plus élevées. Quant au refroidissement, il sera d'autant meilleur que l'efficacité de la double enveloppe sera grande.



Figure 14. Les différentes étapes du développement des fours industriels.

◆ Les traitements en four industriel

En ce qui concerne la charge de bois, l'étude a révélé que les couches inférieures et supérieures d'une pile (colonne) sont plus chaudes que les couches intermédiaires. Sur un lit de planche (ligne), l'homogénéisation des températures est obtenue par alternance des flux de

balayage. Malgré cela, on a tout de même une perte de masse plus faible au centre du lit, associée à une température moins élevée. Le lattage en bout de planche joue un rôle important car il permet d'éviter la création de chemins préférentiels pour les gaz (Duchez 2001, p.113). La qualité et la découpe du bois de départ sont également importantes. Les planches prises sur quartier sont de meilleure qualité pour le traitement que les planches coupées sur dosse. De manière à réduire les hétérogénéités de la charge, on se limite à une essence et à une épaisseur par traitement, en adaptant chaque fois les rampes de montée en température et les durées d'exposition.

En ce qui concerne la durée totale du traitement, les programmations industrielles de températures ont été choisies de manière à minimiser la durée du palier de réification (5 minutes). Ce choix a été fait à l'origine pour un fonctionnement permettant de faire le maximum de traitements dans un temps imparti. Cela implique des choix de températures « élevées » pour atteindre des niveaux de stabilisation et de durabilité suffisants.

◆ **La répartition géographique des plates-formes de réification en France**

Le développement des plates-formes a été élaboré suivant deux critères. Le premier concerne la taille des fours. Ils gardent une capacité limitée de 6 à 8 m³, afin de conférer une bonne homogénéité de température. Le deuxième critère concerne la situation géographique des plates-formes : elles sont situées au voisinage des ressources en bois les plus importantes. C'est ainsi que les fours de réification sont répartis dans les lieux suivants :

- 1 four à Rodez dans l'Aveyron (société Rétimac)
- 1 four à Souston dans les Landes (société HTT)
- 1 four à La Rochelle en Charente-Maritime (société NOW-Rétitech)
- 1 four à Roche-la-Molière dans la Loire (société Retibois)
- 1 four à Epinal dans les Vosges (société Royal)
- 1 four en construction à Mandelieu dans les Alpes-Maritimes (société NOW).

1.5.a.ii. Les bilans écologique et énergétique

N'employant pas de traitement à base de produits chimiques nocifs, la réification se propose comme une alternative plus « écologique ». Il convient donc d'examiner attentivement l'impact que pourrait avoir le traitement sur l'environnement. Un programme de recherche a été proposé par l'ADEME en 1999 (ADEME 2002). Toutes les caractéristiques de l'impact

sur l'environnement ont été évaluées : les « effluents liquides », les effluents gazeux, les produits dégagés par le bois rétifé, ainsi qu'un bilan énergétique global du procédé.

Le traitement thermique induit des rejets liquides (jus pyroligneux) dont la composition varie suivant les essences. Le rapport conclut à la bonne biodégradabilité des effluents de pin maritime, mais pas à ceux du peuplier. Par ailleurs, les effluents sont toujours très acides (pH entre 2 et 3) et nécessitent donc une neutralisation. Les effluents gazeux non condensables ne contiennent pas de composés aromatiques polycycliques.

Il n'a été décelé aucun composé aromatique polycyclique dans le bois rétifé, ni en surface, ni dans sa masse. Des composés organiques volatils (COV) émis par le bois ont été identifiés, comme l'acide acétique, l'hexanal et l'acétaldéhyde, qui sont des produits également émis par le bois naturel, en quantité moindre.

Un bilan de la consommation énergétique du bois rétifé a été effectué. La consommation énergétique nécessaire pour fabriquer le bois rétifé se situe entre celle du bois massif naturel et celle des matériaux en bois reconstitué. Le sciage et le séchage du pin maritime demandent 1,5 MJ/kg et la rétiféation 2,3 MJ/kg, ce qui donne une consommation énergétique spécifique de 3,8 MJ/kg pour le pin maritime rétifé. A titre de positionnement, un panneau de particules requiert une consommation énergétique spécifique de 4 MJ/kg, et un panneau de contreplaqué de 7 MJ/kg. Pour du PVC extrudé, cette valeur se situe à 41 MJ/kg. Le rapport conclut que la rétiféation est un procédé peu consommateur d'énergie.

1.5.b. Les atouts et les freins au développement du bois traité thermiquement

1.5.b.i. Les atouts

La rétiféation améliore nettement la durabilité du bois et sa stabilité. Elle se présente donc comme un moyen de valorisation d'essences européennes instables et peu durables telles que le peuplier. L'assombrissement du matériau dans la masse pourrait permettre de valoriser des bois dont la couleur a été altérée (bleuissement chez le pin maritime et décoloration chez les feuillus). Les essences des forêts tempérées ainsi valorisées pourraient se substituer à certains

bois précieux. Ceci permettrait de favoriser la gestion durable des forêts tropicales et des ressources en bois exotiques.

Par ailleurs, la réglementation européenne interdit l'usage des bois imprégnés au CCA depuis juin 2004. Cela crée une opportunité de développement pour les bois traités thermiquement destinés à des applications en extérieur. L'un des emplois les plus recommandés est celui du bardage, dont le marché français est estimé à 35 000 m³/an (Chanrion 2002). L'utilisation pour les terrasses et autres parements extérieurs (« decking ») est également préconisée.

L'implantation des fours de réification, proche des grandes régions forestières, est également un atout car elle permet des coûts de transport réduits.

1.5.b.ii. Les freins

◆ **Un matériau nouveau**

Les procédés de traitement thermique présentent un avantage flagrant en matière de préservation du bois. En dépit de cela, l'industrialisation de la réification connaît un développement réel mais difficile. Cela peut s'expliquer par le fait que le bois traité thermiquement est un produit nouveau, possédant des propriétés sensiblement différentes du bois naturel. L'emploi de bois traité thermiquement pour une application donnée doit tenir compte de ces différences, notamment du changement de comportement mécanique. Le bois réifié se rapproche d'un matériau élastique pur, avec une résistance mécanique abaissée. La façon de le travailler est donc différente. Les praticiens des métiers du bois manquent de recul sur sa mise en œuvre, et en particulier pour tout ce qui concerne les assemblages, clouages, vissages et revêtements.

◆ **Un traitement à optimiser**

La conduite du procédé reste délicate. Il faut prendre garde aux départs exothermiques qui peuvent avoir lieu. Il faut s'assurer de rester en atmosphère neutre surtout dans la phase où la température est élevée. Il faut veiller à la bonne homogénéité des températures. Les vitesses de montée en température doivent être adaptées à l'essence et à l'épaisseur du matériau.

Plus le procédé sera précis et contrôlé, plus les possibilités d'amélioration des propriétés finales du matériau seront grandes. Le bon contrôle des paramètres permettra de se placer dans des conditions qui confèrent une bonne stabilité, une bonne durabilité, tout en

minimisant l'impact du traitement sur la résistance mécanique. Il est envisageable de trouver le meilleur compromis pour une application donnée.

La qualité finale va dépendre fortement de la qualité initiale des bois. Un choix méticuleux des lots de bois à traiter, et la mise en place de procédures de traçabilité du matériau sont nécessaires. Ceci induit nécessairement des contraintes et des coûts supplémentaires pour l'industriel du traitement thermique.

Enfin, pour vérifier la bonne qualité du bois traité en fonction de l'application à laquelle il est destiné, il est crucial de développer des procédures de contrôle des propriétés d'usage et de la qualité finale du matériau.

◆ **Une concurrence large**

La concurrence au bois traité thermiquement est diverse. Nous pouvons citer celle d'autres matériaux types aluminium ou PVC. Ensuite, il existe une concurrence forte venant du bois traité par voie chimique. En matière de coût, le prix de la réтификаtion reste élevé. A titre de comparaison, le coût de la réтификаtion est d'environ 200 €/m³ contre 85 €/m³ pour les bois traités chimiquement en autoclave. De plus, l'industrie chimique met au point des produits de traitement de moins en moins polluants. Il existe également une grande variété parmi les nouvelles générations de traitements (acétylation, furfurylation, oléothermie).

Une concurrence directe existe aussi entre les différents types de traitements thermiques en atmosphère gazeuse. Plusieurs brevets et procédés rivalisent actuellement en France. Cette situation contribue à donner au consommateur ou au prescripteur potentiel une vision « floue » du bois traité thermiquement et ne favorise pas son développement commercial.

I.5.c. L'objectif de l'étude

Pour les entreprises de la réтификаtion, l'enjeu actuel est de fournir des industriels susceptibles d'utiliser le bois rétififié en tant que matière première pour la fabrication d'autres produits. Il est donc nécessaire de faire reconnaître les atouts et les limites de ce matériau, et de garantir une qualité constante. Cela demande un effort commercial important, qui doit reposer sur une

fiabilité irréfutable du matériau. Or, on doit composer avec une double difficulté : d'une part, le bois naturel est un matériau hétérogène dont la qualité peut être très variable suivant les lots, et d'autre part, le traitement thermique est susceptible d'ajouter une hétérogénéité à cause des différences de température qui existent dans le four de traitement. Ce constat conduit à focaliser les recherches sur deux axes principaux : l'amélioration de la conduite du procédé et le contrôle des propriétés d'usage du bois traité thermiquement.

Améliorer la conduite du procédé revient à choisir les meilleurs paramètres afin d'obtenir un traitement homogène et des propriétés finales optimales. Le choix de la bonne température et de la bonne durée de traitement s'avèrent cruciaux. Pour cela, il est nécessaire de mieux comprendre la pyrolyse de la poudre de bois et les transformations physico-chimiques qui s'y rapportent. Or, le bois a un comportement différent sous forme de poudre ou de bois massif. Pour améliorer le traitement, il convient donc de tester les propriétés d'usage sur du bois massif, en fonction des paramètres de traitement. Ce premier volet de l'étude donnera des bases pour optimiser la conduite de la réтификаtion.

Le deuxième volet de recherche concerne les propriétés finales du matériau. A terme, il s'agit de mettre au point des contrôles rapides et efficaces des propriétés d'usage du bois rétififié. De tels moyens de contrôle permettront de proposer un produit de qualité constante. Dans cette étude, une attention particulière sera portée à la stabilité et aux propriétés mécaniques du bois traité. Ces propriétés macroscopiques sont liées aux transformations physico-chimiques du matériau. Il convient de déceler les transformations qui influencent le plus les propriétés d'usage.

1.6. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté des éléments généraux sur les ressources de bois en France. La structure, la chimie et les propriétés du bois naturel ont été détaillées. Le point a été fait sur les différents traitements de stabilisation et de préservation du bois. Le procédé de rétificaion du bois a été décrit, ainsi que ses principaux effets sur les propriétés et la structure du bois. Le contexte actuel du développement des traitements thermiques fait ressortir la nécessité d'améliorer la conduite de la rétificaion et d'optimiser les paramètres

durée et température. En effet, les autres paramètres du traitement (atmosphère, vitesse de chauffe et de refroidissement) ont été étudiés et optimisés au cours de travaux de recherche précédents (Weiland 2000, Duchez 2001).

A cette fin, le second chapitre est dédié à l'étude de la pyrolyse du bois par le biais des transformations chimiques de la matière ligno-cellulosique qui se produisent au cours de la pyrolyse. Nous étudierons le comportement thermique du bois au travers de ses produits de dégradation. Nous évaluerons ensuite l'influence des paramètres temps et température sur la pyrolyse de la poudre de bois. Connaître l'influence de ces deux paramètres sur la poudre est une étape nécessaire avant de discuter leur influence sur le matériau massif. Cela permettra d'ébaucher une première conclusion sur la possibilité d'améliorer la conduite du traitement par un choix mieux approprié de ces deux paramètres.

Chapitre II. Etude de la pyrolyse du hêtre et du pin maritime par ATG/IRTF, optimisation durée température

II.1. Introduction : problématique et présentation de l'étude

Le traitement thermique de réтификаction est souvent présenté comme une pyrolyse ménagée du bois. L'avantage d'un traitement par pyrolyse (Shafizadeh 1975) est que l'on provoque des vitesses de réaction rapides, et que le procédé ne nécessite pas l'emploi de produits toxiques, contrairement à d'autres types de traitement. Les risques de pollution sont donc limités. Par contre, la pyrolyse est une combinaison de réactions non spécifiques, à rendements faibles, qui donnent un grand nombre de produits. Pour qu'un traitement pyrolytique industriel soit viable, il faut d'une part des technologies de chauffe performantes, et d'autre part une bonne compréhension des mécanismes réactionnels impliqués, de manière à les contrôler et à les « catalyser » pour obtenir les meilleurs rendements possibles.

En relation avec cette observation, les nombreux travaux déjà effectués sur le traitement de réтификаction du bois ont permis de mettre en avant l'importance de l'atmosphère non oxydante (Weiland 2000), ainsi que des technologies permettant de chauffer et de refroidir rapidement le réacteur (Duchez 2001). Toutefois, l'optimisation de la température et de la durée du palier de réтификаction n'a pas encore été abordée en détail. En pratique, la valeur de ces deux paramètres a été établie empiriquement. Le développement industriel du procédé a imposé une durée de traitement la plus courte possible, qui soit adaptable à un fonctionnement en deux huit ou trois huit. Il n'est donc pas certain que les paramètres choisis favorisent les réactions conduisant aux meilleures propriétés finales du matériau.

Par ailleurs, la conduite du procédé doit être également la plus fiable possible : c'est-à-dire avec des températures atteintes par le matériau qui soient les plus proches possibles de la consigne. Or, à des températures suffisamment importantes, la pyrolyse du bois devient nettement exothermique (Browne 1958 ; Beall 1970). La réaction de pyrolyse s'emballe et devient difficilement contrôlable. Des hétérogénéités de températures importantes peuvent

alors apparaître et s'avérer néfastes en terme de qualité du matériau (perte importante de résistance mécanique).

Au niveau du matériau, l'influence de la température doit être étudiée plus précisément. En effet, une température de traitement élevée, c'est-à-dire proche du domaine exothermique, est-elle vraiment nécessaire pour conférer une durabilité avantageuse au matériau ? Une exposition prolongée à des températures inférieures ne pourrait-elle pas conduire à la même augmentation de durabilité ? Le problème pourrait se poser en terme d'équivalence temps - température. Il est possible d'illustrer cette question de la manière suivante : l'effet du traitement thermique sur le matériau est-il le même si on le traite à 240°C pendant 5 minutes ou à 220°C pendant 20 minutes ? Notons que l'une des conclusions du travail de Böhnke sur la réification (Böhnke1993, p.206) concernait justement la validité d'une « équivalence temps température ».

Ce chapitre II donne une première approche de cette problématique sur des échantillons de quelques milligrammes de poudre de bois. Leur comportement thermique a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de manière à cerner le domaine de températures intéressant pour notre étude et les réactions chimiques qui s'y rapportent. Ensuite, une étude isotherme de la dégradation de la cellulose par ATG a permis d'affiner ce domaine de températures. Enfin, l'influence du temps et de la température a été abordée par une méthodologie dérivée de la cinétique hétérogène : le test d'affinité en température.

II.2. Pyrolyse du hêtre et du pin maritime

II.2.a. Généralités sur la pyrolyse du bois

Replaçons dans leur contexte les termes de pyrolyse et de combustion. La combustion correspond à l'oxydation d'un produit par l'oxygène. La combustion de produits organiques donne de l'eau et du dioxyde de carbone. La combustion du bois n'a pas lieu directement, elle passe par une étape de pyrolyse. La pyrolyse correspond donc à une dégradation du bois préalable à la combustion.

Les divers auteurs qui se sont penchés sur les problèmes de combustion et d'ignifugation du bois (Browne 1958 ; Sekigushi 1984 ; Shafizadeh 1984) notent que deux types de pyrolyse existent. Une pyrolyse dite lente et une pyrolyse dite rapide ou active (Figure 15).

Au cours de la pyrolyse lente, le bois est transformé lentement en un « charbon hautement réactif ». Cette transformation s'accompagne du dégagement de produits volatils peu inflammables : eau, dioxyde de carbone, acide formique et acide acétique. Ce type de pyrolyse prédomine à basses températures (inférieures à 300°C pour Shafizadeh (Shafizadeh 1984) et entre 200 et 280°C pour Browne (Browne 1958)). En présence d'oxygène, la pyrolyse lente donnera lieu à la combustion lente du charbon restant. Ces réactions de pyrolyse « lente » sont endothermiques (Beall 1970 ; Browne 1958).

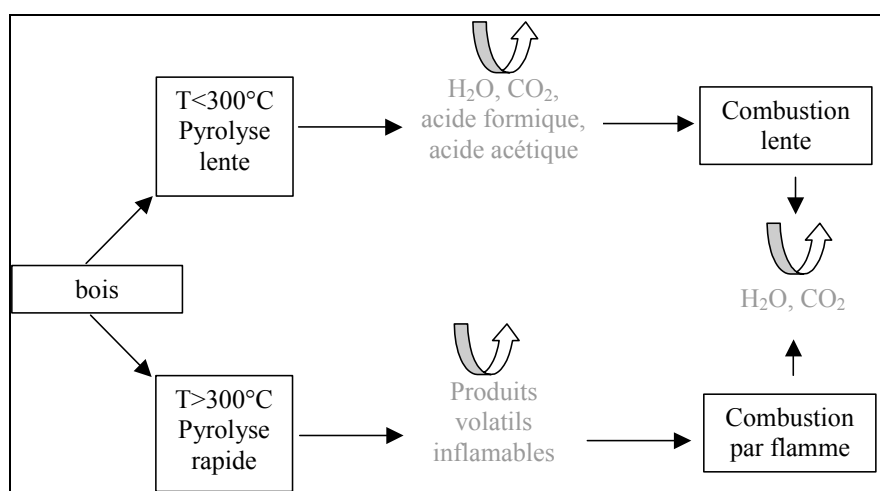


Figure 15. Chemin de pyrolyse primaire et combustion.

A plus haute température, la pyrolyse “rapide” va prédominer. Elle est constituée par une série de réactions exothermiques. Lors de la montée en température, cela donne lieu à un dégagement soudain de chaleur difficilement contrôlable (Beall 1970 ; Browne 1958). Les molécules sont coupées et se décomposent en goudrons et en produits volatils de faibles poids moléculaires (tels que de l'éthane ou de l'éthène), mais très inflammables. La pyrolyse rapide induira la combustion par flamme, qui correspond à l'oxydation des produits volatils.

Aux deux réactions de pyrolyse dites primaires, il convient d'ajouter les réactions de pyrolyse secondaire. Les produits de la pyrolyse primaire peuvent réagir les uns avec les autres avant d'être dégagés. Les réactions secondaires seront d'autant plus importantes que l'échantillon sera massif ou peu ventilé. En présence d'oxygène, les phénomènes de combustion ont lieu de manière concomitante avec la pyrolyse, ce qui complique encore le système à étudier.

On voit donc que la pyrolyse du bois n'est pas une réaction bien définie, mais plutôt une combinaison de différentes réactions. La réification s'intéresse au « résidu » solide issu des toutes premières étapes de la pyrolyse. D'une part, elle doit modifier de manière significative la composition du bois, et d'autre part, elle doit altérer le moins possible sa structure. Pour optimiser ce traitement, il est donc crucial de mieux cerner les réactions qui entrent en jeu et qui permettent d'obtenir un matériau performant.

Dans le but de déceler les réactions pertinentes pour la conduite du traitement, nous avons étudié le comportement thermique du bois par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie infrarouge. Nous allons dans un premier temps présenter la technique et l'échantillonnage utilisés. Nous aborderons ensuite une étude portant sur la dégradation thermique des différents constituants du bois pris séparément. Enfin, nous commenterons les résultats obtenus au cours du suivi de la dégradation thermique des échantillons de bois. Une attention particulière sera portée aux phénomènes susceptibles d'être présents à basse température (en-dessous de 350°C).

II.2.b. Conditions expérimentales et échantillons

La pyrolyse du bois de hêtre, de pin maritime, et de divers constituants du bois, est étudiée à l'aide du couplage d'une thermobalance NETSCH avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRÜCKER. La thermobalance permet de suivre la variation de masse d'un échantillon au cours d'une programmation en température choisie, sous une atmosphère contrôlée. Une ligne de transfert chauffée à 230°C achemine les gaz émis par la décomposition thermique de l'échantillon jusqu'au spectromètre infrarouge (Figure 16). Ce système permet donc d'identifier les produits gazeux dégagés par l'échantillon et de suivre leur émission au cours d'une programmation en température donnée.

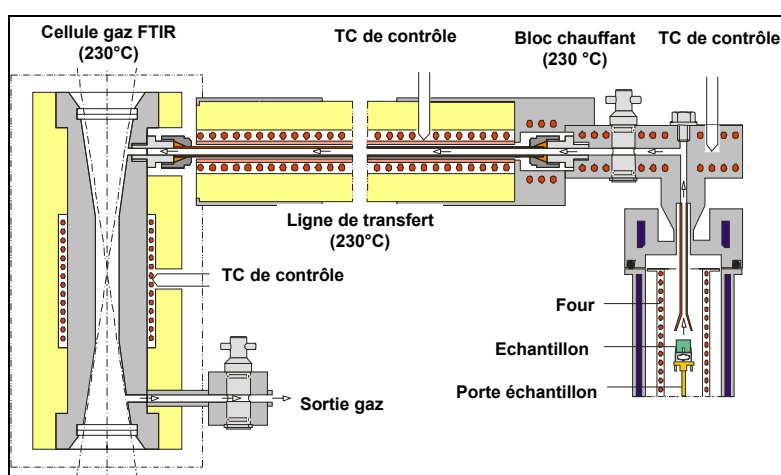


Figure 16. Schéma du couplage ATG-IRTF.

La rampe de température est constituée par une montée de 30 à 700°C à 10°C/min. La mesure est effectuée sous balayage d'azote, à 12 ml/min. La programmation de température a été choisie de manière à encadrer le domaine de réification. Le but est de déterminer des limites à ce domaine. La limite basse sera donnée par la température à partir de laquelle on pourra observer un phénomène rendant compte d'un départ de réaction : soit un début de perte de masse, soit le dégagement d'un gaz particulier. La limite haute est plus délicate à identifier. C'est pourquoi la température maximale atteinte dépasse largement le domaine de réification. Par ce biais, les phénomènes prédominants à des températures plus élevées (de 260 à 350°C), mais susceptibles de s'amorcer aux températures plus basses (correspondant aux températures hautes de réification), doivent être mis en évidence. De tels phénomènes pourraient être par exemple des réactions de dépolymérisation de la cellulose (Beall 1970).

La perte de masse due à la dégradation de l'échantillon par pyrolyse est enregistrée. Toutefois, les courbes de vitesse de perte de masse de l'échantillon se sont avérées plus lisibles que les courbes de perte de masse. Notre analyse s'est donc fondée sur les courbes dérivées des courbes des pertes de masse (DTG).

Le spectre des gaz émis (Figure 17) en fonction de la température se présente sous la forme d'un diagramme 3D où les trois axes correspondent respectivement à l'absorbance (u.a.), au nombre d'onde (cm^{-1}) et au temps (en s, proportionnellement à la température). Le logiciel de traitement permet d'extraire les spectres à chaque température. Ces spectres sont ensuite comparés à ceux d'une base de données qui référence plus de 3200 produits purs. Cette comparaison permet l'identification des produits dégagés.

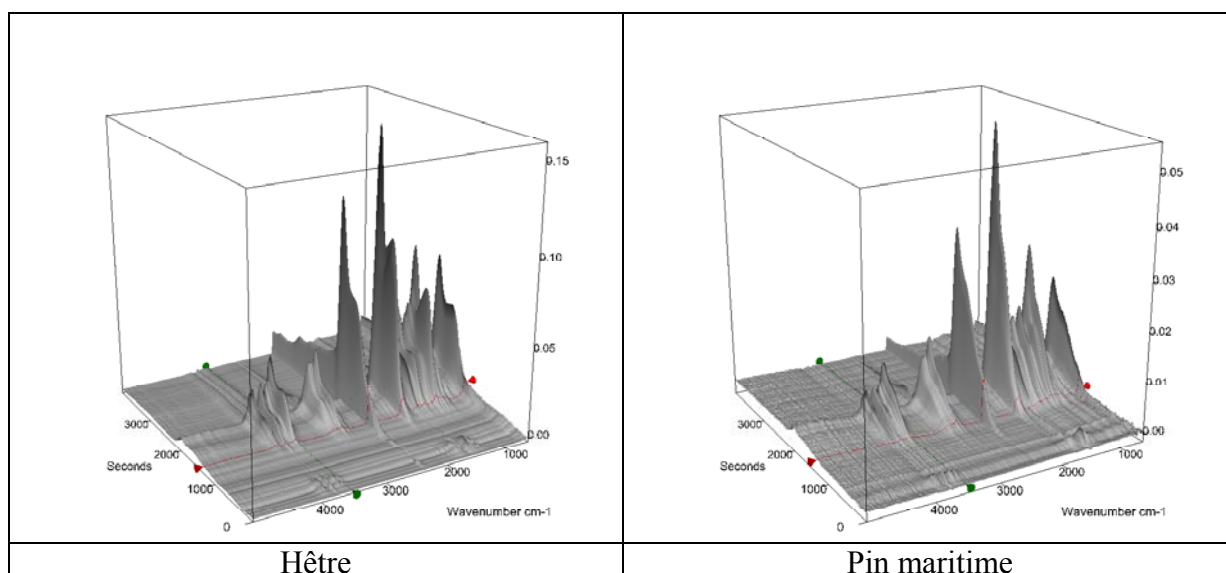


Figure 17. Spectres infrarouge 3D des gaz émis lors de la pyrolyse du hêtre et du pin maritime naturels.

L'analyse infrarouge est basée sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière (Dalibart 2004). Le rayonnement infrarouge se situe dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre $2,5 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1}) et $25 \mu\text{m}$ (400 cm^{-1}) et correspondant aux énergies de vibration des liaisons atomiques. Les longueurs d'onde absorbées par une molécule sont donc caractéristiques de ses groupes fonctionnels (Chavane 1986). Par exemple, dans la région allant de 4000 à 1500 cm^{-1} , on trouve les fréquences de vibrations correspondant à l'allongement des principaux groupes (OH, C=O, etc.). La région 1500 à 1000 cm^{-1} est considérée comme l'empreinte digitale du composé. De nombreuses vibrations de déformation y sont présentes, ainsi que les bandes d'allongement des liaisons C-O. Enfin,

la région de 1000 à 600 cm^{-1} est utile pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques. Il est donc possible d'identifier une molécule grâce aux longueurs d'onde spécifiques qu'elle absorbe (Figure 18).

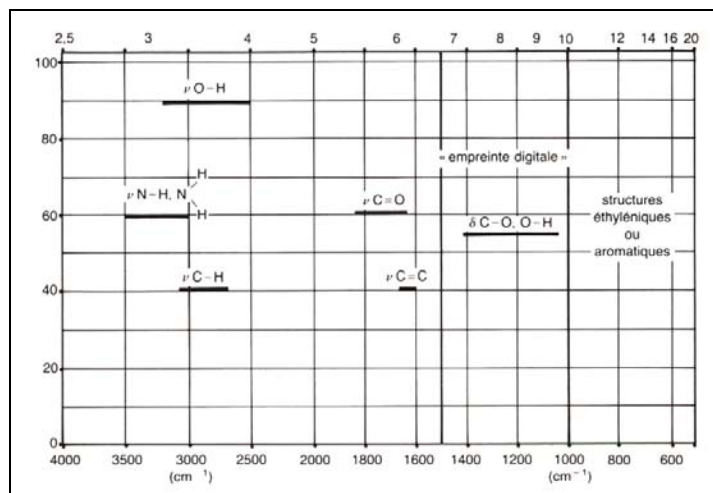


Figure 18. Les trois grandes régions des spectres infrarouge (d'après Chavane 1986).

Les principaux produits dégagés sont identifiés grâce à leur spectre global. Toutefois, parmi les divers produits issus de la pyrolyse du bois, certains présentent une absorption à des nombres d'onde similaires ou très voisins. C'est le cas pour l'acide formique, l'acide acétique et le furfural aux environs de 1800 cm^{-1} (vibration de valence des groupes carbonyle). Les spectres des produits purs, issus de la banque de données, ont été comparés un à un (voir annexe A-1). Ceci a permis d'identifier une bande caractéristique spécifique à chacun d'eux dans la zone allant de 800 à 1200 cm^{-1} . La liste suivante présente les longueurs d'onde des bandes caractéristiques spécifiques à chaque produit :

- $4000 - 3800\text{ cm}^{-1}$: l'eau (H_2O)
- $2400 - 2250\text{ cm}^{-1}$: le dioxyde de carbone (CO_2)
- $2240 - 2140\text{ cm}^{-1}$: le monoxyde de carbone (CO)
- $1220 - 1140\text{ cm}^{-1}$: l'acide acétique (CH_3COOH)
- $1130 - 1100\text{ cm}^{-1}$: l'acide formique (HCOOH)
- $1040 - 1020\text{ cm}^{-1}$: le méthanol (CH_3OH).
- $700 - 800\text{ cm}^{-1}$: le furfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$)

Le couplage des techniques ATG et FTIR permet d'analyser les produits gazeux émis au cours de la pyrolyse et de les mettre en relation avec les pertes de masse observées. Cette technique permettra donc d'identifier les réactions en jeu dans chaque plage de température.

L'étude de la décomposition thermique du bois est précédée par celle de ses constituants. Les échantillons représentatifs des différents constituants sont les suivants : cellulose (WHATMAN CF11), lignine de Klason du hêtre (obtenue par attaque à l'acide sulfurique à 72%), lignine de bouleau (obtenue par explosion à la vapeur), xylane (FLUKA) issu de bouleau, mannane et 4-O-méthylglucuronoxylane (SIGMA).

Les échantillons sont constitués par 10 mg de matériau (Tableau 3). Pour les échantillons de bois (hêtre et pin maritime), on a utilisé de la poudre séchée à l'air, broyée et tamisée entre 150 et 212 microns.

Nature des échantillons	Nombre d'échantillons
Pin maritime	6
Hêtre	4
Xylane de bouleau (FLUKA)	2
4-O-méthylglucuronoxylane (SIGMA)	1
Mannane (SIGMA)	1
Cellulose (Whatman CF11)	2
Lignine de Klason de hêtre	2
Lignine de bouleau (explosion vapeur)	2

Tableau 3. Echantillonnage pour ATG-FTIR.

Comme le notent divers auteurs (Browne 1958 ; Shafizadeh 1984 ; Di Blasi 1998), les cinétiques de décomposition et la proportion des différents produits issus de la pyrolyse dépendent fortement des conditions (température, pression, géométrie et environnement) dans lesquelles se déroule la pyrolyse. La discussion suivante est donc relative et spécifique aux conditions que nous avons mises en œuvre. En toute rigueur, les résultats ne sont pas directement transposables au cas de la réтификаction. En effet, la pyrolyse d'échantillons massifs fait intervenir des réactions secondaires qui n'ont pas lieu d'être sur une poudre finement broyée. Néanmoins, nous considérerons que les phénomènes mis à jour ici seront ceux qui prédominent en première approximation.

II.2.c. Etude préliminaire : pyrolyse des constituants du bois

Tous les auteurs ne s'accordent pas pour dire que la pyrolyse du bois correspond à la superposition de la pyrolyse de ses constituants (Böhnke 1993, p.45). Toutefois, l'étude des constituants séparés peut donner des informations sur leur stabilité thermique respective, sur les produits de pyrolyse qu'ils dégagent et donc sur les réactions de dégradation thermique mises en jeu. Les spectres infrarouge sur lesquels s'appuient les commentaires suivants sont présentés en annexe A-2.

II.2.c.i. Pyrolyse de la cellulose

La pyrolyse de la cellulose suit des mécanismes comparables à ceux du bois : pyrolyse lente et rapide, pyrolyse primaire et secondaire (Antal 1983). Pour l'échantillon de cellulose Whatman CF11, les premières pertes de masses sensibles que nous observons se situent vers 230°C, ce qui correspond aux premières valeurs non nulles de la DTG. Toutefois, il faut attendre 300°C pour observer un spectre infrarouge présentant des quantités significatives d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone.

Ces trois produits sont liés aux premières étapes de la pyrolyse de la cellulose (Browne 1958). D'après cet auteur, la dépolymérisation de la cellulose s'effectue par rupture des liaisons glycosidiques $\beta(1\rightarrow4)$ qui sont les plus fragiles. Cette dépolymérisation s'accompagne d'une déshydratation qui conduit à la formation de levoglucosane. Divers types de réactions (chimiques ou radicalaires) ont été proposés pour expliquer la formation de levoglucosane et de volatils (Beall 1970 ; Shafizadeh 1984 ; Shafizadeh 1975). Le levoglucosane est caractéristique de la pyrolyse primaire de la cellulose. Il reste stable jusqu'à 270°C. Au-delà de cette température, il commence à se décomposer en formant de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique et des phénols. Conformément à cette observation, le spectre extrait à 360°C présente les pics caractéristiques de l'acide formique et de l'acide acétique (à 1115 et 1180 cm^{-1}) (voir Annexe A-2).

II.2.c.ii. Pyrolyse des hémicelluloses

Les DTG du mannane, du xylane de bouleau et du 4-O-méthylglucuronoxylane sont présentées sur la Figure 19.

La DTG du xylane de bouleau présente un départ vers 180°C et une dégradation en deux étapes. Ces deux étapes se distinguent par un point d'inflexion peu marqué vers 235°C. La vitesse de perte de masse maximale se situe vers 270°C. Le 4-O-méthylglucuronoxylane et le xylane ont un comportement global voisin. L'augmentation de leur vitesse de perte de masse se situe vers 180°C. Leur décomposition s'effectue en deux étapes, avec un point d'inflexion visible sur les deux courbes vers 235°C.

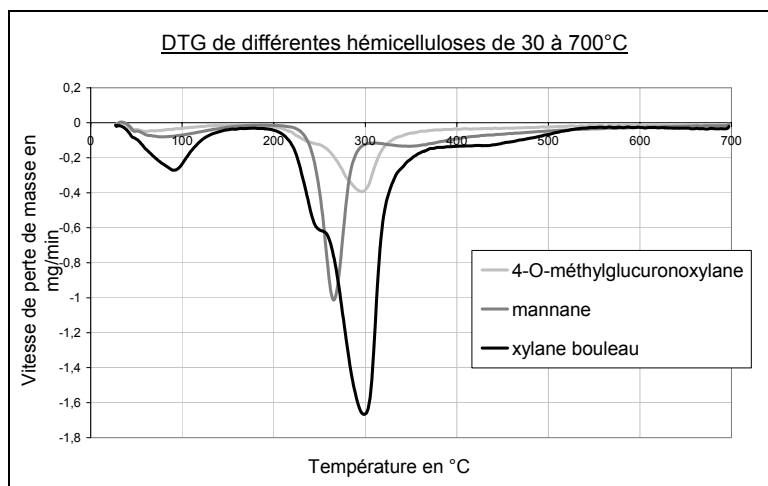


Figure 19. DTG de différentes hémicelluloses.

En ce qui concerne le mannane, il apparaît que la température de début de la perte de masse est plus élevée (vers 210°C). Toutefois la température correspondant à la vitesse maximale de perte de masse est plus faible que celle du xylane. Le mannane sera au moins aussi résistant que le xylane aux températures basses, mais il deviendra plus fragile que le xylane lorsque la température augmentera.

Au niveau des spectres infrarouge du xylane à 240°C, on note la présence de CO, CO₂, d'eau et d'un signal fort correspondant à l'acide formique. Il semble que l'on observe un signal faible de furfural et d'acide acétique. Une très faible quantité de méthanol n'est pas exclue. A plus haute température (300°C), les spectres infrarouge présentent essentiellement du CO, du CO₂, et la quantité d'acide formique est fortement réduite.

L'ATG-IRTF du 4-O-méthylglucuronoxylane montre que les produits dégagés par ce dernier sont identiques à ceux du xylane de bouleau : CO, CO₂, H₂O, ainsi que de l'acide formique et un signal faible d'acide acétique. Le méthanol n'est toujours pas à exclure mais il n'apparaît pas de manière plus explicite sur le 4-O-méthylglucuronoxylane que sur le xylane de bouleau.

En ce qui concerne le mannane, les mêmes produits que pour le xylane sont remarqués à 240°C, avec une quantité de méthanol qui semble relativement plus élevée. A 300°C, le signal d'acide acétique est prépondérant par rapport au signal d'acide formique, contrairement au xylane.

Il apparaît donc que les produits caractéristiques de la décomposition des hémicelluloses à basse température (vers 240°C), sont l'acide acétique et l'acide formique. Le CO₂, le CO et l'eau sont également présents, mais sont également produits par la destruction de la cellulose. Il apparaît également que le méthanol ne peut être produit qu'en faible quantité puisqu'il n'est pas facilement identifiable.

II.2.c.iii. Pyrolyse de la lignine

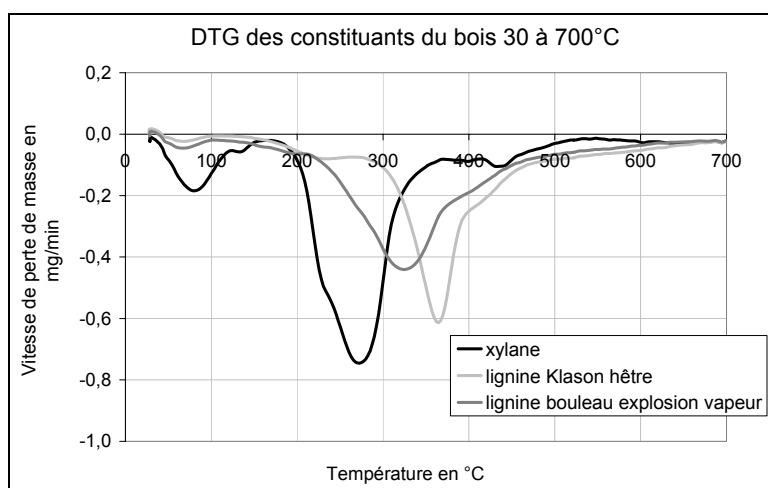


Figure 20. DTG du xylane et de la lignine.

La lignine se décompose sur une gamme de températures plus vaste que les autres constituants (Figure 20). La plus grande partie de la décomposition de la lignine de Klason du hêtre s'étend de 140°C environ à 480°C. Pour la lignine de bouleau obtenue par explosion à la vapeur, le domaine est quasi identique. La décomposition s'initie à plus basse température que celle des autres constituants, mais à plus faible vitesse. La lignine est alors potentiellement affectée, même à basses températures (inférieures à 230°C). La dégradation thermique de la lignine s'accélère à partir de 280°C pour la lignine de Klason, et de 215°C pour la lignine de bouleau extraite à la vapeur. Ces différences peuvent s'expliquer par les modes d'extraction différents des lignines.

Les spectres infrarouge issus de la décomposition de la lignine de bouleau (extraite par explosion à la vapeur) permettent d'identifier précisément les produits dégagés (Annexe A-2). A 230°C, on obtient de l'eau et du dioxyde de carbone. A 300°C et à 340°C, on identifie sans difficulté du monoxyde de carbone, du méthanol, du gaiacol et du syringol dans la zone de nombres d'onde allant de 700 cm^{-1} à 1700 cm^{-1} . Ces deux derniers produits découlent logiquement d'une dégradation des monomères de la lignine de feuillus (alcool sinapylique et alcool coniférylique).

Il apparaît que la lignine obtenue par explosion à la vapeur est plus représentative de la lignine native que la lignine de Klason. En effet, les spectres de la lignine de Klason extraits aux mêmes températures ne permettent pas d'identifier du gaiacol ou du syringol. Les conditions drastiques d'extraction en sont probablement la cause. On identifie toutefois du monoxyde et du dioxyde de carbone, de l'eau et du méthanol.

Au niveau des produits dégagés au cours de la pyrolyse de la lignine, le méthanol semble être le marqueur le plus fiable. Le gaiacol et le syringol pourraient être des marqueurs potentiels. Toutefois, les spectres infrarouge issus de la décomposition thermique du bois ne permettent pas d'identifier avec certitude ces deux produits (voir II.2.d.iii, p.77 et Annexe A-3). Il se peut que leur spectre soit masqué par un nombre important de produits présentant des absorbances entre 1600 et 1000 cm^{-1} . On décèle néanmoins une bande étroite autour de 3600 cm^{-1} (-OH des phénols) qui est présente sur tous les spectres des méthoxyphénols. Leur présence dans les produits gazeux n'est donc pas à écarter.

II.2.c.iv. Approche bibliographique des réactions de pyrolyse du bois

L'étude de la pyrolyse des constituants du bois fait apparaître clairement que la lignine et les hémicelluloses seront affectées dans le domaine de températures de réification. La partie matrice du matériau composite que constitue le bois va être la plus affectée. La cellulose sera modifiée dans une moindre mesure car elle se décompose à plus haute température.

Tous les constituants du bois se décomposent en dégageant de l'eau, du monoxyde et du dioxyde de carbone. Ces derniers sont les produits naturels de la pyrolyse des composés organiques. Divers auteurs ont travaillé sur la relation entre les produits dégagés et les réactions chimiques.

Degroot *et al.* (Degroot 1988) ont étudié les premières étapes de la pyrolyse du bois à 250°C. Ils relient les produits de dégradation aux réactions des constituants de la manière suivante :

- Le dioxyde de carbone proviendrait de la décarboxylation des acides uroniques dans des hémicelluloses et des pectines.
- L'eau produite proviendrait également de la destruction des hémicelluloses (consécutives à la décarboxylation).
- Le méthanol proviendrait de la décomposition des groupes 4-O-méthyl des acides uroniques, et de la dégradation des unités syringyl et gaiacyl des lignines.
- L'acide acétique serait issu de l'hydrolyse acide des groupes O-acétyl en substitution sur les chaînes de xylane.
- Ces auteurs n'ont pas trouvé d'explication à la production d'acide formique.

En 1958, Browne (Browne 1958) avait noté que l'acide acétique pourrait provenir directement de la dégradation des pentosanes. Le furfural proviendrait de la déshydratation poussée des pentosanes.

Weiland (Weiland 2000) récapitule les produits de dégradation et leur provenance de la manière suivante :

- L'eau provient du séchage et de la déshydratation du bois.
- Le méthanol proviendrait des groupements hydroxyméthyle en substitution sur les lignines et les hémicelluloses.
- L'acide acétique provient de la dégradation des groupements acétyl des hémicelluloses.
- Le furfural vient de la dégradation des pentosanes.
- Le CO₂ vient de la décarboxylation des hémicelluloses et de la lignine.

La complexité des constituants du bois, et la grande variété des configurations expérimentales possibles expliquent les résultats différents obtenus par les chercheurs (Beall 1970). Néanmoins, en nous basant sur l'étude thermique des constituants et sur les résultats bibliographiques, nous tenterons de mettre en relation les produits dégagés au cours de la pyrolyse du bois avec les modifications qu'il est susceptible de subir.

II.2.d. Pyrolyse dynamique du bois : résultats et discussion

Il est bien entendu que la forme générale des courbes DTG du bois n'est pas seulement liée aux réactions en jeu, mais aussi à l'avancement de ces réactions, à la morphologie de la poudre et à la zone réactionnelle. D'après Browne (Browne 1958), la pyrolyse du bois est contrôlée par la diffusion.

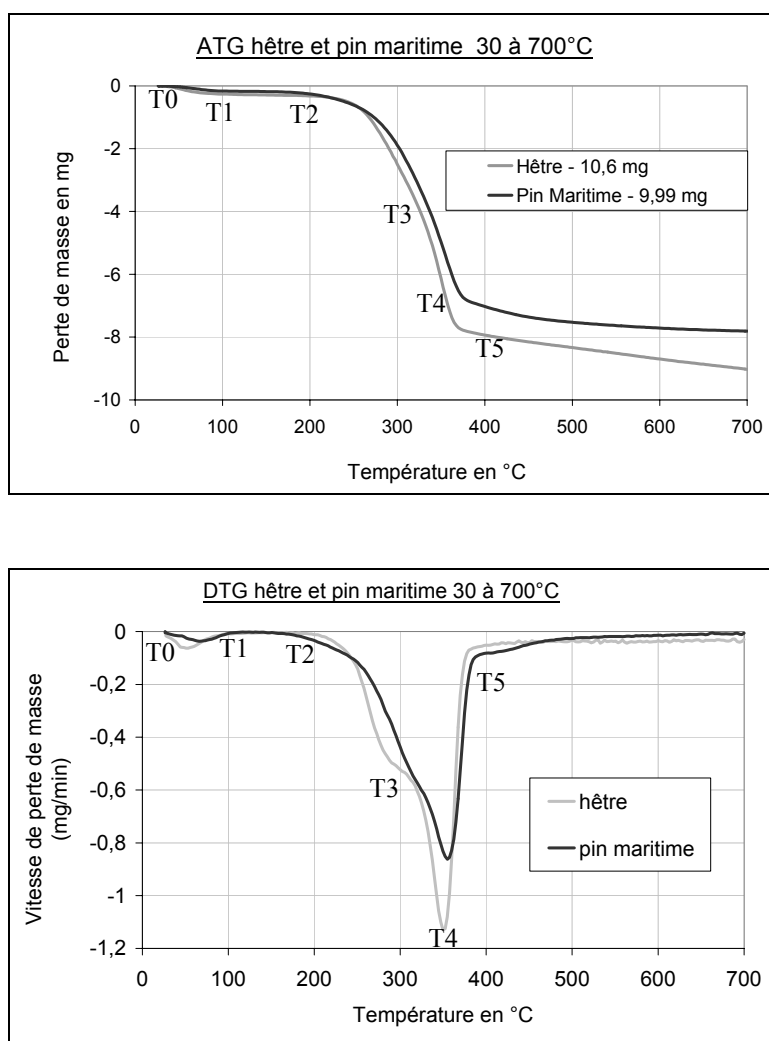


Figure 21. Courbes ATG et DTG du hêtre et du pin maritime au cours d'une montée en température à 10°C/min de 30 à 700°C sous balayage d'azote.

Toutefois, les tentatives que nous avons faites pour traiter et modéliser la pyrolyse du bois avec les outils habituels de cinétique hétérogène (basés sur l'existence d'une étape limitante dans un phénomène pseudo-stationnaire) se sont avérées infructueuses. En effet, la pyrolyse du bois fait appel à un grand nombre de réactions concomitantes, avec de nombreux produits de réaction (Faix 1991 ; Alén 1996 ; Pouwels 1987). De plus, avec l'avancement de la pyrolyse, des réactions secondaires peuvent apparaître. Dans ces conditions, une telle

modélisation s'avère impossible. Nous avons donc mis en œuvre une méthodologie plus globale.

Les courbes ATG et DTG du hêtre et du pin maritime sont présentées sur la Figure 21. Sur ces courbes, nous avons distingué six domaines de températures. Ils correspondent à six étapes distinctes de la dégradation thermique du bois qui sont observables lors de sa montée en température suivant nos conditions expérimentales. Afin de faciliter cette analyse, nous avons relevé différentes températures « charnières » (Tableau 4). Ces températures ont été déterminées par simple lecture visuelle sur les graphiques. Les écart types obtenus sur ces températures étaient environ de 5°C.

Echantillon	T0 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)
Hêtre	30	100	190	310	350	385
Pin Maritime	30	100	150	330	355	395

Tableau 4. Températures auxquelles a lieu un changement de comportement thermique du bois au cours de la pyrolyse, obtenues par lecture graphique visuelle.

T0 est la température ambiante au début de l'expérience (environ 30°C). T1 avoisine 100°C, et correspond à la fin du séchage de l'échantillon. T2 correspond à la température à partir de laquelle la perte de masse se poursuit. T3 correspond à un point de changement de pente sur la courbe ATG, qui se traduit par un point d'inflexion visible sur la DTG. Ce point d'inflexion délimite deux domaines différents, qui pourraient correspondre respectivement à la prédominance de la pyrolyse lente (phénomènes endothermiques) et à celle de la pyrolyse rapide (phénomène exothermique), conformément à la bibliographie (voir §II.2.a). T4 est atteinte lorsque la vitesse de perte de masse est maximale. T5 est la température à laquelle la masse se stabilise, c'est-à-dire à laquelle la DTG s'annule ou décroît faiblement.

A l'aide de la spectrométrie infrarouge, les produits majoritaires dégagés dans chaque domaine de températures ont été analysés. Des spectres ont été issus dans chaque domaine. Les figures présentées ici concernent le hêtre. Les mêmes spectres correspondant au pin maritime sont présentés en annexe A-3.

II.2.d.i. Etape 1 : de T0 à T1: déshydratation de l'échantillon

Au cours de l'augmentation de température de l'ambiante jusqu'à 100°C, la masse de l'échantillon diminue une première fois (Figure 21). Cette variation de masse correspond au

départ d'eau libre et d'eau liée, comme l'atteste le spectre infrarouge des gaz émis (Figure 22). A l'issue de cette étape, on peut considérer l'échantillon comme anhydre. Les pertes d'eau occasionnées à des températures supérieures sont liées à l'eau de constitution ou aux groupes hydroxyles (-OH).

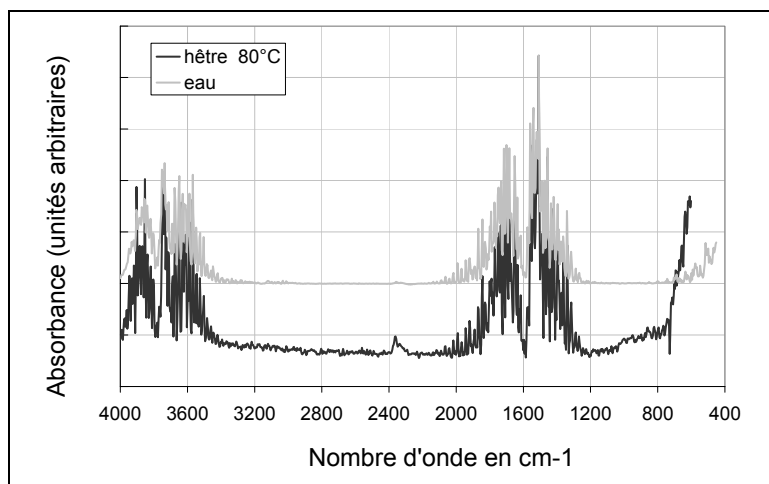


Figure 22. Spectres infrarouge des gaz émis par le hêtre à 80°C et de l'eau.

II.2.d.ii. Etape 2 : de T1 à T2 : zone de stabilité

Au cours de l'étape suivante, la DTG s'annule et la masse de l'échantillon reste constante (Figure 21). Aucun dégagement gazeux n'est décelable par infrarouge (Figure 17, p. 66). Cette zone s'étend de 100 à 190°C pour le hêtre et de 100 à 150°C pour le pin maritime. Il apparaît donc que le pin maritime commence à perdre de la masse à des températures inférieures à celles du hêtre. Jusqu'à 190°C, cette perte de masse pourrait correspondre à la dégradation et à la volatilisation des résines. Les températures d'ébullition de l' α -pinène et du β -pinène, deux constituants extraits des résines, se situent aux alentours de 155 et 167°C respectivement. Par ailleurs, il ne semble pas que les hémicelluloses des résineux (comportant un taux élevé de mannanes) soient moins stables thermiquement que celles des feuillus. Avec le pin maritime, des dégagements importants de résines ont lieu. En fin de traitement, cette résine goudronneuse se retrouve condensée au fond du réacteur.

Dans cette étape 2, le bois ne subit pas de dégradation thermique. Cependant, il est intéressant de noter que les hémicelluloses et les lignines de hêtre commencent à se dégrader respectivement vers 140°C et 180°C, comme nous l'avons vu Figure 19 et Figure 20, pp.70 et 71). Les constituants seuls sont donc moins stables thermiquement que leur association au

sein du bois. Notons que le mode d'extraction de ces constituants n'est probablement pas anodin pour leur stabilité thermique.

II.2.d.iii. Etape 3 : de T2 à T3 : premier phénomène de dégradation thermique

Dans ce domaine de températures (de T2 à T3), le bois perd 30 à 40% de sa masse. La vitesse de perte de masse augmente constamment. On se situe aux températures caractéristiques de la réification. Cette première étape de décomposition se poursuit jusqu'à un épaulement de la DTG (à T3) qui se situe à $310\pm 5^\circ\text{C}$ pour le hêtre, et à $330\pm 5^\circ\text{C}$ pour le pin maritime. L'épaulement est beaucoup moins marqué sur la DTG du pin. Néanmoins, il est présent sur les 4 courbes expérimentales et reproductible.

Le spectre des gaz émis par le hêtre à 230°C (Figure 23) est complexe. Il met en évidence un dégagement de dioxyde de carbone, d'acide acétique, d'acide formique, de méthanol et d'eau (voir les spectres de ces produits purs en annexe A-1). Les bandes spécifiques de l'acide acétique, de l'acide formique et du méthanol dans la zone de 800 à 1200 cm^{-1} sont fléchées sur la Figure 23.

A 230°C , on a donc probablement prédominance de la destruction des hémicelluloses et en particulier des xylanes. En effet, les produits volatils émis correspondent à ceux du xylane à basse température (acide formique et acide acétique).

La présence de méthanol semble indiquer un début de dégradation des lignines. Ce résultat est en conformité avec l'allure des courbes DTG des lignines (Figure 20).

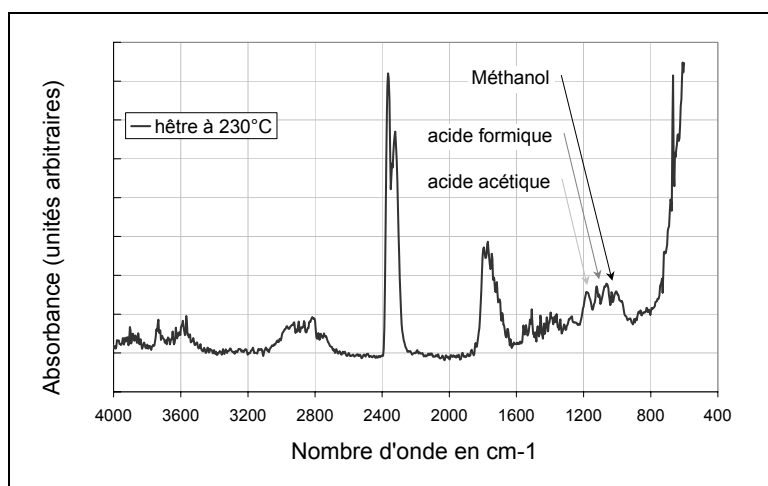


Figure 23. Spectre infrarouge des gaz émis par le hêtre à 230°C .

Le spectre émis à 300°C (Figure 24) permet de déceler la présence de 2-furaldéhyde (ou furfural) en petite quantité (bande de 700 à 800 cm^{-1}). Le furfural est caractéristique de la dégradation des pentosanes. Cependant, il n'est pas visible sur le spectre infrarouge à 230°C ; il n'apparaît qu'à des températures plus élevées. La présence à la fois d'eau, de dioxyde et de monoxyde de carbone peut être liée à la fois à la dégradation des hémicelluloses et aux premières étapes de la pyrolyse de la cellulose (voir spectres Annexe A-2).

En l'absence d'oxygène, du monoxyde de carbone est produit lors de la décomposition thermique des polysaccharides. Il ne peut pas s'oxyder sous forme de CO_2 et se retrouve donc dans les gaz émis entre 2000 et 2200 cm^{-1} .

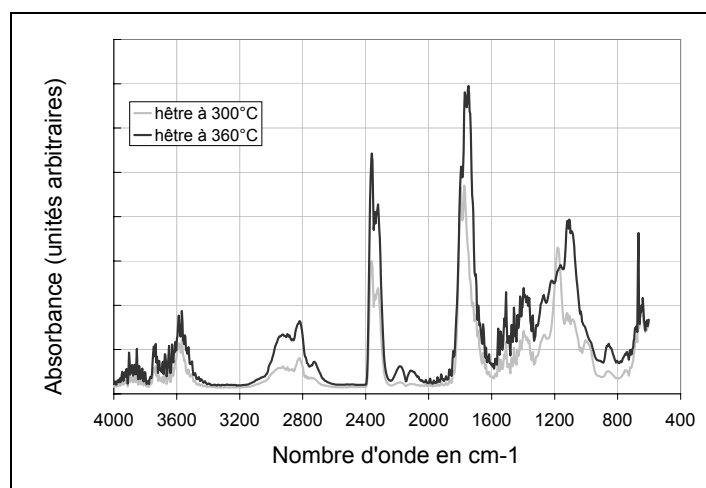


Figure 24. Spectres infrarouge des gaz émis par le hêtre à 300°C (gris clair) et à 360°C (gris foncé).

De T2 à T3, le dégagement d'acide acétique est relativement plus important, ce qui est inattendu. En effet, pour la cellulose, la lignine, aussi bien que pour le xylane, le rapport d'acide acétique par rapport à l'acide formique est toujours inférieure à celui du bois à 300°C (Annexe A-2).

Il est possible que la quantité importante d'acide acétique provienne de la séparation des groupements acétyle des hémicelluloses (xylanes pour les feuillus et mannanes pour les résineux). Dans le bois de hêtre, les chaînes de xylane sont souvent du O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane, avec 7 groupes acétyle pour 10 unités xylose environ (Sjöström 1993). Pour les résineux, ce sont les chaînes de glucomannanes qui comprennent des

groupements acétyle à raison d'un groupement pour 3 à 4 unités mannose. Les données bibliographiques indiquent également que les résineux contiennent environ 20 % en masse de glucomannanes et que le hêtre contient environ 28 % de glucuronoxylane (Sjöström 1993). Cela concorde avec le fait que le dégagement d'acide acétique observé (Figure 24 et Annexe A-3) est moins important pour le pin maritime, puisque le nombre de groupements acétyle y est moins important.

L'acide acétique proviendrait des groupements acétyle des hémicelluloses (§ II.2.c, p.69). Entre T2 et T3, la bande de l'acide acétique ($1220-1140\text{ cm}^{-1}$) est plus intense, et la DTG du xylane a une valeur supérieure à celle des autres constituants. Le dégagement d'acide acétique relativement élevé proviendrait donc de la dégradation préférentielle des hémicelluloses par rapport aux autres constituants.

La forte proportion relative d'acide acétique n'apparaît pas lors de l'analyse ATG-FTIR du xylane de bouleau. Une explication possible est que ses groupements acétyle ont été détruits lors de son extraction.

II.2.d.iv. Etape 4 : de T3 à T4 : deuxième phénomène de dégradation thermique

Entre les points T3 et T4, le bois perd rapidement de la masse (environ 50%). On peut raisonnablement penser que l'on se situe un domaine où les phénomènes de dégradation exothermiques (pyrolyse rapide) du bois prédominent. Il est probable que cette étape soit liée à la dégradation thermique de la cellulose. En effet, on constate que le sommet du pic de DTG de la cellulose pure coïncide avec celui du bois (Figure 25). Le comportement thermique de la cellulose au sein du bois présente donc une certaine similitude avec la cellulose pure. Dans ce cas, la dégradation thermique de la cellulose native débiterait vers 230°C (début de la dégradation thermique de la cellulose pure).

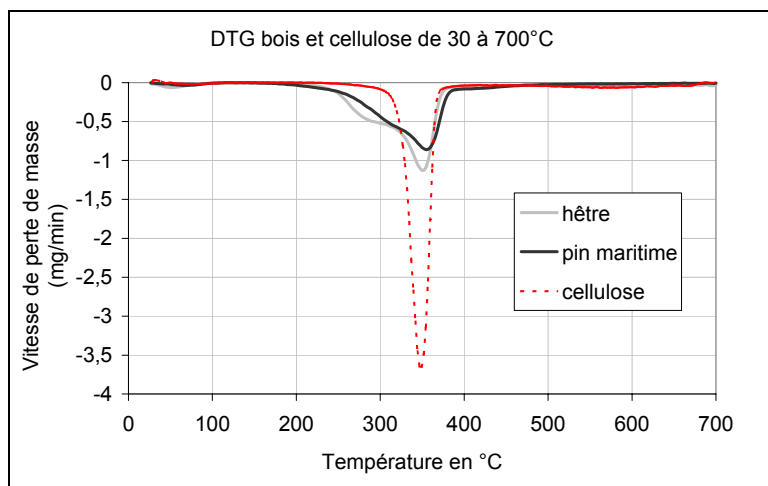


Figure 25. Courbes DTG du hêtre, du pin maritime et de la cellulose : correspondance entre le pic de la cellulose et l'épaulement sur les DTG du bois.

Les produits gazeux de dégradation du bois identifiables par infrarouge sont les mêmes à 300°C et à 360°C (Figure 24, p.78), et sont les suivants : CO, CO₂, eau, acide formique, acide acétique et signal faible de furfural.

Néanmoins, à des températures inférieures et supérieures à T3, les proportions relatives d'acide formique et d'acide acétique varient. Plus la température est élevée, plus le dégagement d'acide formique est important. En effet, l'absorbance de l'acide acétique est plus élevée à 300°C qu'à 360°C, et c'est l'inverse pour l'acide formique (Figure 24). Or, les rapports des coefficients d'absorption molaire de l'acide acétique et de l'acide formique sont constants. En conséquence, la proportion relative de ces deux acides n'est pas la même à 300°C et à 360°C. Ceci est visible sur les spectres du hêtre, et dans une moindre mesure, sur ceux du pin maritime. Ce ne sont donc pas les mêmes réactions chimiques qui sont prépondérantes entre T2 et T3 et entre T3 et T4.

De T3 à T4, la dégradation de la cellulose prédomine. Le maximum de la courbe DTG de la cellulose pure est identique à celui de la courbe DTG du bois. Le spectre infrarouge à 360°C atteste de la présence de CO, CO₂ et H₂O en grande quantité, et ce sont les premiers gaz émis de manière importante lors de la pyrolyse de la cellulose pure. La cellulose jouant un rôle crucial dans la tenue mécanique du bois, une attention particulière doit être portée à sa dégradation.

II.2.d.v. Etape 5 : de T4 à T5 : fin de la réaction

Entre T4 et T5, on assiste à la décroissance brusque de la vitesse de décomposition, en corrélation avec une forte diminution de l'absorbance des spectres IR. La vitesse de perte de masse chute fortement alors que la température continue à augmenter. Or, une augmentation de température devrait accroître la vitesse des réactions de pyrolyse. Cependant, ces réactions sont pratiquement terminées car tout le matériau pouvant réagir a été consommé. On observe donc une diminution de la vitesse de perte de masse. La montée jusqu'à T5 a permis à l'échantillon de réagir quasi totalement vis-à-vis des réactions de pyrolyse susceptibles de rentrer en jeu au cours de la réтификаtion (présentes entre T2 et T4).

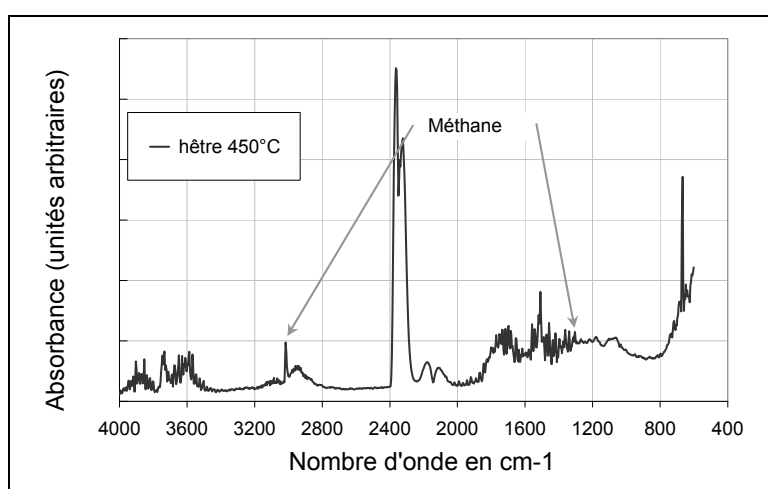


Figure 26. Spectre infrarouge des gaz émis par le hêtre à 450°C.

II.2.d.vi. Etape 6 : de T5 à 700°C : réaction résiduelle

Dans la phase terminale, la valeur absolue de la DTG est faible et quasi constante. Le spectre obtenu à 450°C montre notamment un dégagement de CO, CO₂ et de CH₄ (Figure 26). La présence de méthane indique que l'on est dans une phase décomposition du charbon résiduel des étapes précédentes.

II.2.e. Conclusion

Afin de mieux délimiter le domaine de température de réтификаction et les réactions chimiques mises en jeu, nous avons examiné le comportement thermique du bois et de ses constituants par ATG-IRTF.

Dans les conditions expérimentales choisies (§II.2.b, p.65), la température pour laquelle on observe le début de pyrolyse a été de 190°C pour le hêtre et de 150°C pour le pin maritime. Cette limite inférieure est obtenue à partir des courbes DTG.

Au-delà de cette température, on distingue un premier domaine de pyrolyse. Les produits gazeux émis permettent d'identifier des réactions de dégradation des hémicelluloses et des lignines par le dégagement d'acide formique, d'acide acétique et de méthanol. Les réactions de dégradation de la cellulose y sont minimales ou inexistantes. Au fur et à mesure de l'augmentation de température, la dégradation des hémicelluloses est plus prononcée. On assiste à l'apparition de furfural, une augmentation du dégagement d'acide formique et de méthanol, et une diminution du dégagement d'acide acétique. Les phénomènes de pyrolyse rapide prennent peu à peu le pas sur ceux de la pyrolyse lente. Ce second domaine semble lié à la dégradation active de la cellulose. Il est visible sur la courbe DTG que le comportement thermique de la cellulose dans le bois est proche de celui de la cellulose pure. De plus, tous les produits de dégradation de la cellulose pure se retrouvent dans les produits dégagés par le bois.

Ces observations mettent en évidence la diversité des produits émis au cours de la pyrolyse du bois. Le nombre et la complexité de ces composés limitent la possibilité de contrôler le traitement par l'analyse des gaz.

Les réactions intéressantes pour le bois rétifé sont celles qui prédominent au tout début de la pyrolyse du bois. Pour envisager de déterminer une « limite haute » au domaine de température de la rétificaction, il faudra tenir compte de la dégradation de la cellulose. Dans les conditions de cette étude, la dégradation de la cellulose n'est décelable qu'à partir de 230°C. Il faudra également tenir compte de la tendance du bois à débiter la pyrolyse exothermique (rapide) de ses constituants.

Les réactions exothermiques sont en effet difficiles à contrôler et à étudier. Dans une réaction on a à la fois les phénomènes thermodynamiques et les phénomènes cinétiques. Or, pour l'avancement d'une réaction exothermique, la cinétique prend le pas sur la thermodynamique. Il est alors difficile, par exemple de déterminer une température de décomposition (Guilhot 2001). C'est précisément cette difficulté à connaître la température de début des réactions exothermiques qui rend la réтификаtion délicate à effectuer.

Cette première partie a donc permis de donner une première approximation du domaine de température de la réтификаtion. La partie qui suit examine le comportement thermique de la cellulose au voisinage de cette température, dans le but de mieux cerner l'influence de la réтификаtion sur ce constituant.

II.3. Dégradation isotherme de la cellulose

La cellulose est souvent considérée comme le constituant de structure de la paroi cellulaire du bois. Afin d'altérer le moins possible les propriétés mécaniques du bois, il s'avèrerait donc intéressant de ne pas dépasser la température à partir de laquelle elle est susceptible de se dégrader. Il est donc primordial de mieux cerner la dégradation thermique de la cellulose.

L'étude qui précède a montré que la température pour laquelle la dégradation de la cellulose devient sensible est de 230°C, lors d'une montée en température de 30 à 700°C à 10°C.min⁻¹. Cette température n'est déterminée que pour une rampe en température donnée. Il est possible que la dégradation ait débuté de manière non détectable à des températures plus basses.

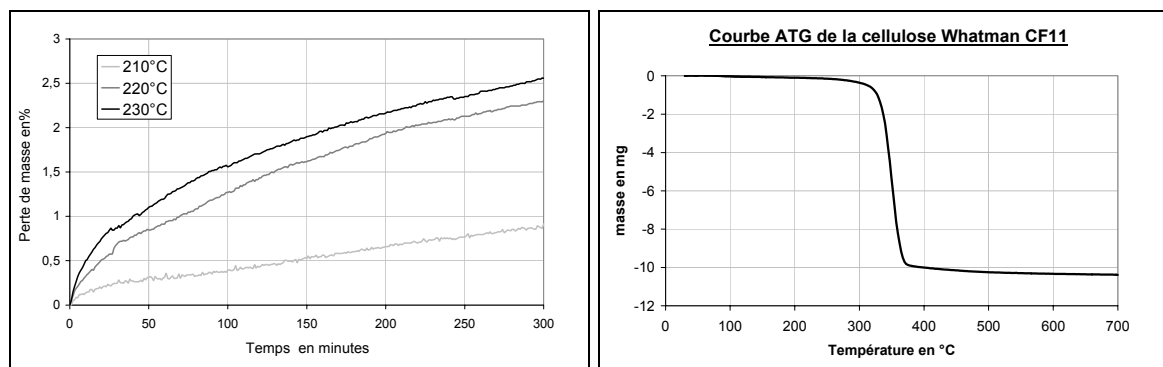


Figure 27. Isothermes de la cellulose CF11 à 210°C, 220°C et 230°C et courbe ATG de la cellulose de 30 à 700°C.

Dans le but de déterminer la tenue thermique de la cellulose à des températures inférieures à 230°C, nous avons étudié le comportement isothermes d'échantillons de 10 mg de cellulose Whatman CF11 : à 210°C, 220°C et 230°C. Ces isothermes ont été réalisées sous balayage d'azote, à 12 ml.min^{-1} .

La programmation en température choisie est la suivante :

- Une rampe à $30^\circ\text{C.min}^{-1}$, allant de 30 à 150°C.
- Un palier de 20 min à 150°C destiné à rendre l'échantillon anhydre.
- Une rampe à vitesse de montée maximale ($99^\circ\text{C.min}^{-1}$), allant de 150°C à la température choisie pour l'isotherme
- Un palier à la température de l'isotherme au cours duquel la perte de masse anhydre de la cellulose est enregistrée.

D'après la courbe ATG, aucun départ d'eau ne se présente avant le début de la décomposition thermique de la cellulose (vers 230°C) (Figure 27) il est donc possible que la cellulose testée soit proche de l'état anhydre. De plus, nous réalisons un palier à 150°C destiné à rendre l'échantillon anhydre. La perte de masse observée Figure 27 n'est donc pas due au séchage de la cellulose, mais bien à sa décomposition thermique.

La Figure 27 fait apparaître que la cellulose subit une dégradation à toutes ces températures. Par exemple, elle perd environ 0,3% de sa masse au bout de soixante minutes d'exposition à 210°C. Visuellement, on observe une modification sensible de la couleur de l'échantillon qui évolue du blanc éclatant au brun-marron clair en fin d'expérience (Figure 28). La cellulose pure est donc affectée par une exposition prolongée à 210°C, et par voie de conséquence à des

températures plus élevées. Il est donc probable que la cellulose du bois est affectée lors de la réticification.

Aux températures pratiquées pour ces isothermes, il est probable que la pyrolyse lente de la cellulose rentre en jeu. Dans ce cas, il est possible qu'une légère dégradation accompagnée de dépolymérisation, ainsi qu'une modification de la cristallinité aient lieu (Shafizadeh 1984 ; Bhuiyan 2001).

Toutefois, il faut relativiser les observations faites ici. D'une part, les pertes de masse observées sont faibles (1 à 2%). D'autre part, elles sont obtenues pour des durées longues par rapport aux durées habituelles de traitement. Enfin, il est probable que la fraction amorphe de la cellulose soit plus affectée que la fraction cristalline. Il est donc plausible que les modifications qui affectent la cellulose soient trop faibles pour être détectées en DRX (Avat 1993, p. 190 ; Weiland 2000, p. 152).

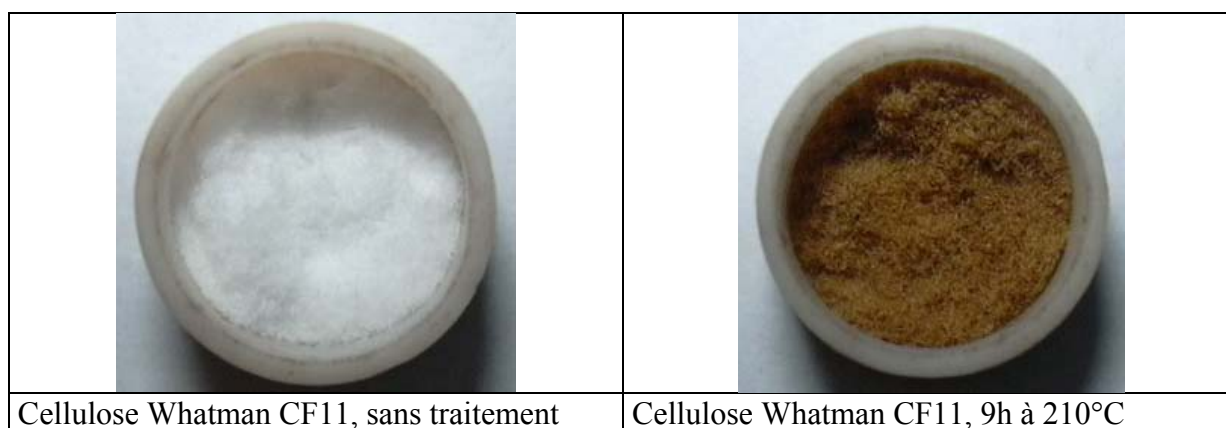


Figure 28. Photos de cellulose Whatman avant et après isotherme à 210°C, 9heures.

Il est donc mis en évidence que tous les constituants du bois sont affectés dans le domaine de température de la réticification. La question cruciale est alors de savoir s'il est possible de minimiser les réactions de dégradation de la cellulose ou de pyrolyse rapide par un choix approprié de température et de durée de traitement. La perte de masse rend compte globalement des réactions en jeu. C'est pourquoi nous avons suivi une méthodologie permettant de tester l'effet du temps et l'effet de la température sur la perte de masse du matériau anhydre. Cette méthodologie vise à faire apparaître si à une température donnée, les réactions entraînant la dégradation mécanique prennent trop d'importance.

Dans ce qui suit, nous appellerons “perte de masse anhydre” du bois, la perte de masse liée uniquement à la dégradation du matériau, et non pas à son séchage ou à sa déshydratation.

II.4. Optimisation de la durée et de la température

II.4.a. Introduction

Optimiser le traitement revient à favoriser les réactions bénéfiques à l’amélioration des propriétés. On peut raisonnablement postuler ici, que ce sont les toutes premières réactions de pyrolyse qui vont conférer les meilleures propriétés au bois. Ces réactions débutent aux températures à partir desquelles une perte de masse est détectable. Ces températures donnent une “limite basse” à la réтификаtion.

Que se passe t-il lorsque la température augmente ? Des réactions de pyrolyse rapide de la matrice de la paroi cellulaire et de destruction de la cellulose entrent progressivement en jeu (voir § II.2.d.iv, p.79). Or la destruction de la cellulose ou la pyrolyse rapide vont affecter plus grandement la résistance mécanique du bois que les réactions de pyrolyse lente. On peut alors penser que toute augmentation de température conduira à une diminution plus importante de la résistance mécanique. C’est ce que nous essayerons de déterminer ici. Pour cela, nous allons examiner si dans la gamme de température étudiée, une augmentation de la durée de traitement a les mêmes effets qu’ une augmentation de température.

Si cette hypothèse est vérifiée, pour une perte de masse fixée, le matériau final présentera des propriétés voisines quelle que soit la température de traitement. La durée sera alors fixée en fonction de la température pour obtenir une perte de masse donnée. Plus la température sera basse, plus la durée devra être longue.

Dans le cas contraire, toute augmentation de température favorisera les réactions nuisibles à la résistance mécanique. Une optimisation du traitement est alors envisageable en réduisant la température et en augmentant la durée.

Plus précisément, nous allons essayer d'établir le domaine de température pour lequel une équivalence peut être trouvée. Au delà de la température maximale de ce domaine, il n'y a plus équivalence et la dégradation mécanique devient plus importante. Cette température maximale fera donc office de "limite haute" à ne pas dépasser si l'on veut préserver au mieux la résistance mécanique du bois.

Cette démarche est détaillée dans la partie qui suit. Tout d'abord, nous présenterons les hypothèses de travail de cette étude. Ensuite, la méthode employée pour tester si l'effet de l'augmentation du temps et de la température est le même est présentée, ainsi que son application dans le cas de la pyrolyse du bois. Puis, nous préciserons l'échantillonnage et la méthode expérimentale mise en œuvre. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus pour le hêtre et pour le pin maritime.

II.4.b. Hypothèses sur les réactions de pyrolyse

II.4.b.i. Remarques

L'étude par ATG-IRTF a montré que la pyrolyse du bois est constituée par un ensemble de réactions concomitantes qui affectent tous ses constituants. Les hémicelluloses, la cellulose et les lignines sont affectées. La cellulose est souvent considérée comme jouant un rôle primordial dans les propriétés et la résistance mécanique du bois. Donc, dès qu'elle commence à se décomposer, une diminution de la résistance mécanique a lieu. Toutefois, il se peut que les hémicelluloses jouent également un rôle important dans la résistance mécanique du bois. Certains auteurs ont trouvé une corrélation entre la diminution de la résistance mécanique et la dégradation des hémicelluloses par la pourriture brune (Winandy 1993). Toutes les réactions en jeu lors du traitement sont donc susceptibles de produire une diminution de la résistance mécanique. La perte de résistance mécanique apparaît donc comme inévitable.

II.4.b.ii. Hypothèses sur les réactions en jeu

En nous basant sur l'étude du paragraphe II.2.d, p.74, faisons l'hypothèse que l'on peut classer les réactions mises en jeu lors de la pyrolyse du bois en deux groupes. Ces deux groupes induisent à la fois une augmentation de durabilité, une augmentation de stabilité, et une diminution de la résistance mécanique. Cependant, le premier groupe favorise la

stabilisation et l'amélioration de la durabilité, contrairement au second groupe, qui favorise la perte de résistance mécanique (Tableau 5). Dans le domaine de températures de la réтификаction, il est possible que ces deux groupes de réactions soient en compétition.

Modifications des propriétés	Premier groupe	Second groupe
Augmentation de stabilité	++	+
Augmentation de durabilité	++	+
Diminution de résistance mécanique	+	++

Tableau 5. Récapitulatif des hypothèses sur les deux groupes de réactions de pyrolyse.

A basse température (200°C), seule la pyrolyse lente peut être prise en compte (réactions correspondant plutôt au premier groupe), les autres réactions peuvent être négligées. Lorsque la température de traitement augmente, les réactions de pyrolyse rapide et de destruction de la cellulose augmentent (réactions du second groupe), jusqu'à devenir prépondérantes.

II.4.b.iii. Conséquence pour la vitesse de perte de masse

Suivant cette hypothèse, il serait profitable de rétifier à "basse température". D'autre part, l'amélioration des propriétés finales du bois dépend du "niveau" de traitement. Ce niveau de modification du matériau (correspondant à une perte de masse anhydre donnée) doit être suffisamment important pour conférer au bois la stabilité et la durabilité souhaitées. Un abaissement de la température de traitement doit être associé à un allongement de sa durée, pour que la perte de masse anhydre voulue soit atteinte.

Le premier et le second groupe de réactions induisent tous deux une perte de masse anhydre de l'échantillon. Or, la vitesse de perte de masse anhydre doit dépendre du type de réactions en jeu. Les réactions du premier groupe induiront donc une vitesse de perte de masse différente des réactions du second groupe. Par ailleurs, la perte de masse de l'échantillon est le seul moyen de contrôle de l'avancement de la pyrolyse.

Sur ces bases, si la contribution des deux groupes est la même sur tout le domaine de températures de rétificaction (180 à 260°C), alors les propriétés du bois traité devraient être les mêmes pour un traitement de courte durée à haute température et un traitement de longue durée à basse température.

	Premier Groupe	Second Groupe
Réactions en jeu	Pyrolyse lente	Pyrolyse rapide Dégradation de la cellulose
Vitesse de perte de masse	V_{G1}	V_{G2}

Tableau 6. Cinétique de pyrolyse des deux groupes de réaction : vitesses de perte de masse différentes.

Le but de cette étude est donc de tester l'effet du temps et de la température sur les transformations du bois, grâce à l'étude de la vitesse de perte de masse.

On peut raisonnablement penser que l'effet de l'augmentation du temps et de la température ne sera pas identique sur tout le domaine de température étudié. Il faudrait que les vitesses de perte de masse (V_{G1} et V_{G2} , p.89) restent "proportionnelles" entre elles, c'est à dire qu'elles suivent la même loi d'activation thermique et s'attaquent à la même zone réactionnelle. Or, le premier groupe concerne plus particulièrement la matrice de la paroi cellulaire alors que le second groupe est plus lié à la cellulose. On n'a donc pas les mêmes zones de réaction.

Le fait de ne considérer que deux groupes de réactions est une simplification du système très importante. La pyrolyse du bois est constituée d'un grand nombre de réactions concomitantes, qui produisent beaucoup de composés différents (voir §II.2.d p.74).

En réalité, c'est un nombre important de réactions qui sont en jeu, avec chacune sa propre loi de vitesse et sa propre zone de réaction. La chance d'obtenir une équivalence entre les deux paramètres apparaît alors comme minime. Néanmoins, cela donnera la possibilité d'optimiser le traitement.

II.4.c. Test d'affinité en température

II.4.c.i. Principe du test

Le test d'affinité (Barret 1973) en température consiste à tracer la vitesse de réaction (ici, DTG en mg/min) en fonction de l'avancement (ici, perte de masse anhydre Δm en mg) au cours de deux isothermes (Figure 29).

Le test d'affinité permet de savoir si pour deux isothermes données, il existe un rapport d'affinité entre les deux vitesses considérées. Cela revient à dire que les vitesses sont proportionnelles quel que soit l'avancement (dans notre cas, la perte de masse). Autrement dit, il est possible de superposer les courbes isothermes par changement d'échelle.

Si ce test se vérifie, on peut considérer que les réactions se déroulent de la même manière aux deux températures différentes. Ainsi, ce test permet de vérifier si ce sont les mêmes phénomènes qui se produisent dans le matériau au cours de la réaction.

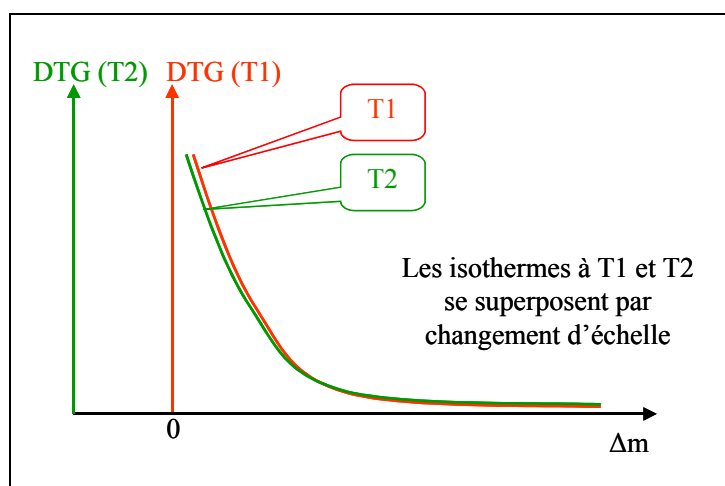


Figure 29. Test d'affinité en température.

Il est à noter que la complexité du phénomène de pyrolyse ne permet pas de modélisation rigoureuse des réactions. Il est probable que plus les températures de deux isothermes seront éloignées, plus les réactions en jeu seront différentes, et moins le test d'affinité se vérifiera.

Le but poursuivi par cette étude est de tester si cette affinité se vérifie sur un certain domaine de température. Nous choisirons donc une température de référence, qui correspondra à la température "limite basse" de la réification. Puis nous verrons si le test d'affinité se vérifie pour températures supérieures croissantes.

II.4.c.ii. Application à la pyrolyse du bois

Nous avons réalisé des expériences isothermes en analyse thermo-gravimétrique, dans un domaine de température correspondant à la réification, et nous avons utilisé la démarche suivante :

1. Choix d'une température de référence à partir de l'étude de la perte de masse

2. vérification de l'affinité des courbes de la vitesse de perte de masse (DTG) en fonction de la perte de masse (Figure 29).

Signalons également que l'étude présentée ici est basée sur la mesure de la perte de masse et la vitesse de perte de masse, et que ces deux grandeurs dépendent fortement des conditions expérimentales (masse et géométrie des échantillons, vitesse de balayage des gaz, vitesse de montée en température...). Les conclusions de cette étude se rapporteront uniquement à nos conditions opératoires.

II.4.d. Echantillons et méthode

Les échantillons sont constitués de 10 mg de hêtre ou de pin maritime broyés et tamisés entre 212 et 150 microns.

La programmation en température choisie est la suivante :

- Une rampe à $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, allant de 30 à 150°C .
- Un palier de 20 min à 150°C destiné à rendre l'échantillon anhydre.
- Une rampe à vitesse de montée maximale ($99^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), entre 150°C et la température choisie pour l'isotherme.
- Un palier à cette température avec une durée fixée à 3 h.

Les températures des isothermes sont réparties régulièrement dans le domaine de températures de réification : 160°C , 180°C , 200°C , 210°C , 220°C , 230°C , 240°C , 250°C , 260°C .

Les courbes de perte de masse anhydre présentées sont tracées à partir des mesures ATG. On considère que l'échantillon est anhydre à la fin du palier isotherme de 150°C .

La perte de masse anhydre en mg, s'exprime par :

$$\Delta m = M_{150} - M_t \quad [2-1]$$

Le pourcentage de perte de masse anhydre se calcule alors à l'aide de l'équation [2-2] :

$$\Delta M_a = 100 \times \frac{M_{150} - M_t}{M_{150}} \quad [2-4]$$

où :

ΔM_a est la perte de masse anhydre en %,

M_t est la masse au temps t,

M_{150} est la masse anhydre de l'échantillon à la fin du palier à 150°C.

La vitesse de perte de masse anhydre est simplement exprimée en valeurs positives à partir de la DTG (en $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$).

II.4.e. Résultats et discussion

Les pertes de masse anhydre au cours des trois premières heures d'isotherme sont présentées sur la Figure 30 pour le hêtre et sur la Figure 31 pour le pin maritime.

II.4.e.i. Remarques

Dans les premiers instants de l'isotherme, plus la température est élevée, plus la perte de masse est importante. En revanche, la vitesse de perte de masse décroît au cours du temps. Ainsi, en première approche, la température va jouer un rôle prépondérant par rapport à la durée d'exposition.

Aux températures élevées (230-260°C), la perte de masse ne se stabilise pas à la fin du palier de température (3 h). La réaction de pyrolyse n'arrive donc pas à son terme dans ces conditions.

Rappelons qu'il est probable que les réactions en jeu à différentes températures ne soient pas identiques, optimiser les paramètres temps et température devient alors crucial.

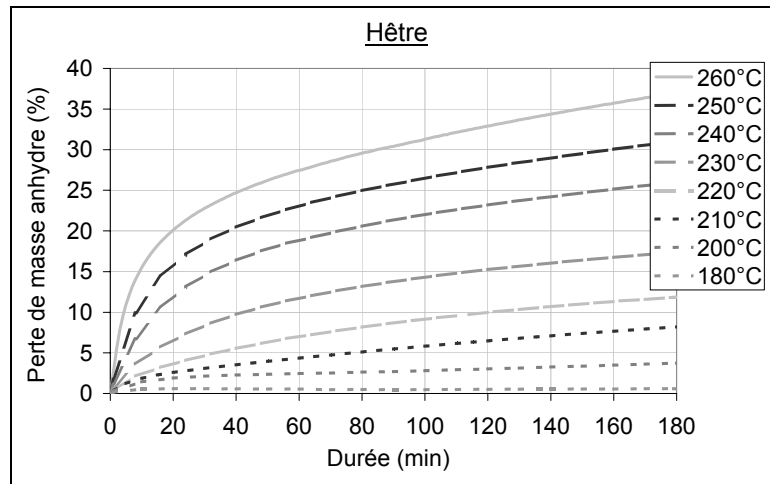


Figure 30. Perte de masse anhydre du hêtre.

II.4.e.ii. Choix d'une température de référence

En ATG, la perte de masse est quasi nulle pour le hêtre au cours des trois premières heures à 180°C (Figure 30).

Pour le pin maritime, à 160°C et à 180°C, il existe une perte de masse qui se stabilise rapidement (Figure 31). De plus, ces deux isothermes se superposent parfaitement. Ce résultat est conforme aux observations effectuées lors de l'étude dynamique. Le pin débute sa dégradation à des températures inférieures à celle du hêtre (voir §II.2.d.iii, p.77). Ce phénomène peut être expliqué par l'évaporation de résine au cours du traitement. Etant donné qu'après un certain temps la masse se stabilise, il est probable qu'aucune dégradation des constituants du bois n'a lieu à ces températures.

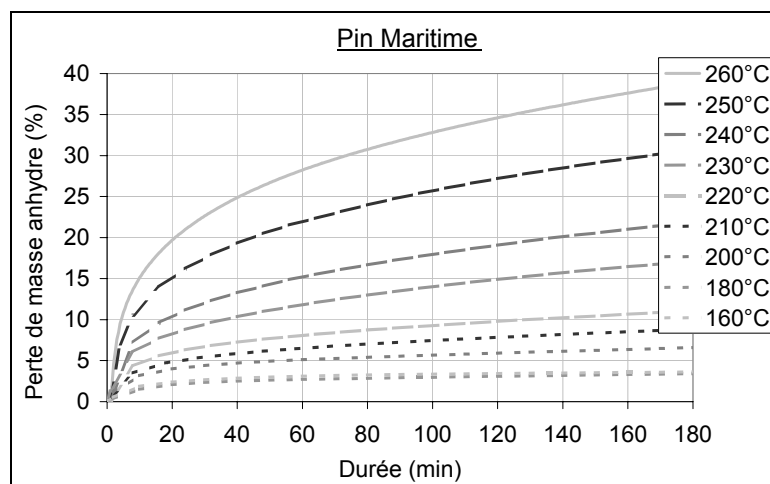


Figure 31. Perte de masse anhydre du pin maritime à différentes températures.

A partir de 200°C, les pertes de masse deviennent significatives pour le hêtre comme pour le pin maritime. De plus, la pratique de la réтификаction montre qu'en-dessous de 200°C, les transformations de la matière sont quasi inexistantes. C'est donc cette température que nous choisissons comme référence.

II.4.e.iii. Résultats du test d'affinité en température

Les courbes DTG en fonction de la perte de masse pour le pin maritime et pour le hêtre sont présentées respectivement sur les Figure 32 et Figure 33. Les premiers points sont souvent instables et ne permettent pas d'analyse.

Les courbes ne se superposent pas parfaitement. Cela peut être attribué à la complexité des réactions en jeu au cours de la pyrolyse du bois, ainsi qu'à l'hétérogénéité du matériau. Nous nous attacherons simplement à noter les comportements qui se rapprochent de l'affinité.

Pour le pin maritime, il est visible que les courbes à 200 et 210°C sont relativement bien superposables. Les courbes à 200 et 220°C sont également proches, mêmes si elles ne sont pas rigoureusement superposables. Pour des températures supérieures (230°C, 240°C, 250°C, 260°C) plus on s'éloigne de la température de référence et plus l'écart entre les courbes est grand.

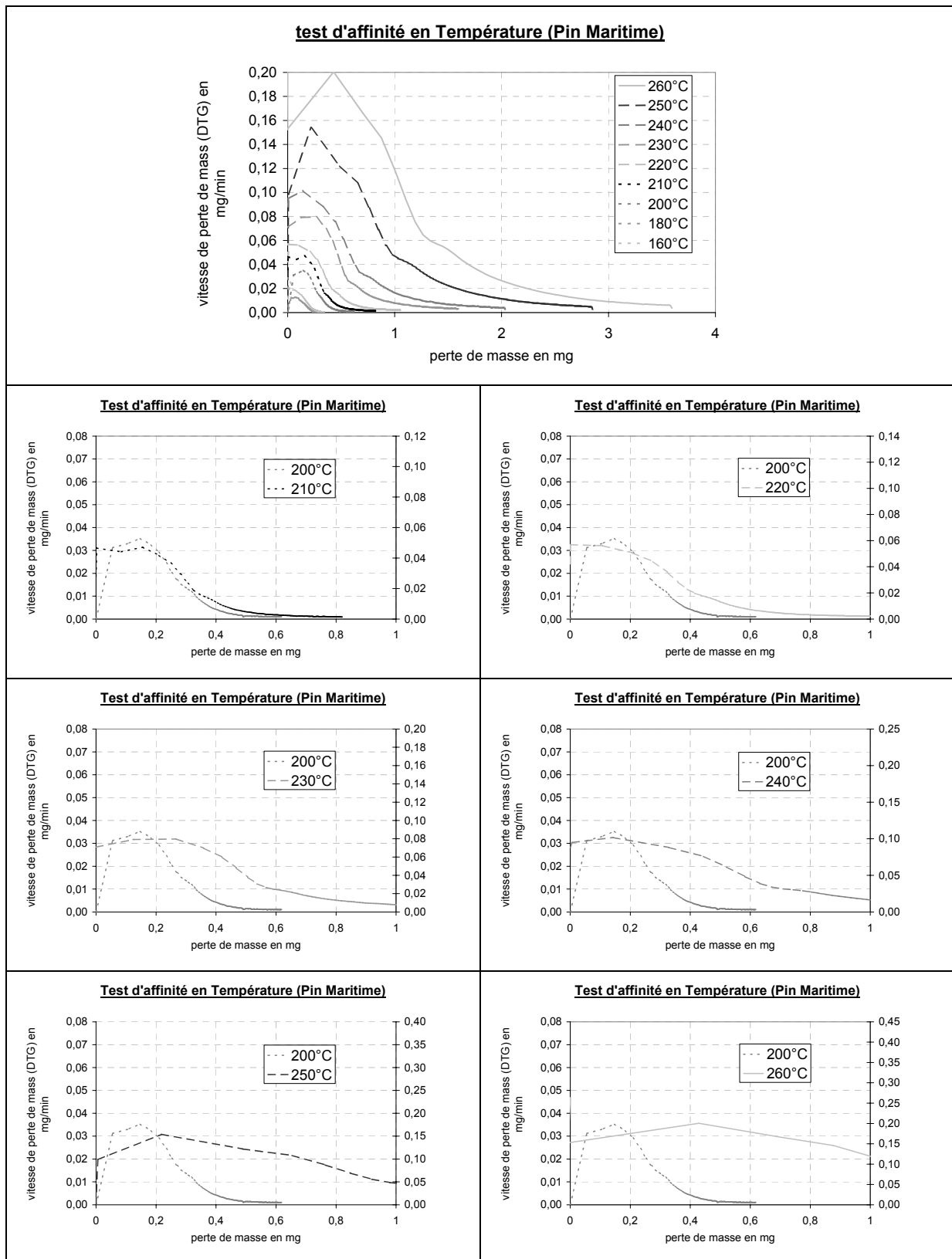


Figure 32. Résultats du test d'affinité en température sur le pin maritime.

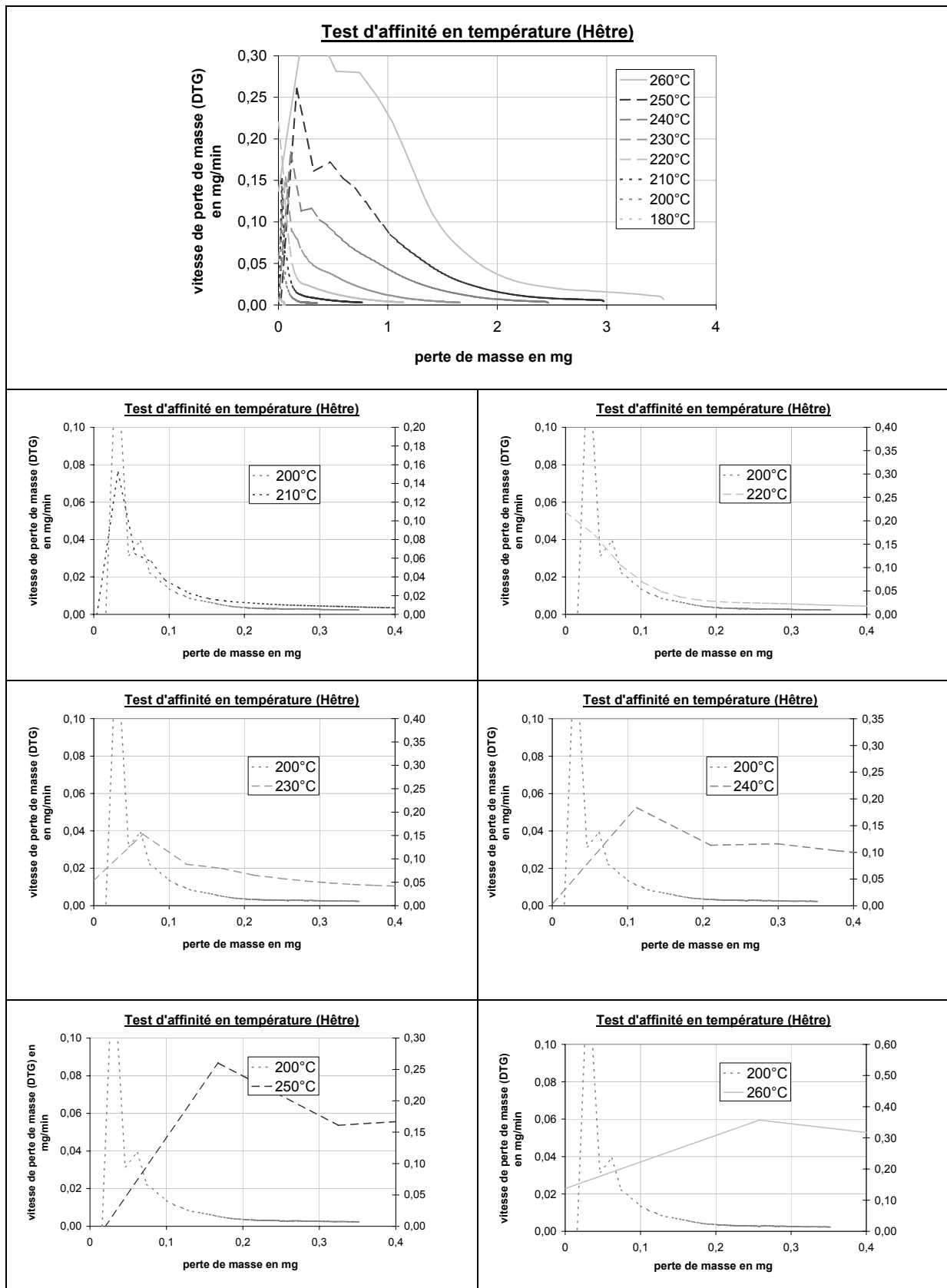


Figure 33. Résultats du test d'affinité en température sur le hêtre.

Pour le hêtre, les mêmes remarques peuvent être faites. Il apparaît que les isothermes à 210 et 220°C peuvent se superposer relativement bien sur l'isotherme à 200°C ; et d'une manière plus évidente que pour le pin maritime. A partir de 230°C, le comportement change et cette superposition n'est plus envisageable. Plus la température augmente et plus on s'éloigne de l'affinité.

On peut donc conclure que de 200 à 220°C, les mêmes phénomènes entrent probablement en jeu au cours de la pyrolyse. On peut supposer que les réactions du groupe 1 sont prépondérantes.

Au contraire lorsque la température dépasse 230°C, les réactions du groupe 2 prennent une part de plus en plus importante. En conséquence, la vitesse de perte de masse suit une évolution différente et l'affinité n'est plus vérifiée.

Notons que la température à laquelle les courbes ne sont plus superposables (230°C) est celle à laquelle nous avons noté le début de la dégradation de la cellulose ou de la pyrolyse rapide. Il semblerait donc ces réactions (groupe deux) s'amorcent et ont un impact significatif au-delà de 230°C.

II.4.e.iv. Conclusion sur l'optimisation du traitement

Entre 200 à 220°C, le test d'affinité du hêtre et du pin maritime est vérifié de manière satisfaisante. Ainsi, quelle que soit la température choisie dans ce domaine, les réactions responsables de la perte de résistance mécanique ne sont pas favorisées.

A partir de 230°C, par contre, les réactions du deuxième groupe (dégradation de la cellulose et débuts de pyrolyse rapide) prendront de l'importance et pourront conduire à une perte de résistance mécanique.

Ceci donne la possibilité d'optimiser les paramètres de traitement. En effet, on pourra augmenter la température de traitement jusqu'à 220°C en évitant les réactions responsables de la perte de résistance mécanique. Si nos hypothèses et nos observations sont justes, en allongeant la durée de traitement entre 200 et 220°C, on pourra atteindre des stabilisations et des durabilités aussi bonnes qu'à des températures supérieures à 230°C pour des durées plus courtes, mais avec une résistance mécanique préservée.

II.5. Conclusion

Cette première partie nous a d'abord permis de mieux cerner les réactions mises en jeu au cours de la pyrolyse de poudre de bois. Il apparaît que les réactions pertinentes pour le traitement thermique du bois ont lieu à des températures inférieures à 230°C. A ces températures, les hémicelluloses sont les constituants les plus affectés. Les lignines subissent également une modification. L'altération de la cellulose est présente mais reste très limitée. Au-delà de 230°C, la cellulose Whatman CF11 est affectée de manière plus importante. La comparaison avec des courbes DTG du bois et de la cellulose, permet d'observer que le comportement de la cellulose native du bois est proche de celle de la cellulose Whatman.

Dans un deuxième temps, nous avons mis en œuvre une méthode "procédé" pour tester l'influence du temps et de la température entre 200°C et 260°C. Les résultats obtenus suggèrent qu'entre 200°C et 220°C, une augmentation de température aura les mêmes effets sur le matériau qu'une augmentation de la durée de traitement. A partir de 230°C, le comportement diffère, et de nouvelles réactions interviennent.

Cette première approche de l'effet des paramètres (temps et température) restreint le domaine de température dans lequel on peut optimiser le traitement. Toutefois, les résultats obtenus sont spécifiques à nos conditions expérimentales. Ils ne peuvent en aucun cas être transposés directement au traitement thermique du bois massif. L'étape suivante de notre étude consistera donc à examiner le comportement d'échantillons massifs, pour pouvoir généraliser les résultats obtenus ici sur de la poudre. Dans le chapitre suivant, l'influence du temps et de la température est abordée en termes de propriétés d'usage du bois (gonflement, durabilité et résistance).

Chapitre III. Influence de la température et de la durée du traitement sur les propriétés d'usage du matériau

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné le comportement du bois au cours de la pyrolyse, par le biais de sa perte de masse anhydre. L'étude en isotherme a été menée en vue d'optimiser les paramètres temps et température. Les réactions ayant cours pendant la pyrolyse sont nombreuses. Certaines peuvent conduire à des modifications physico-chimiques du matériau sans pour autant provoquer de perte de masse. Par exemple, des réactions de dépolymérisation ou de réticulation n'induisent pas forcément de perte de masse. Il est donc possible que la perte de masse ne rende pas compte de la totalité des modifications induites par le traitement thermique sur les propriétés d'usage du bois.

Pour compléter la connaissance de l'influence du temps et de la température sur le matériau, il convient donc de s'intéresser à ses propriétés. Cela revient à établir l'influence séparée des deux paramètres du traitement sur la stabilité dimensionnelle, la résistance mécanique et la durabilité du bois traité. Ceci devrait nous permettre d'établir une cohérence avec les résultats du chapitre II et éventuellement d'optimiser les paramètres du traitement thermique.

La seconde partie de l'étude présentée ici concerne l'influence du temps et de la température sur la couleur, la perte de masse et la densité. Ces propriétés sont facilement et rapidement mesurables, donc avantageuses pour le suivi du traitement. Nous avons cherché à établir comment ces trois propriétés peuvent être utilisées, en nous basant sur les trois questions suivantes :

- La perte de masse et la couleur permettent-elles de distinguer l'effet du temps et de la température ?
- Dans quelle mesure peuvent-elles servir à contrôler l'homogénéité du traitement ?
- Permettent-elles de prévoir les propriétés d'usage du bois traité thermiquement avec une précision suffisante ?

III.2. Influence du couple durée – température de traitement sur les propriétés d'usage du matériau

III.2.a. Echantillons et traitements

Le contrôle des propriétés d'usage (résistance mécanique, durabilité et stabilité dimensionnelle) s'effectue sur des échantillons de taille macroscopique (de l'ordre de la dizaine de cm³). Compte tenu de l'hétérogénéité naturelle du matériau de départ, la mesure de ces propriétés nécessite un nombre d'échantillons important. L'utilisation du four pilote décrit au chapitre I permet de traiter suffisamment de matériau en une fois. Le traitement simultané de 16 planches permet de faire un échantillonnage complet et représentatif du lot. De cette manière, la différence entre les valeurs moyennes des différents lots est statistiquement significative.

Les essences étudiées sont le hêtre et le pin maritime. Avant traitement, les planches sont équilibrées pendant une durée minimale de 6 semaines en enceinte climatique à 20°C et 65% HR. 16 planches de dimensions 850*25*85mm sont prélevées au hasard dans le lot pour traitement. Avant chaque traitement, un cube est prélevé en bout de planche pour la mesure de l'humidité. La masse de ce cube à 20°C et 65 % HR est relevée (M_{65}), puis il est placé en étuve à 103°C jusqu'à masse constante. Sa masse anhydre est alors mesurée (M_0). L'humidité est calculée à partir de l'équation [1-4] (chapitre I, p.37). La masse et les dimensions des planches sont également mesurées.

21 traitements ont été effectués. Les paramètres des traitements et leur nomenclature sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 7). En ce qui concerne la nomenclature, H désigne le hêtre et PM le pin maritime. Un numéro correspondant à une valeur donnée des paramètres temps et température est attribué à chaque traitement.

Juste après le traitement, la masse et les dimensions de chaque planche sont mesurées à l'état rétifé anhydre. Les planches sont ensuite stockées en enceinte climatique à 20°C et 65% HR jusqu'à l'équilibre (6 semaines). Des échantillons sont alors découpés pour les mesures des diverses propriétés : humidité d'équilibre, gonflement volumique, essais mécaniques, essais de durabilité.

Les essais de stabilité dimensionnelle et de résistance mécanique ont été réalisés uniquement sur le hêtre. Les essais de durabilité ont été réalisés à la fois sur le hêtre et sur le pin maritime.

N° de traitement	Température (°C)	Durée (min)	Essence
H-1	200	5	Hêtre
H-2	220	5	Hêtre
H-3	240	5	Hêtre
H-4	260	5	Hêtre
H-5	200	60	Hêtre
H-6	220	60	Hêtre
H-7	200	180	Hêtre
H-8	220	180	Hêtre
H-9	200	600	Hêtre
PM-1	200	5	Pin Maritime
PM-2	220	5	Pin Maritime
PM-3	240	5	Pin Maritime
PM-4	260	5	Pin Maritime
PM-5	280	5	Pin Maritime
PM-6	200	60	Pin Maritime
PM-7	220	60	Pin Maritime
PM-8	240	60	Pin Maritime
PM-9	200	180	Pin Maritime
PM-10	220	180	Pin Maritime
PM-11	200	600	Pin Maritime
PM-12	220	600	Pin Maritime

Tableau 7. *Nomenclature et paramètres des traitements.*

III.2.b. Effet de la durée et de la température de traitement sur le gonflement volumique total du hêtre

III.2.b.i. Méthode expérimentale de mesure du gonflement volumique total

Le gonflement volumique total est mesuré entre l'état saturé et l'état anhydre. Des cubes de 2 cm d'arête sont taillés et immergés jusqu'à saturation dans l'eau. Le volume de l'échantillon est mesuré à l'état saturé (V_S). Ensuite, les échantillons sont séchés à l'air et en étuve à 103°C jusqu'à masse constante. Le volume du cube est alors mesuré à l'état anhydre (V_0). Le gonflement total est évalué grâce à l'équation [1-5] (voir §I.3.d.ii, p.37).

Trois cubes par planche ont été prélevés, soit un total de 48 cubes par traitement.

III.2.b.ii. Résultats et discussion

Pour une durée de traitement fixée à 5 min, le gonflement volumique du hêtre diminue avec l'augmentation de la température de traitement (Figure 34). On obtient de la même manière une diminution du gonflement avec l'allongement de la durée de réтификаtion à 200°C ou à 220°C (Figure 35).

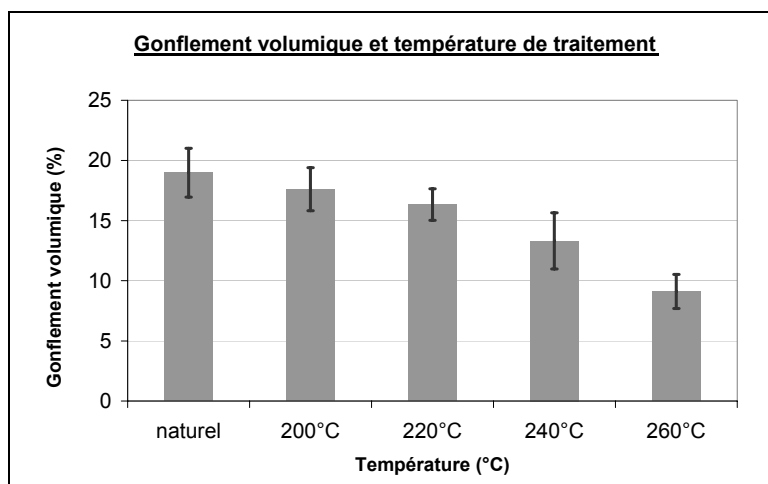


Figure 34. Evolution du gonflement volumique en fonction de la température de traitement.

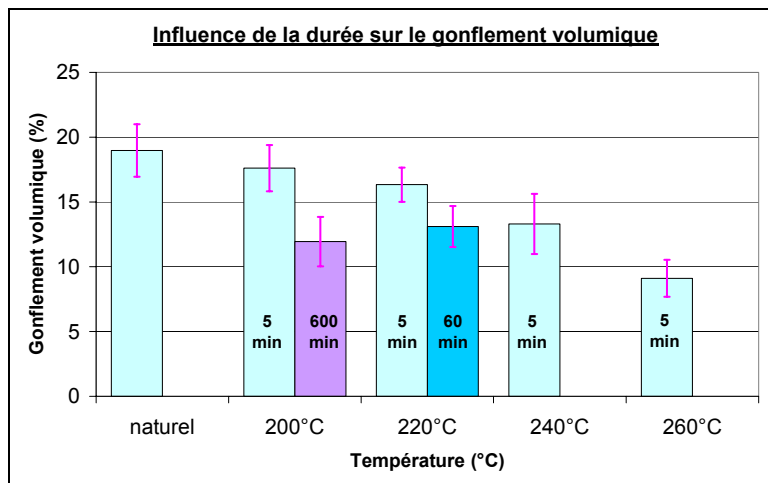


Figure 35. Influence de la durée de traitement sur le gonflement volumique.

La diminution du gonflement total s'accroît aux hautes températures (240 et 260°C), mais n'est pas complète. On n'obtient pas un matériau totalement stabilisé. Par ailleurs, l'humidité d'équilibre du bois à 65 % HR est sérieusement réduite dès 200°C (Annexe B-1). Il semble donc que ce ne soient pas les mêmes modifications du bois qui entraînent la diminution de l'humidité d'équilibre et celle du gonflement total.

III.2.c. Effet de la durée et de la température de traitement sur la résistance mécanique du hêtre

III.2.c.i. Méthode expérimentale

Trois barreaux par planche ont été prélevés, soit 48 barreaux par traitement. Ces barreaux de section carrée (2 cm d'arête) sont taillés soigneusement dans les plans ligneux du bois. Leur longueur est de 36 cm conformément à la norme NF B 51-008 sur la résistance en flexion du bois (AFNOR 1987a). La mesure est effectuée sur un banc de flexion 4 points. La flexion 4 points produit une contrainte constante entre les deux rouleaux d'appui intérieurs. Les valeurs moyennes présentées ont été obtenues en prenant en compte toutes les valeurs du lot.

Cette méthode permet une mesure de la « contrainte conventionnelle en rupture ». Dans la bibliographie anglo-saxonne, cette contrainte conventionnelle à la rupture est désignée par MOR (Modulus of rupture) (AFNOR 1987a, p.5 ; Bodig 1982, p. 432). Le MOR n'est pas une grandeur caractéristique du matériau mais une grandeur effective (§I.3.d.i, p.34).

III.2.c.ii. Résultats et discussion

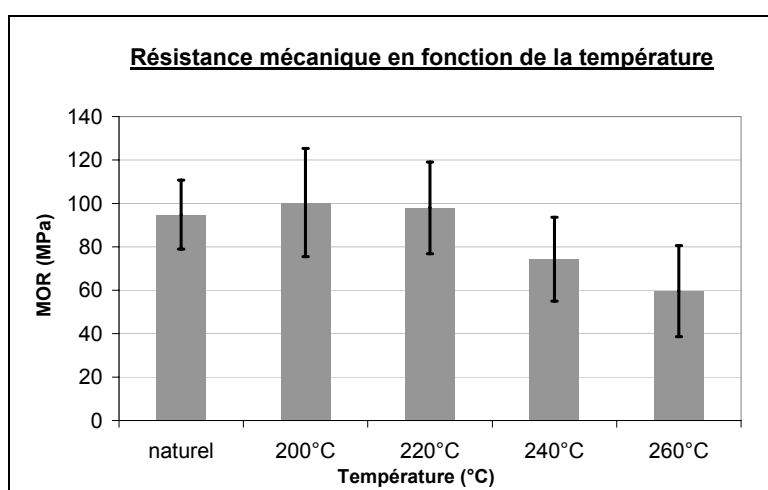


Figure 36. Evolution de la résistance mécanique en fonction de la température de traitement.

Les dispersions sont très importantes, mais le nombre élevé d'échantillons permet un traitement statistique des données, qui autorise à considérer si deux valeurs sont significativement différentes (annexe B-2).

Pour une durée de traitement constante de 5 min, jusqu'à 220°C, la valeur moyenne du module de rupture n'est pas abaissée par le traitement. Une baisse sensible apparaît à 240°C et s'accroît à 260°C.

L'augmentation de la durée de traitement (10 heures à 200°C ou 1 heure à 220°C) conduit également à un abaissement de la résistance mécanique (Figure 37).

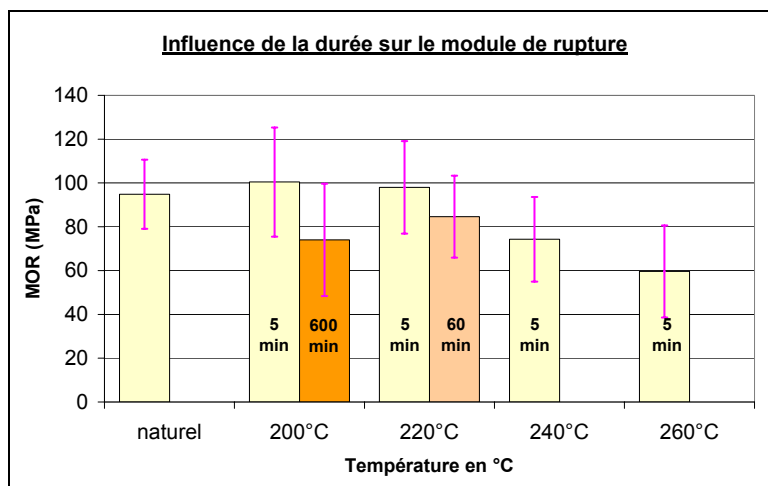


Figure 37. Influence de la durée de traitement sur le module de rupture du bois.

III.2.d. Effet de la durée et de la température de traitement sur la résistance aux attaques fongiques

III.2.d.i. *Attaque du bois par les champignons : approche bibliographique*

◆ Aspect macroscopique, structure et cycle de vie (Zabel 1992 ; Fengel 1983)

Le terme de moisissure est utilisé de façon empirique pour désigner tous les champignons microscopiques qui intéressent l'économie et l'environnement humain (Roquebert 1998). L'appareil végétatif des champignons (impliqué dans leur nutrition et leur développement) est constitué par de petites cellules tubulaires interconnectées, appelées hyphes. Les hyphes sont adaptés pour pénétrer, digérer extérieurement, absorber et métaboliser une gamme étendue de matériaux organiques (plantes, bois). L'ensemble des hyphes constitue un réseau : le mycélium (Figure 38).

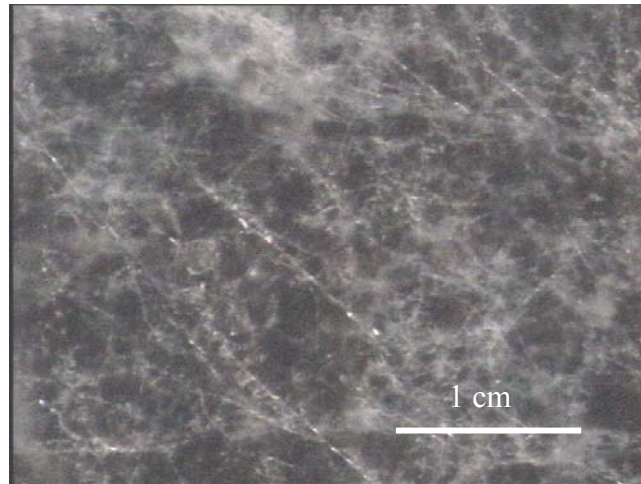


Figure 38. *Mycélium de Coriolus versicolor.*

La colonisation du substrat est réalisée par extension et ramification des hyphes. Leur accroissement s'effectue par le sommet. Les parties terminales sont des parties actives, où s'effectuent l'essentiel des activités de synthèse et de dégradation nécessaires à la croissance et à la reproduction. Ces parties terminales sont caractérisées par la présence de nombreuses vésicules cytoplasmiques contenant les enzymes et les précurseurs de synthèse de la matière cellulaire. Les hyphes sont appliqués sur le substrat. Ils absorbent à travers leur paroi, l'eau, les substances nutritives et les ions qui y sont contenus. Dans les zones actives, il y a en permanence des échanges entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule.

Les champignons sont des organismes hétérotrophes : ils ne peuvent pas synthétiser la matière organique à partir du CO_2 de l'air. Ils doivent donc puiser dans le milieu ambiant l'eau, l'énergie et les substances organiques et minérales nécessaires à la synthèse de leur propre matière. Les champignons peuvent être saprophytes (se développant sur des substrats morts ou inertes), parasites (se développant au détriment d'organismes vivants qu'ils finissent par tuer) ou symbiotiques (s'associant bénéfiquement avec un autre organisme).

Les champignons saprophytes aident à la dégradation et au recyclage de la matière organique. Ce sont des organismes qui absorbent leurs aliments à travers la paroi de leur appareil végétatif (absorbotrophes). Les organismes absorbotrophes produisent une grande variété d'enzymes extracellulaires (oxydases, hydrolases, etc.) et peuvent utiliser, en les dégradant, la plupart des substrats organiques naturels, y compris la cellulose, la chitine, l'amidon et la lignine. Ces hydrates de carbone sont métabolisés pour produire de l'énergie et des précurseurs pour la synthèse du matériel cellulaire.

Les principaux facteurs environnementaux déterminants pour le développement des champignons sont : la température (optimum autour de 20°C), l'humidité (65% HR minimum), le pH (optimum entre 5,5 et 7,5) et la présence d'oxygène (organismes aérobies).

La reproduction des champignons se fait par sporulation. Lorsque le substrat commence à s'épuiser, les moisissures doivent en coloniser d'autres. Cette fonction est assurée par la formation de spores. Les spores sont des éléments de conservation et de dispersion qui se détachent et survivent aux conditions difficiles avant d'aller contaminer d'autres lieux. Ce sont des cellules déshydratées, au métabolisme ralenti, avec une paroi épaisse qui les protège de l'environnement. Grâce à cette protection, elles sont beaucoup plus résistantes que le mycélium aux procédés de décontamination. Les spores sont transportées dans l'air, l'eau et peuvent survivre très longtemps avant de germer et de redonner un champignon.

◆ **Classification**

La classification des champignons s'effectue en fonction de la morphologie du mycélium et de la formation des spores. Il y a deux classes principales de champignons jouant un rôle dans la dégradation du bois : les ascomycètes et les basidiomycètes.

La classe des ascomycètes comprend les champignons responsables de la décoloration du bois et ceux responsables de la pourriture molle.

La classe des basidiomycètes contient les principaux champignons responsables de la pourriture du bois. Parmi les basidiomycètes, on trouve notamment des agents de pourriture brune, tels que *Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum* et *Coniophora puteana*, ainsi que des agents de pourriture blanche, tels que *Coriolus versicolor*.

◆ **Mécanisme de dégradation du bois**

La dégradation du bois par les champignons basidiomycètes est liée à leur activité enzymatique. Les mécanismes précis de dégradation du bois sont complexes et encore mal élucidés (Green III 1997). Les enzymes dégradent les constituants non solubles du bois en composés solubles. Elles ont un rôle de biocatalyseur : elles accélèrent et contrôlent les réactions biochimiques. Elles ont une haute spécificité. Ce sont par exemple des oxydoréductases qui vont avoir des effets réducteurs ou oxydants sur les groupements

hydroxyle ou carbonyle, ou des hydrolases qui vont causer la scission de chaînes par rupture de certaines liaisons chimiques spécifiques.

Que ce soit pour la pourriture brune ou blanche, le mécanisme débute lorsqu'une hyphe entre dans la cellule du bois et repose dans un film d'eau le long de la surface du lumen (au-dessus du point de saturation des fibres). Lorsque les conditions sont favorables, la présence de certains composés solubles de la paroi cellulaire induit la sécrétion d'enzymes.

Un phénomène enzymatique ou oxydant prend place. Ce phénomène, caractéristique de tous les champignons de la pourriture, altère les liaisons chimiques du bouclier de lignine pour faciliter l'accès aux polysaccharides. La barrière de lignine autour des hémicelluloses et des microfibrilles de cellulose n'est plus totale et des enzymes spécifiques des polysaccharides peuvent alors accéder aux zones non protégées.

A ce stade, les hémicelluloses et les zones amorphes des microfibrilles sont attaquées en premier lieu. Il en résulte la présence de sucres simples et de cellobiose, déclencheurs d'un mécanisme enzymatique plus poussé de dégradation de la lignine ou de la cellulose. Les polysaccharides du bois sont dégradés. Les étapes suivantes varient d'un type de pourriture à l'autre.

La pourriture blanche détruit tous les constituants du bois : lignines, hémicelluloses et cellulose. Les zones ligneuses sont attaquées au voisinage de l'hyphe. Des trous se forment dans la paroi cellulaire, qui devient de plus en plus poreuse et finit par présenter une structure en nid d'abeille. Les microfibrilles sont peu à peu découvertes, puis détruites. Toutefois, la destruction des lignines par des enzymes reste une étape difficile. C'est pourquoi la paroi S2 se dégrade plus vite que la lamelle mitoyenne et le bois d'été se dégrade moins vite que le bois de printemps.

Les enzymes spécifiques des lignines sont probablement liées à la surface des hyphes et de manière à permettre le contact avec la partie lignifiée de la paroi cellulaire. La dégradation se fait en particulier par oxydation des C α et séparation oxydative des C β et des C γ en position terminale (Figure 7), ainsi que par déméthylation des groupements méthoxyle. Il y a également séparation oxydative des liaisons β -O-4, α -O-4, β 5, β -1, et β - β . De ces réactions de

séparation, il résulte des composés monomères ou dimères de motifs de base de la lignine. Ensuite, la dégradation des noyaux aromatiques intervient. Elle est nécessaire pour que les composés puissent entrer dans le métabolisme interne du champignon.

La présence de cellobiose induit la formation de cellulase. Cellulases et hémicellulases sont émises alors que la barrière de lignine est détruite. Le mécanisme de dégradation est constitué par une série de réactions détruisant les liaisons $\beta(1\rightarrow4)$. La décomposition de la cellulose se fait par étapes. La cellulose est transformée en oligosaccharides par un premier jeu d'exoenzymes, puis en cellobiose et en glucose.

L'une des caractéristiques communes à toutes les pourritures blanches est la dégradation concomitante de tous les constituants du bois. Pour expliquer ce phénomène, l'action combinée de la laccase et de la cellobiose-quinone-oxydoréductase a été proposée par Westermarck et Eriksson (Fengel 1983). L'oxydoréductase, avec la cellobiose, permet la dégradation de la lignine, ainsi que la réduction des fragments de lignine, ce qui peut s'apparenter à un mécanisme de détoxification permettant de supprimer les produits toxiques de dégradation de la lignine (Figure 39). La lignine est donc dégradée et métabolisée. Les unités syringyl monomère sont plus dégradées que les unités gaiacyl. A la fin de la dégradation, il reste seulement quelques résidus minéraux.

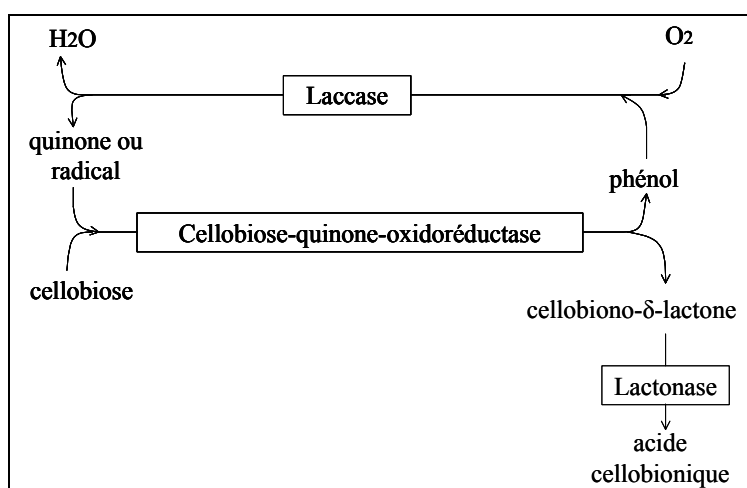


Figure 39. Mécanisme probable de l'action de la cellobiose-quinone-oxydoréductase, schéma de Westermarck et Eriksson (d'après Fengel 1983).

La pourriture brune détruit en priorité les hémicelluloses et la cellulose. D'après Zabel et Morel (Zabel 1992), le H_2O_2 formé à partir des sucres provenant de la dégradation des

hémicelluloses réagit avec Fe^{2+} pour former un agent oxydant. Cet agent oxydant diffuse dans les microfibrilles, sépare les molécules de cellulose des zones cristallines et coupe aléatoirement quelques liens glycosidiques. La présence de glucose induit la formation de cellulase. Des enzymes cellulases et hémicellulases sont libérées. L'action combinée de plusieurs enzymes est requise pour la cassure des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ glycosydiques de la cellulose. La cellobiose alors produite est transformée en glucose sous l'effet de cellobiohydrolases fixées à l'hyphe.

Pour les cellules lignifiées, l'intervention d'enzymes dégradant la lignine est nécessaire. La dégradation de la lignine se fait par une enzyme ou par un agent d'oxydation, qui agit par déméthoxylation, séparation des chaînes propyl et oxydation des noyaux benzéniques impliquant la formation de groupes carbonyle. Alors que des groupes de monomères restent liés, des fragmentations se produisent et altèrent le rôle protecteur des polysaccharides. Une lignine dégradée reste à la fin du processus de destruction du bois par les pourritures brunes.

Les sucres simples et les produits organiques issus des processus de dégradation par les pourritures brunes ou blanches sont absorbés par les hyphes, puis métabolisés. La digestion externe arrive alors à son terme.

III.2.d.ii. Méthode expérimentale

◆ Principe général

Le protocole suivi est extrait des normes NF EN 113, NF EN 350-1 et NF EN 350-2 (AFNOR 1986, AFNOR 1994a, AFNOR 1994b), qui sont les méthodes de référence à partir desquelles sont actuellement revues les normes européennes (Van Acker 2003).

Le principe général est simple : il s'agit d'une méthode gravimétrique qui quantifie la perte de masse sèche d'échantillons de bois soumis à l'attaque de champignons basidiomycètes. En pratique, la culture des champignons s'avère délicate : une attention particulière doit être portée à la virulence des champignons vis-à-vis du bois, à l'humidité de l'atmosphère, à la température, et aux éventuelles contaminations. La norme spécifie les espèces de champignons à utiliser (Figure 40). Pour les feuillus, il s'agit de *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT), *Coniophora puteana* (CP). Pour les résineux, il s'agit de *Poria placenta* (PP), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Coniophora puteana* (CP).

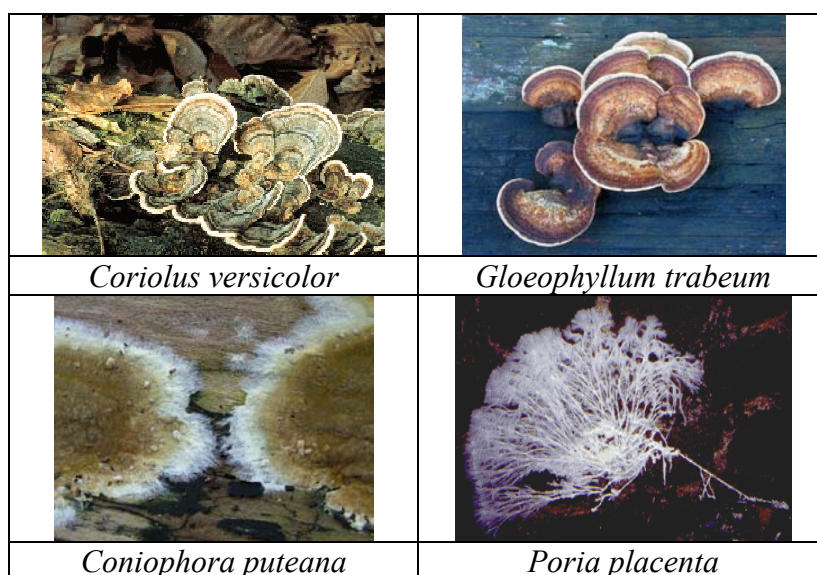


Figure 40. Fructifications des champignons requis par la norme (source Internet).

Les souches de ces champignons ont été fournies par le CTBA (Tableau 8). La virulence de ces souches vis-à-vis du bois naturel doit être vérifiée sur une essence témoin : du hêtre naturel s'il s'agit de feuillus, et de l'aubier de pin sylvestre naturel s'il s'agit de résineux. Pour que le champignon soit considéré comme suffisamment virulent, il faut que la perte de masse obtenue par attaque des bois témoins soit supérieure à une valeur spécifiée dans les normes (Tableau 10 et Tableau 11).

Champignon	Souche CTBA	Type de Pourriture
<i>Poria Placenta</i>	FPRL 280	Brune
<i>Coriolus Versicolor</i>	CTB 863A	Blanche
<i>Coniophora Puteana</i>	BAM Ebw.15	Brune
<i>Gloeophyllum Trabeum</i>	BAM Ebw.109	Brune

Tableau 8. Souches fournies par le CTBA pour les essais de dégradabilité du hêtre et du pin maritime.

◆ Protocole

Toutes les manipulations sont effectuées sous conditions stériles : stérilisation du matériel et des milieux de culture par autoclavage. Les repiquages et inoculations sont effectués sous une hotte à flux laminaire.

Il faut en premier lieu cultiver les champignons sur milieu gélosé. La gélose est constituée à partir d'un mélange de malt, d'agar et d'eau à pH=5,6 (40g/20g/1000g). Les champignons sont développés en boîtes de Pétri puis en boîtes de culture cubiques de 10 cm d'arête (Figure 41). Ces boîtes sont munies d'un couvercle troué en son milieu, dans lequel est placé un

morceau de coton cardé, qui permet à l'air humide de traverser sans risque de contamination lorsqu'elles sont placées en enceinte climatique à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ et $70 \pm 5\%$ HR. Une fois que le champignon a recouvert la totalité de la surface, on procède à l'inoculation du bois.



Figure 41. Développement de CV en boîte de Pétri et en boîte de culture.

Des échantillons de bois de dimensions $50 \times 25 \times 15$ mm ont été découpés, avec les cerne inclinés par rapport aux arêtes de l'échantillon. Pour chaque essai, 32 échantillons de hêtre et de pin maritime ont été découpés : 2 échantillons sont utilisés en tant que référence et 10 échantillons sont attribués à chaque champignon. Ces échantillons sont séchés jusqu'à l'état anhydre par étuvage à 103°C durant 65 h. Leur masse anhydre (M_0) est mesurée. Les échantillons sont stérilisés deux fois en autoclave à 24 h d'intervalle, juste avant l'inoculation.

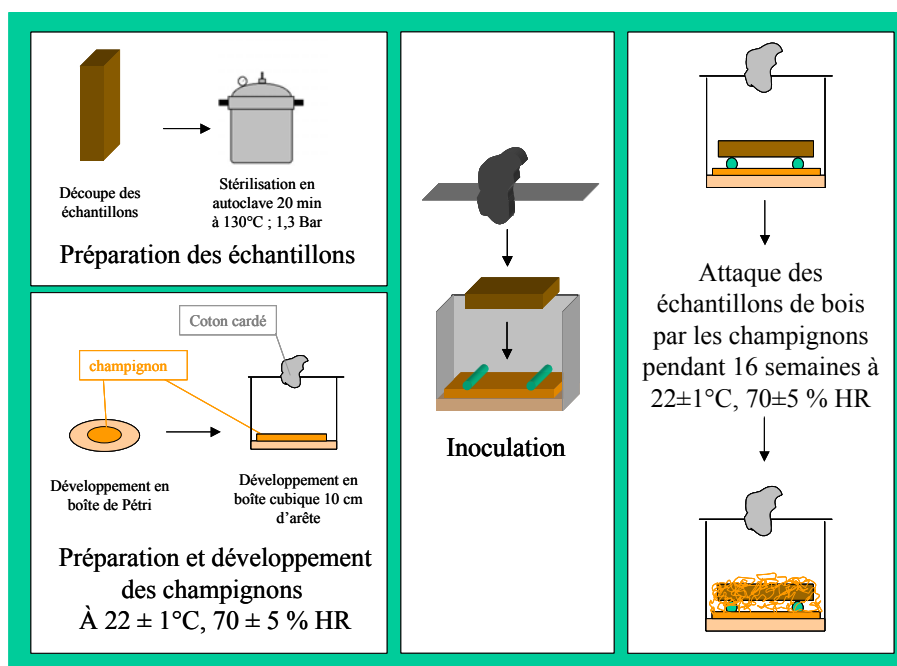


Figure 42. Schéma de principe du protocole de l'attaque du bois par les champignons basidiomycètes.

L'inoculation consiste à placer les échantillons sur le milieu de culture recouvert par le champignon (Figure 42). Pour cela, deux baguettes en verre préalablement stérilisées en autoclave sont disposées sur le milieu de culture recouvert par le champignon. Dans chaque boîte, deux échantillons de bois sont déposés sur ces baguettes. La boîte est refermée, puis stockée pour une durée de 16 semaines dans l'enceinte climatique à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ et $70 \pm 5\%$ HR.

Une fois le délai de 16 semaines écoulé, les échantillons sont extraits des boîtes. Le champignon accumulé à la surface des morceaux de bois est enlevé à l'aide d'un pinceau à poil dur. L'échantillon est immédiatement pesé à l'état dégradé humide (M_1). Les échantillons sont à nouveau séchés en étuve à 103°C pour une durée de 65 h et leur masse anhydre est mesurée (M_2). Les échantillons dont l'humidité finale est trop élevée (engorgés d'eau) ou trop faible (dont la perte de masse est inférieure à 3% et l'humidité inférieure à 25%) sont rejetés.

◆ Evaluation de la dégradabilité et de la classe de durabilité

La dégradabilité est évaluée par le pourcentage de perte de masse anhydre du matériau (P), qui se calcule avec la relation [3-1] :

$$P = 100 \times \frac{M_0 - M_2}{M_0} \quad [3-1]$$

Nos résultats représentent la valeur moyenne de P sur les 10 échantillons utilisés par champignon et par traitement. P permet de déterminer la classe de durabilité naturelle du bois. Selon la norme NF EN 350-1 (AFNOR 1994a), cette classification repose sur les résultats des espèces de champignons causant la plus grande perte de masse moyenne des échantillons de bois. Les classes de durabilité sont présentées dans le Tableau 9.

Classe de durabilité	Descriptif	Valeur de P (%)
1	Très durable	$P \leq 5$
2	Durable	$5 < P \leq 10$
3	Moyennement durable	$10 < P \leq 15$
4	Faiblement durable	$15 < P \leq 30$
5	Non durable	$P > 30$

Tableau 9. Classes de durabilité naturelle du bois.

III.2.d.iii. Résultats et discussion

L'hétérogénéité naturelle du bois, ainsi que celle des agents biologiques, induisent des dispersions de résultats importantes. Toutefois, des tendances sont nettement observables. Nous avons présenté les résultats sous forme d'histogrammes 3D, ce qui permet de visualiser sur un même graphe l'influence du temps et de la température de traitement. Les valeurs moyennes des pourcentages de perte de masse dues à l'attaque des champignons sont indiquées sur chaque barre de l'histogramme, accompagnées de leurs écarts types entre parenthèses.

◆ Dégradabilité du hêtre traité thermiquement

Pour le test de durabilité du hêtre, la virulence des champignons a été vérifiée sur du hêtre naturel. Le Tableau 10 présente les résultats de ces tests de virulence.

Champignon	Perte de masse obtenue (%)	Spécification - norme EN113
<i>Coriolus versicolor</i>	25,7 +/- 5,9	>25%
<i>Coniophora Puteana</i>	38,4 +/- 4,2	>20%
<i>Gloeophyllum Trabeum</i>	32,7 +/- 5,9	>20%

Tableau 10. Dégradabilité des échantillons témoins de hêtre naturel.

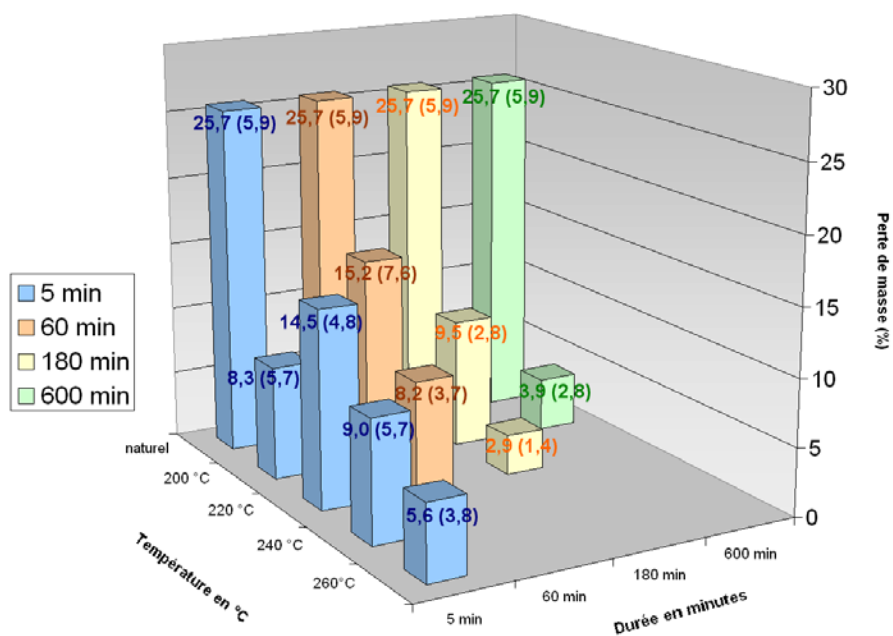


Figure 43. Dégradabilité du hêtre par *Coriolus Versicolor*.

La dégradabilité du hêtre vis-à-vis de *Coriolus versicolor* décroît progressivement avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement (Figure 43). Un effet est visible, même pour les traitements peu sévères tels que ceux de 5 min à 200°C ou à 220°C.

Notons que la faible dégradabilité du point à 200°C 5 min semble aberrante, car les dégradabilités obtenues à 220°C 5 minutes ou à 200°C 60 min sont supérieures.

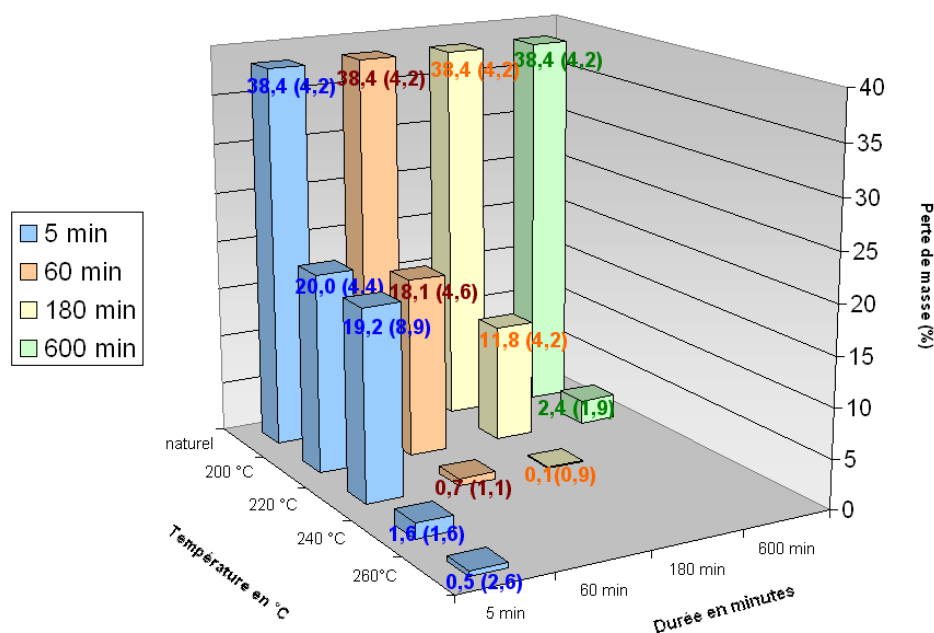


Figure 44. Dégradabilité du hêtre par *Coniophora Puteana*.

Les mêmes observations sont faites pour *Coniophora puteana* (Figure 44). Pour ce champignon, les effets du traitement sont plus prononcés. L'efficacité du traitement est très importante dès les basses températures. Pour les températures élevées et pour les durées importantes, la dégradabilité devient quasi nulle.

Par contre, pour l'attaque par *Gloeophyllum trabeum* (Figure 45), une efficacité importante du traitement thermique n'apparaît que pour des traitements suffisamment poussés (5 min à 240°C, 60 min à 220°C, ou 180 min à 200°C). Pour des valeurs inférieures des paramètres, l'efficacité du traitement thermique est nulle ou très réduite. A partir de ces valeurs et au-delà, la dégradabilité chute très rapidement. Pour les valeurs élevées des paramètres, la dégradabilité est très faible.

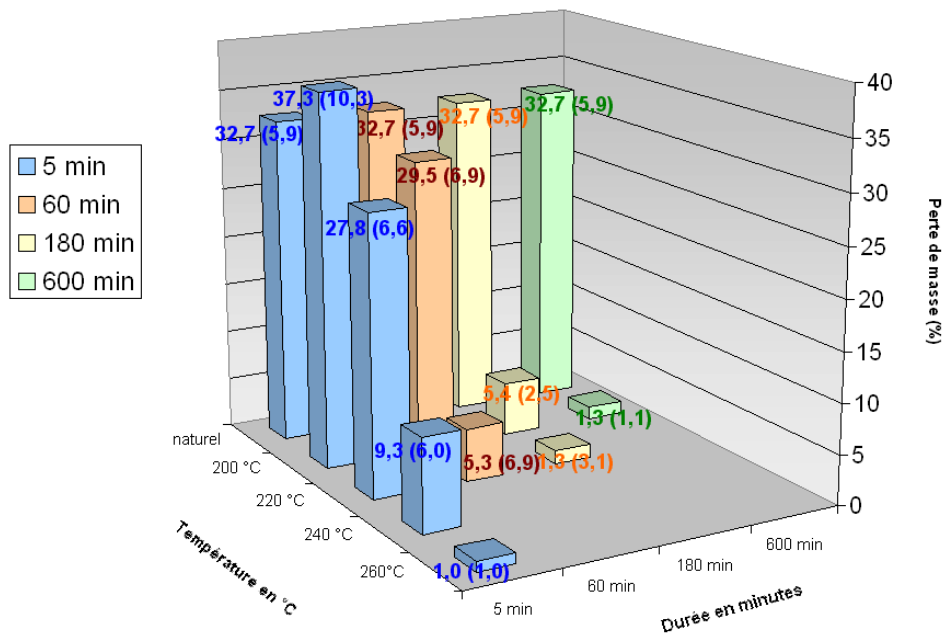


Figure 45. Dégradabilité du hêtre par *Gloeophyllum Trabeum*.

Par des expositions suffisamment prolongées à basse température, on peut obtenir une amélioration de la durabilité aussi importante qu'avec des températures plus élevées, vis-à-vis de tous les champignons. En choisissant les paramètres adéquats, il est possible d'obtenir un matériau de classe 1, très durable.

Coriolus versicolor (pourriture blanche) est le champignon le plus virulent pour les traitements sévères, alors que *Gloeophyllum trabeum* est le plus virulent pour les traitements à températures basses et à durées faibles.

D'après nos résultats, le traitement réduit la dégradabilité du hêtre dès les basses températures et faibles durées, excepté pour *Gloeophyllum trabeum*.

◆ Dégradabilité du pin maritime traité thermiquement

Champignon	Perte de masse obtenue (%)	Spécification - norme EN113
<i>Poria placenta</i>	30,6 +/- 2,2	>20%
<i>Coniophora Puteana</i>	25,4 +/- 12,4	>20%
<i>Gloeophyllum Trabeum</i>	39,5 +/- 5,2	>20%

Tableau 11. Dégradabilité des échantillons témoins d'aubier de pin sylvestre naturel.

En ce qui concerne le test de durabilité du pin maritime, la virulence des échantillons a été vérifiée sur de l'aubier de pin sylvestre. Le Tableau 11 reprend les dégradabilités obtenues pour les trois champignons.

L'attaque par *Poria placenta* du pin maritime rétifé, montre une décroissance progressive de la dégradabilité en fonction de l'augmentation des paramètres de traitement (Figure 46). Pour un traitement à 200°C 5 min, on observe une diminution très faible de la dégradabilité. Seuls les traitements poussés (5 min à 260°C, 60 min à 240°C ou 600 min à 220°C) permettent d'atteindre un matériau très durable.

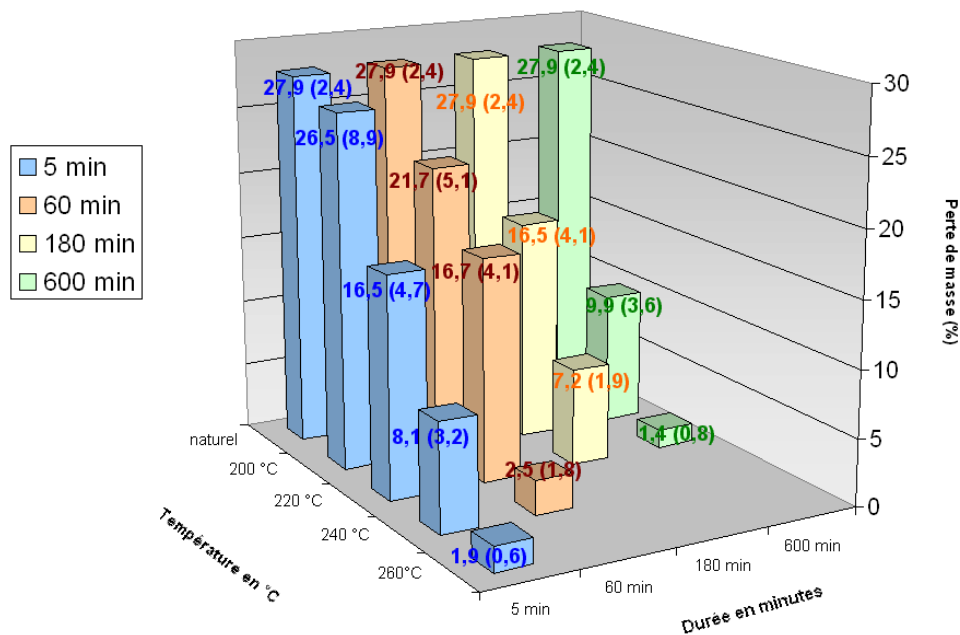


Figure 46. Dégradabilité du pin maritime par *Poria placenta*.

On a également une décroissance progressive de la dégradabilité avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement vis-à-vis de *Coniophora puteana* (Figure 47). Si l'on compare les dégradabilités obtenues pour le hêtre, on constate qu'il faut des conditions de traitement plus sévères avec le pin maritime pour obtenir des améliorations de durabilité équivalentes. Ceci est cohérent avec une stabilité plus grande du pin maritime envers la température de réification (voir chapitre II).

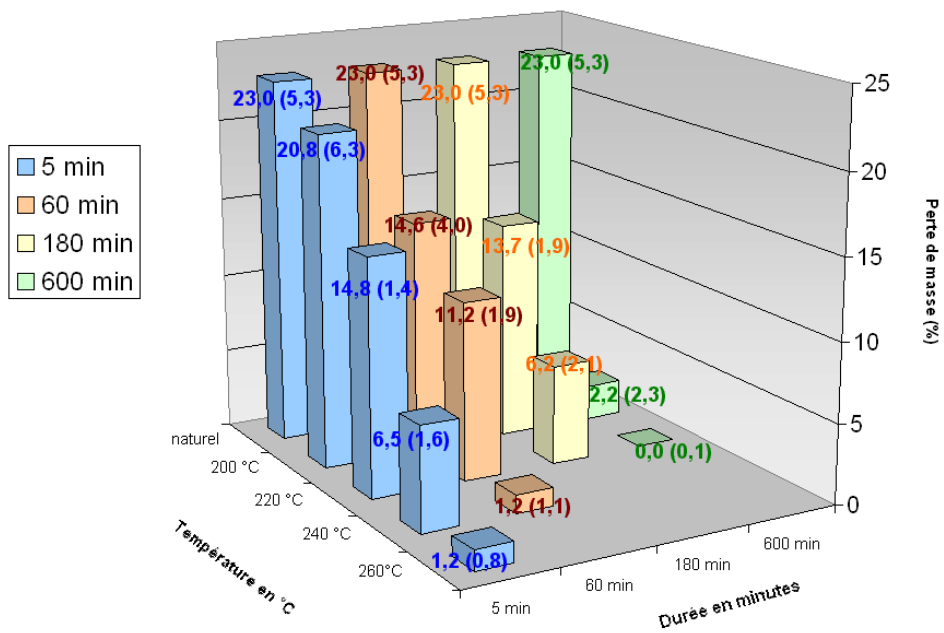


Figure 47. Dégradabilité du pin maritime par *Coniophora puteana*.

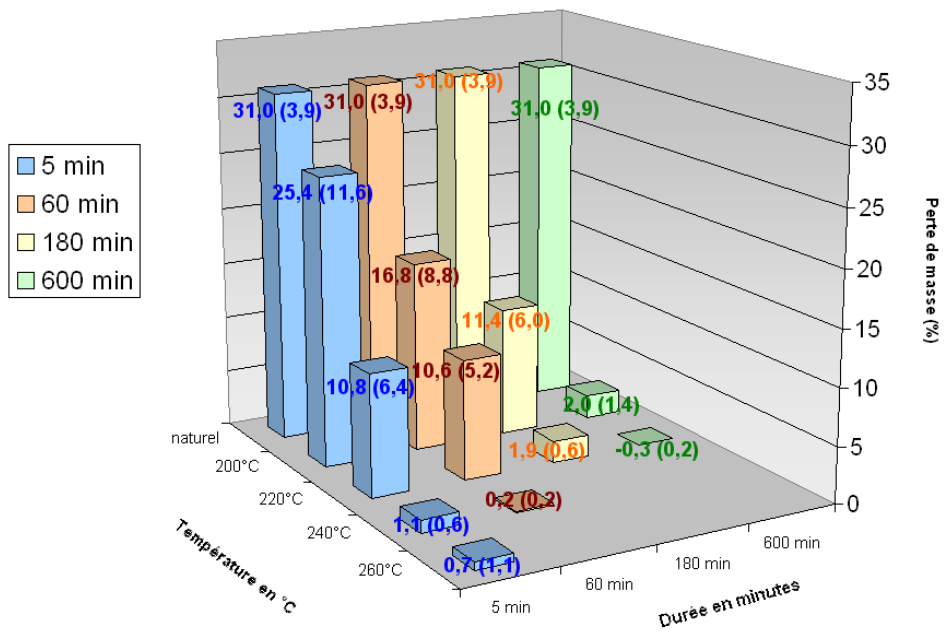


Figure 48. Dégradabilité du pin maritime par *Gloeophyllum Trabeum*.

Les tendances obtenues avec *Gloeophyllum trabeum* sont les mêmes que celles obtenues avec *Coniophora puteana* (Figure 48), mis à part qu'une bonne durabilité est atteinte pour des traitements moins poussés.

Il apparaît que *Poria placenta* est le champignon qui garde la virulence la plus grande vis-à-vis du pin maritime traité thermiquement. Pour les trois champignons, on observe une décroissance régulière et progressive de la perte de masse avec l'augmentation des paramètres de traitement.

◆ Discussion

Les résultats concernant la dégradabilité du hêtre et du pin maritime vis-à-vis des champignons montrent qu'il est possible d'obtenir des matériaux de durabilité élevée en augmentant la durée, tout en gardant des températures de traitement assez basses. Les classes de durabilité du hêtre et du pin maritime traités sont indiquées en annexe B-1. Ces résultats mettent ainsi en évidence une équivalence entre l'effet du temps et de la température au niveau de la dégradabilité, ce qui devrait permettre l'optimisation du traitement.

La dégradabilité d'un matériau est un phénomène complexe et il est difficile d'expliquer l'amélioration de la durabilité par traitement thermique. Il semble que les extractibles générés par le traitement thermique (voir chapitre IV pour le hêtre) ne soient pas la cause de l'amélioration de la durabilité (Kamdem 2002, Weiland 2003). En effet, les bois traités et extraits présentent des dégradabilités équivalentes à celles du bois traité non extrait (voir Kamdem 2002 table 4, p. 4).

En ce qui concerne les pourritures brunes ou blanches, la présence de sucres simples dans le substrat déclenche la production de certaines enzymes responsables de la dégradation intensive de la cellulose. Ces sucres simples proviennent de la dégradation enzymatique préalable des hémicelluloses. Parallèlement, plus on augmente la durée et la température de traitement, plus le taux d'hémicelluloses dans le bois est réduit (voir chapitre IV). Les toutes premières étapes de l'attaque seraient donc bloquées car les hémicelluloses sont en quantité moins importante dans le bois traité. Ceci pourrait, par conséquent, freiner la production de sucres simples et arrêter la dégradation enzymatique intensive de la cellulose. Ainsi, dans notre étude, on constate à la fois une diminution du taux de xylane dans le hêtre et une diminution de sa dégradabilité par *Gloeophyllum trabeum*.

Nous ne disposons pas de données sur la composition chimique du pin maritime traité. Néanmoins, la décroissance de la dégradabilité est progressive avec l'augmentation des

paramètres de traitement pour tous les champignons, et on peut raisonnablement penser qu'il en est de même pour le taux des hémicelluloses.

Cette simple observation ne suffit toutefois pas pour conclure que la dégradation des hémicelluloses induit une meilleure durabilité. En effet, Weiland (Weiland 2003) a mis en évidence le fait que la cellulose soit attaquée sur du pin maritime traité, sans qu'il y ait eu attaque préalable des hémicelluloses.

Toutefois, pour l'attaque du hêtre par *Coniophora puteana* et par *Coriolus versicolor*, la dégradabilité est d'emblée fortement réduite pour de faibles températures et durées de traitement, alors que le taux d'hémicelluloses est très peu réduit dans ces conditions. Ceci est à rapprocher des observations de Weiland (Weiland 2003). Son étude par spectrométrie DRIFT tend à montrer que c'est la modification des lignines (en particulier les phénomènes de réticulation et la création de ponts éther) qui est responsable de la protection conférée au bois contre les pourritures brunes. Or, certaines modifications physiques de la lignine peuvent apparaître à basse température, ce qui pourrait expliquer la diminution de la dégradabilité, même pour des paramètres de traitement faibles.

Plusieurs phénomènes sont donc susceptibles d'intervenir dans l'amélioration de la durabilité résultant du traitement thermique du bois. Notre étude met simplement en évidence qu'il est possible d'améliorer considérablement la durabilité du hêtre et du pin maritime en utilisant de basses températures de traitement. Ceci donne une opportunité pour optimiser les paramètres du traitement en ce qui concerne les propriétés d'usage du matériau.

III.2.e. Existe t-il un optimum des paramètres temps et température pour le hêtre ?

III.2.e.i. Comparaison des traitements longue durée et courte durée

Le paragraphe précédent montre que des traitements longue durée à "basse" température (200 - 220°C) permettent d'améliorer la stabilité dimensionnelle et la durabilité aussi bien que des traitements plus courts à "haute" température (240 - 260°C). Afin de mettre en évidence la possibilité d'une optimisation des paramètres, nous allons comparer différents traitements appliqués au hêtre, pour lesquels on a mesuré toutes les propriétés d'usage.

On peut s'intéresser en particulier aux traitements H-6 et H-3 qui sont respectivement de 60 minutes à 220°C et de 5 minutes à 240°C (Tableau 12). Ces deux traitements sont intéressants à comparer puisque nous avons vu au chapitre II que les phénomènes de pyrolyse rapide et de dégradation de la cellulose sont susceptibles d'être nettement plus importants à 240°C qu'à 220°C.

Propriété	H-2 220°C – 5 min	H-3 240°C – 5 min	H-6 220°C – 60 min
Perte de masse	2,7±0,7 %	6,5±1,7 %	6,9±1,6 %
Gonflement volumique	16,3±1,3 %	13,3±2,3 %	13,1±1,6 %
Dégradabilité <i>CP</i>	19,2±8,9 %	1,6±1,6 %	0,7±1,1 %
Dégradabilité <i>GT</i>	27,8±6,6 %	9,3±6,0 %	5,3±6,9 %
Dégradabilité <i>CV</i>	14,5±4,8 %	9,0±5,7 %	8,2±3,7 %
Résistance mécanique	97,9±21,1 MPa	74,3±19,3 MPa	84,6±18,7 MPa

Tableau 12. Comparaison de l'effet de la température et de la durée.

Considérons les deux traitements de 5 min à 220 et 240°C (H-2 et H-3). L'augmentation de température de 220 à 240°C permet d'améliorer considérablement la durabilité du matériau (passage de faiblement durable à durable ou très durable), et d'améliorer sa stabilité (gain de 3% sur le gonflement volumique total). Cependant ces améliorations s'accompagnent d'une diminution importante de la résistance en flexion, puisque l'on passe de 97,9 MPa à 74,3 MPa, ceci correspondant à une baisse de 21,7 % par rapport au hêtre naturel.

Comparons à présent les traitements à 240°C 5 minutes et à 220°C 60 minutes. Le Tableau 12 montre que les traitements H-3 et H-6 permettent d'obtenir une stabilisation équivalente du bois (gonflement total respectivement à 13,3% et 13,1%) et une durabilité quasi identique (voire meilleure) pour les trois champignons. A 220°C 60 minutes, la résistance mécanique est abaissée à une valeur de 84,6 MPa. Toutefois, cet abaissement est moins important que pour le traitement à 240°C 5 minutes (74,3 MPa).

La dispersion sur les valeurs moyennes étant très élevée, il est nécessaire de faire un traitement statistique pour voir si les différences de moyenne obtenues sont significatives, autrement dit, si la préservation de la résistance mécanique en flexion est effectivement significative.

Si l'on fait l'hypothèse que tous les barreaux ont été prélevés au hasard dans un même lot de départ, on peut effectuer un test de Student pour vérifier que les valeurs moyennes des résistances en flexion sont significatives. C'est le cas pour un test de Student au risque 2% (Annexe B-2) : les résistances moyennes de H-3 et H-6 sont statistiquement et significativement différentes.

Il apparaît que le choix d'une température réduite avec une durée allongée permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques du bois traité thermiquement.

III.2.e.ii. Cohérence avec les autres traitements

Le traitement de 600 minutes à 200°C abaisse la résistance mécanique au même niveau (74,0 +/- 25,6 MPa) que le traitement de 240°C, 5 minutes, tout en ayant une valeur moyenne du gonflement inférieure et une durabilité au moins aussi bonne. Cette observation va dans le même sens que précédemment : le choix de températures plus basses avec des durées plus élevées permet de minimiser l'impact du traitement sur la résistance mécanique.

III.2.e.iii. Optimisation des paramètres de traitement

Un compromis est toujours nécessaire au niveau des propriétés d'usage, puisque l'on a toujours un abaissement de la résistance mécanique. Cependant, nos résultats suggèrent qu'une optimisation des propriétés finales (et notamment une préservation de la résistance mécanique) est possible par le choix de températures modérées.

Ceci est à mettre en relation avec les observations du chapitre II, dans lequel on met en évidence qu'à partir d'une température proche de 230°C, les phénomènes de destruction de la cellulose ou de pyrolyse rapide deviennent plus importants. Il n'est donc pas étonnant d'obtenir un abaissement moindre de la résistance mécanique par l'emploi de températures inférieures à 230°C.

Nous avons effectué cette démarche sur le hêtre. Toutefois les conditions optimales de température et de durée seront différentes pour d'autres essence. Il faut donc adapter le traitement à chaque essence. Par exemple, les améliorations de durabilité obtenues sur le pin maritime ne sont pas comparables à celles du hêtre. En effet, la dégradabilité du pin maritime traité 5 min à 240°C est nettement inférieure à celle du pin traité 60 min à 220°C. Pour obtenir des durabilités comparables, il faudra prolonger le traitement à 220°C pendant 180 min. Pour

optimiser le traitement du pin maritime, il faudra de plus prendre en compte les autres propriétés : résistance mécanique et stabilité dimensionnelle (non étudiées ici).

III.2.f. Conclusion

Cette première partie du chapitre III traite de l'influence du couple temps température sur les propriétés d'usage. Plus les paramètres temps et température sont élevés et plus les propriétés sont modifiées suivant trois principes : meilleure stabilité, meilleure durabilité, diminution de la résistance mécanique. Comme ces propriétés varient de manière concomitante, on est obligé de faire un compromis entre la stabilité et la durabilité d'un côté, et la résistance mécanique d'un autre côté.

Toutefois, les mesures effectuées sur le hêtre montrent qu'un optimum du couple temps température existe. Il est donc possible de trouver les meilleurs paramètres pour une stabilisation et une durabilité requises et une perte de résistance minimale. En cohérence avec le chapitre précédent, cet optimum peut être atteint en allongeant les durées pour des températures plus basses.

En pratique, le contrôle systématique des lots devrait permettre de s'acheminer progressivement vers l'optimum de ces paramètres. Néanmoins, la forte hétérogénéité du bois nécessite un soin extrême dans le prélèvement des échantillons. Il est nécessaire de se référer toujours au même lot de bois naturel, sinon l'hétérogénéité naturelle du bois masque l'effet du traitement.

III.3. Les outils simples d'évaluation du traitement : couleur, perte de masse, variation de densité

III.3.a. Introduction

La réтификаction induit une modification physico-chimique du bois. Cependant, le matériau qui résulte du traitement est très proche du bois. On comprend alors la difficulté à trouver des moyens de contrôle simples et efficaces de la réтификаction.

Les propriétés les plus facilement accessibles sont le changement de couleur et la perte de masse. De plus, ces deux propriétés varient beaucoup suivant la température et la durée du traitement. C'est pourquoi, elles sont envisagées comme outils de contrôle rapide (Bekhta 2003 ; Bourgois 1991).

Dans quelle mesure ces grandeurs sont-elles représentatives des paramètres du traitement (couple temps - température) ? Rendent-elles compte des mêmes transformations du matériau ? De ce fait, est-il intéressant de les mesurer ? Enfin, ces grandeurs sont-elles pertinentes pour évaluer les propriétés d'usage du bois rétififié ?

L'étude que nous allons présenter tente d'apporter des réponses à ces questions. Dans un premier temps, nous proposerons une série de traitements réalisés en four tubulaire, sur de petits échantillons massifs de hêtre et de pin maritime. Les pertes de masse, les variations des dimensions et la couleur seront mesurées pour chaque traitement. Les résultats obtenus permettront d'évaluer l'utilité de la mesure de couleur et de la perte de masse comme moyen de contrôle du traitement.

Ensuite, nous utiliserons les traitements réalisés en four pilote pour évaluer la pertinence de la mesure de la couleur, de la perte de masse et de la densité pour l'évaluation des propriétés d'usage du bois rétififié.

L'ensemble de cette étude révélera les avantages et les limites des mesures de couleur, de la perte de masse et de la densité pour l'évaluation du traitement thermique et du bois rétififié.

III.3.b. Etude de la couleur et de la perte de masse en fonction des paramètres de traitement thermique

III.3.b.i. Echantillonnage et traitements

◆ Présentation du four de traitement tubulaire

régulateur WEST, balayage de gaz, zone chaude, zone froide

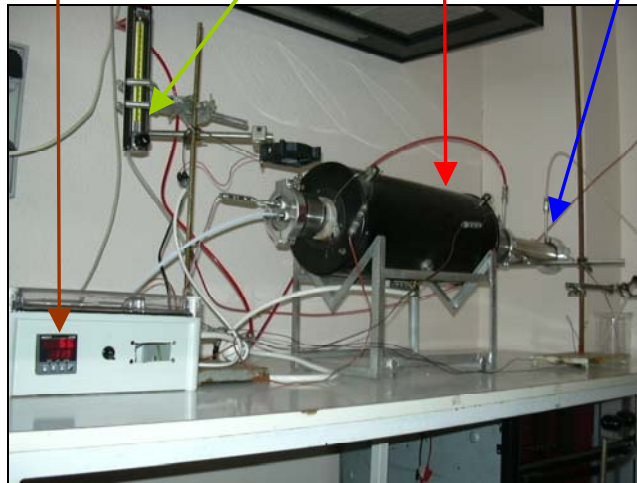


Figure 49. Four de traitement tubulaire.

Le four tubulaire (Figure 49) a un principe de fonctionnement sensiblement différent du four pilote. Il est constitué par une zone chaude (zone de traitement) et par une zone froide (zone de refroidissement). Un balayage d'azote est maintenu au cours du traitement. L'azote arrive dans la partie chaude du four et sort par la zone froide. Un système de bullage permet de vérifier la bonne circulation du gaz. La commande et l'acquisition des températures sont informatisées.

La zone de traitement est constituée d'un tube en quartz entouré d'un tube d'alumine, lui-même support des résistances chauffantes. Le centre de cette zone chaude est maintenu à la température de traitement. Le thermocouple qui y est situé permet au régulateur (p.i.d.) WEST d'ajuster la puissance de chauffe des résistances pour maintenir une température constante.

La zone froide est constituée par un tube en inox raccordé au tube en quartz. Cette zone est maintenue à la température ambiante du laboratoire.

Un thermocouple est destiné à l'acquisition de la température de l'échantillon. Ce thermocouple est situé dans un petit trou pratiqué dans l'échantillon. Ce système permet de suivre très précisément la température atteinte par le bois. Les échantillons traités ont des dimensions caractéristiques de 40*20*5 mm.

Un fil de fer entoure l'échantillon et le thermocouple. Ce fil de fer sert à faire coulisser l'échantillon de la zone chaude à la zone froide. L'échantillon anhydre (conservé sur silicagel après étuvage à 103°C) est introduit dans la partie froide. Lorsque la durée de balayage d'azote est suffisante, l'échantillon est acheminé vers le centre de la zone chaude. Sa température augmente jusqu'à atteindre la température du four. Il y est alors maintenu pour la durée souhaitée. Une fois la durée de traitement écoulée, il est ramené dans la zone froide, où sa température diminue rapidement jusqu'à l'ambiante.

Température	5 min	20 min	40 min	60 min	120 min	180 min
210°C	×	×	×	×		
220°C	×	×	×	×	×	×
230°C	×	×	×	×		
240°C	×	×	×	×		
250°C	×	×	×	×		

Tableau 13. Paramètres des traitements effectués en four tubulaire. Les traitements effectués sont marqués par une croix. Ils ont été réalisés sur 4 échantillons.

◆ **Traitements effectués.**

Le choix des paramètres est basé sur l'étude présentée au chapitre II, concernant la dégradation isotherme du bois à différentes températures comprises entre 180 et 260°C. Chaque traitement dont les paramètres figurent au Tableau 13 a été réalisé sur 4 échantillons pour évaluer la reproductibilité. Les échantillons de hêtre et de pin maritime ont été prélevés dans les mêmes cernes d'un barreau de manière à minimiser l'hétérogénéité du matériau.

III.3.b.ii. Méthodes expérimentales

◆ **Protocole général**

Les échantillons sont placés à l'étuve à 103°C jusqu'à masse constante, puis leur couleur, leur masse et leurs dimensions sont mesurées à l'état anhydre. Ils sont alors conservés en atmosphère anhydre dans un dessiccateur contenant du silicagel, jusqu'au traitement. Après traitement, leur couleur, leur masse et leurs dimensions sont à nouveau mesurées.

◆ **Mesure de la perte de masse anhydre**

La masse anhydre des échantillons de bois naturel (m_{Nanh}) est mesurée directement après étuvage à 103°C et refroidissement en dessiccateur. Après traitement, les échantillons sont également conservés en dessiccateur et leur masse anhydre est mesurée (m_{Ranh}). Le pourcentage de perte de masse anhydre est évalué par l'équation [3-2] :

$$\Delta m_{\text{anh}} = 100 \times \frac{m_{\text{Nanh}} - m_{\text{Ranh}}}{m_{\text{Nanh}}} \quad [3-2]$$

◆ **Mesure de la couleur**

La couleur des échantillons est mesurée à l'aide d'un colorimètre MINOLTA Spectrophotometer CM-508i. La mesure de la couleur s'inspire de la façon qu'a l'œil humain de traiter les signaux lumineux et de donner la sensation colorée. On définit un espace colorimétrique (CIELab). Dans cet espace à trois dimensions, une couleur est représentée par un point repéré par trois coordonnées : L^* , a^* et b^* . Les trois axes de cet espace correspondent aux trois paires de couleurs antagonistes suivantes (Figure 50) :

- de blanc ($L^* = 100$) à noir ($L^* = 0$),
- de rouge ($a^* = +60$) à vert ($a^* = -60$),
- de jaune ($b^* = +60$) à bleu ($b^* = -60$).

L'espace CIELab a les propriétés d'un espace euclidien. Il est donc possible de définir la distance entre deux points 1 et 2 (ou entre deux couleurs) par la formule [3-3] suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad [3-3]$$

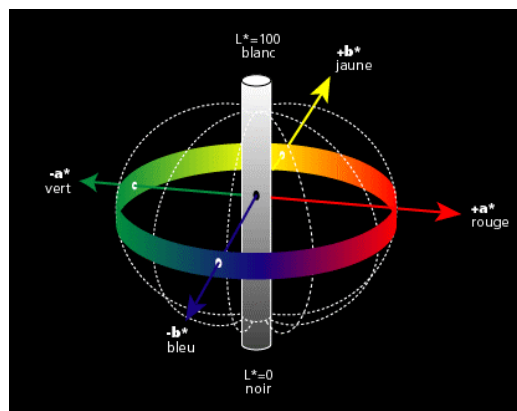


Figure 50. Espace colorimétrique CIELab.

III.3.b.iii. Résultats et discussion

◆ Remarque préalable

La rapidité avec laquelle le four et l'échantillon atteignent la température de consigne dépend du réacteur employé. En conséquence, les évolutions de couleur et les pertes de masse générées par le traitement thermique sont également dépendantes du réacteur utilisé. Le four tubulaire employé pour cette étude présente deux avantages principaux : d'une part, il permet d'atteindre très rapidement la consigne et de refroidir très rapidement à des températures auxquelles la pyrolyse n'a plus cours, et d'autre part il permet de suivre très précisément la température atteinte par la matière.

◆ Pertes de masse et variations de couleur rendent-elles compte de transformations différentes à l'intérieur du matériau ?

Les études qui précèdent mettent en évidence qu'il n'y a pas d'équivalence temps – température au sens strict du terme. En toute rigueur, l'allongement de la durée de traitement et l'augmentation de la température auront donc des effets différents sur les propriétés du bois.

Nous avons vu cela tout d'abord avec l'étude du comportement thermique de la poudre. En effet, dans un domaine restreint on a équivalence entre les paramètres temps et température, mais au-delà d'une certaine température, certains phénomènes de pyrolyse conduisent à une dégradation accélérée du matériau (chapitre II).

Nous l'avons aussi constaté au niveau des propriétés d'usage (Tableau 12) : pour le hêtre, les traitements de 60 min à 220°C et 5 min à 240°C présentent les mêmes pertes de masse, le même gonflement et la même durabilité, mais la résistance mécanique est relativement plus élevée à 220°C 60 min qu'à 240°C 5 min.

Il serait donc pertinent de chercher à mesurer facilement l'effet séparé du temps et de la température. Pour cela, on a besoin de deux propriétés facilement mesurables. L'idée est de vérifier si la couleur et la perte de masse peuvent rendre compte séparément de l'effet du temps et de l'effet de la température.

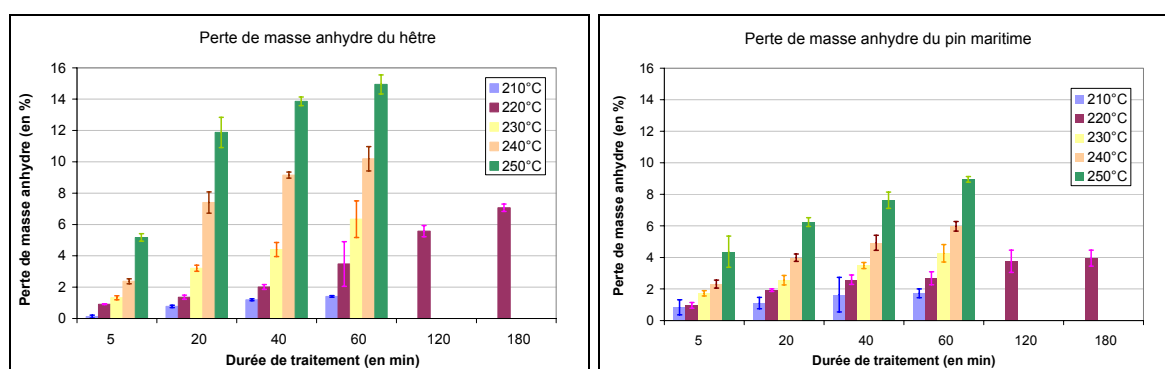


Figure 51. Pertes de masse anhydre du hêtre et du pin maritime au cours du traitement thermique en four tubulaire en fonction de la durée et de la température de traitement.

La perte de masse augmente avec la durée de traitement et la température de traitement (Figure 51). Il en est de même pour les changements de couleur (Figure 52). On assiste à un assombrissement progressif des échantillons avec l'augmentation des deux paramètres de traitement. Ces deux grandeurs évoluent donc avec les mêmes tendances.

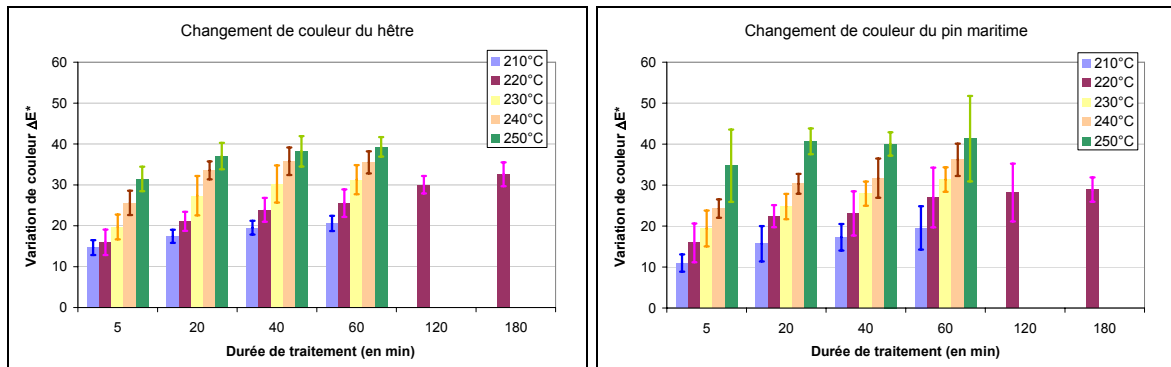


Figure 52. Changements de couleur du hêtre et du pin maritime en fonction des paramètres : temps et température.

Partons de l’hypothèse que les courbes de la perte de masse $\Delta m=f(T,t)$ et de la couleur $\Delta E^*=f(T,t)$ sont différentes. Considérons une perte de masse donnée Δm (en vert, Figure 53). Il existe potentiellement une infinité de couple (T,t) correspondant à cette perte de masse. Choisissons en deux : (T_1,t_1) et (T_2,t_2) . Suivant notre hypothèse on doit obtenir deux couleurs différentes : ΔE^*_1 et ΔE^*_2 (Figure 53). Ainsi, dans le graphe représentant la variation de couleur ΔE^* en fonction de la perte de masse Δm , les points correspondant auront des valeurs ΔE^* distinctes en fonction de la durée du traitement (Figure 53). Dans ce cas, la mesure des deux propriétés (perte de masse et couleur) permet de remonter aux deux paramètres de traitement (durée et température).

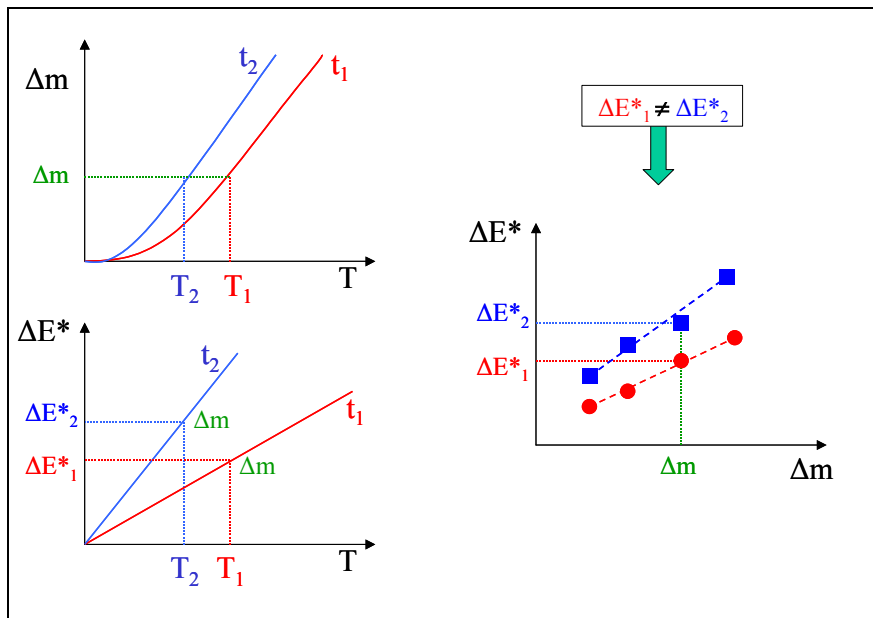


Figure 53. Schéma représentant l’hypothèse que couleur et perte de masse évoluent différemment en fonction du temps et de la température.

Pour savoir si l'on peut distinguer l'effet du temps et de la température par la mesure combinée de la couleur et de la perte de masse, nous avons donc tracé la variation de couleur ΔE^* en fonction de la perte de masse de l'échantillon (Figure 54), pour différentes températures et différentes durées de traitement.

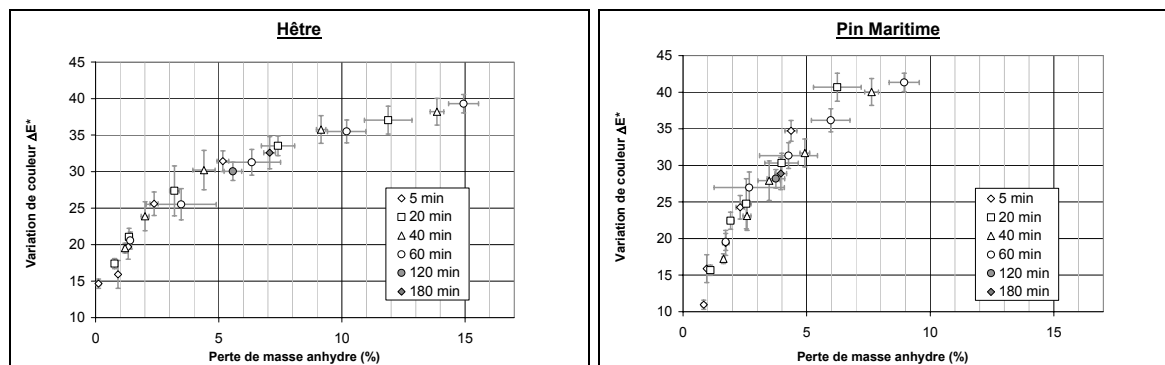


Figure 54. *Changement de couleur en fonction de la perte de masse pour le hêtre et le pin maritime traités en four tubulaire. Moyennes sur 4 échantillons.*

On observe que les points expérimentaux correspondant à des durées de traitement élevées (par exemple 60, 120 ou 180 minutes) se situent sur le parcours des points correspondant à des durées courtes (5, 20 minutes). A notre précision de mesure tout au moins, la perte de masse et la variation de couleur ne permettent pas de faire la différence entre l'effet du temps et l'effet de la température.

En fait, pour une perte de masse donnée, à l'erreur de mesure près, on aura une couleur donnée. La couleur n'apporte donc pas d'information supplémentaire par rapport à la perte de masse, sur les transformations qu'a pu subir le matériau.

◆ **Remarque sur la relation ΔE^* - Δm**

On note que les deux essences se comportent de manière sensiblement différente. A paramètres égaux, le pin maritime perd moins de masse que le hêtre (Figure 51). Ceci confirme sa plus grande stabilité thermique par rapport au hêtre (chapitre II).

Il semble que le hêtre atteigne la saturation de sa teinte puisque sa couleur évolue peu au-delà de 10% de perte de masse. Pour le pin maritime, les variations de couleur sont plus importantes que pour le hêtre, surtout à partir de 3% de perte de masse. Le pin ne semble pas avoir atteint la saturation de sa couleur.

Ces observations montrent qu'il est nécessaire d'adapter le traitement à chaque essence.

La variation de couleur n'est pas linéaire en fonction de la perte de masse. Le changement de couleur par traitement thermique provient de la modification à la fois des extractibles, des lignines et des hémicelluloses (Sundqvist 2002). Or, la perte de masse anhydre correspond surtout à la dégradation thermique de certaines hémicelluloses (Shimizu 1971a). Il est donc cohérent de ne pas trouver de linéarité entre la perte de masse et la variation de couleur.

◆ **Problématique de l'opérateur**

Quel que soit le four employé et ses caractéristiques de montée en température, l'opérateur peut maîtriser la durée du traitement. Par contre, la maîtrise de la température du matériau est plus délicate. D'une part, le four peut présenter des hétérogénéités de température, et d'autre part, toutes les planches n'ont pas forcément la même sensibilité thermique (transfert de chaleur et exothermicité). Or, les propriétés du bois évoluent beaucoup plus en fonction de la température qu'en fonction de la durée. Il en résulte que, dans une même charge toutes les planches ne sont pas traitées de la même manière (phénomène mis en évidence par Duchez 2001 au niveau de la perte de masse). La mesure de la perte de masse et de la couleur peuvent-elles remédier à ce phénomène et permettre un classement des planches traitées ?

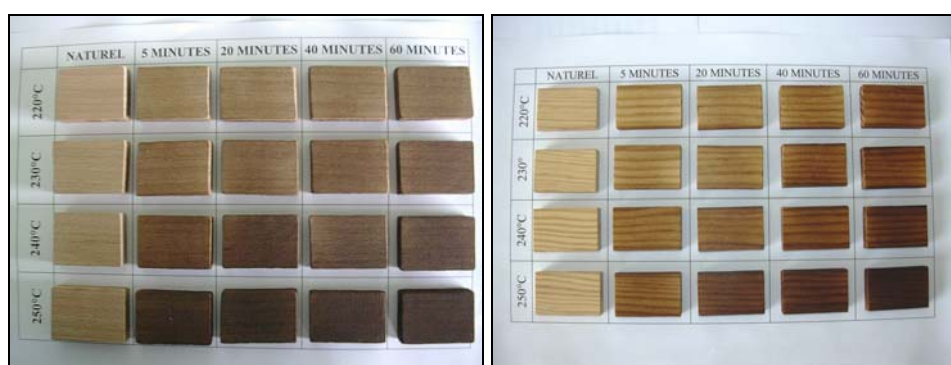


Figure 55. *Couleur du hêtre (à gauche) et du pin maritime (à droite) traités thermiquement en four tubulaire.*

◆ **Couleur et perte de masse permettent-elles de remonter aux paramètres de traitement ?**

Les graphes de la Figure 54 permettent d'envisager la mesure de la couleur comme un outil intéressant de contrôle de la réification. Pour une durée de traitement donnée (en particulier

pour des pertes de masse faibles), la mesure de la couleur permettra de « remonter » à la température atteinte par le matériau. Les échantillons les plus sombres seront ceux qui auront atteint la température la plus élevée et auront la perte de masse la plus élevée (Figure 55). A cette fin, il est nécessaire de pouvoir relier perte de masse et paramètres de traitement.

◆ **Proposition d'une méthode permettant de relier la perte de masse et les paramètres du traitement.**

Toutes les propriétés du bois ne suivent pas la perte de masse (Repellin 2002). Toutefois, il s'avère que plus les paramètres de traitement sont élevés, plus la perte de masse est importante et plus les propriétés seront modifiées (stabilisation, perte de résistance mécanique, amélioration de la durabilité). La perte de masse pourrait ainsi être une première évaluation du « niveau » de traitement du bois. Il serait donc intéressant de relier la perte de masse aux différents paramètres. Ceci permettrait à partir d'une simple mesure de la couleur, de remonter dans un premier temps à la perte de masse (grâce à la Figure 54), puis à la température de traitement par la méthode que nous allons développer.

Nous allons proposer une relation empirique reliant la perte de masse et les paramètres temps et température. Il est clair qu'une modélisation précise de la pyrolyse du bois n'a pas pu être menée sur de la poudre (chapitre II) compte tenu de la complexité du phénomène. Ceci signifie que la relation que nous proposons n'est qu'une approximation grossière du phénomène.

La perte de masse au cours du traitement thermique augmente à la fois avec la température et la durée (Figure 51). L'augmentation de température conduit à une perte de masse plus importante que l'augmentation du temps (voir isothermes chapitre II). Nous proposons donc de définir une quantité empirique qui ne dépende que des paramètres de traitement (température et durée), que nous appellerons S (équ. [3-4]), car elle estime la « sévérité » du traitement. Cette quantité tiendra compte du fait que l'influence de la température est nettement plus importante que l'influence de la durée. La relation la plus simple est donc une relation linéaire entre la température et le logarithme du temps :

$$S(t) = (T(t) - 190) \cdot \ln t \quad [3-4]$$

Où :

$T(t)$ est la température de l'échantillon à l'instant t .

190°C est choisie arbitrairement comme température moyenne à laquelle débute la pyrolyse, en cohérence avec les isothermes du chapitre II.

Dans quelle mesure la quantité S peut-elle rendre compte de la perte de masse anhydre ? Moyennant une normalisation par rapport aux résultats expérimentaux, la relation [3-4] peut être intégrée sur toute la durée du traitement pour obtenir une estimation de la perte de masse anhydre au cours d'un traitement donné :

$$\Delta m_s = \int_{t_i}^{t_f} a.S(t)dt \quad [3-5]$$

où :

Δm_s est la perte de masse anhydre,

a est une constante de normalisation vis-à-vis des pertes de masse expérimentales. a va dépendre de l'essence, et de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le cas du four tubulaire, on peut considérer que la programmation en température est carrée (c'est-à-dire constante du début de traitement t_i à la fin du traitement t_f), et que la température de consigne, la température du four et la température de l'échantillon sont identiques. D'où :

$$\Delta m_s = \int_{t_i}^{t_f} aS(t)dt = a(T - 190)\ln(t_f - t_i) \quad [3-6]$$

où :

$(t_f - t_i)$ est la durée de traitement,

T est la température de traitement.

La Figure 56 présente une comparaison de la perte de masse expérimentale (en ordonnée) et de la perte de masse calculée à partir de [3-6] (en abscisse). Elle permet une estimation de l'écart entre le modèle proposé et les valeurs expérimentales.

La valeur de a obtenue est différente pour le hêtre et pour le pin maritime, à cause de la différence d'essence.

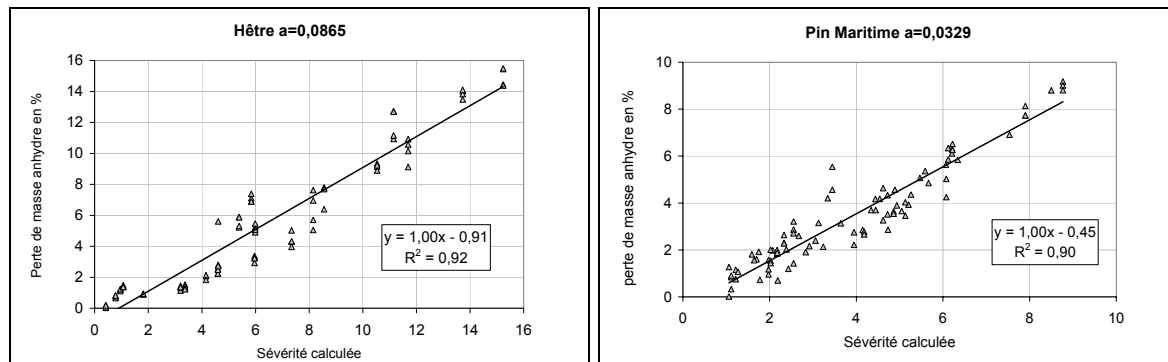


Figure 56. Comparaison de la perte de masse obtenue expérimentalement en four tubulaire à celle calculée à partir des paramètres avec la relation [3-6].

On constate que la dispersion des points est importante, ce qui est normal si l'on considère que nos hypothèses concernant la perte de masse sont des approximations. Néanmoins, une valeur correcte de a peut être estimée, et la relation [3-6] peut être utilisée.

La différence de couleur est facile à mesurer (Figure 55). A partir des données expérimentales de la Figure 54, on peut estimer la perte de masse. Connaissant la durée de traitement, la relation [3-6] permet alors d'évaluer la différence de température atteinte par les planches, ce qui permettrait une première classification des planches après traitement.

Cette méthode reste à adapter à d'autres réacteurs. La tâche est plus complexe. En effet, la consigne de température n'y est pas carrée : il faut prendre en compte la rampe en température dans l'expression de $T(t)$. Par ailleurs, les échantillons traités sont plus épais, ce qui augmente les phénomènes de transfert.

◆ Influence du traitement sur les propriétés structurales

La perte de masse qui accompagne le traitement thermique ne suffit pas à caractériser les modifications structurales (densité et porosité) du matériau. En effet, le traitement s'accompagne également d'un retrait volumique important (Figure 57). La concurrence entre la perte de masse et le retrait volumique va déterminer l'évolution de la densité anhydre apparente.

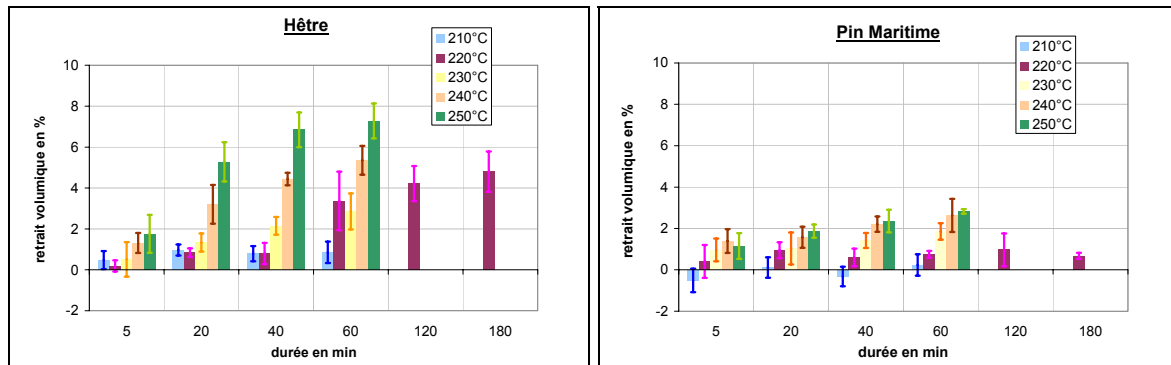


Figure 57. *Retrait volumique du hêtre et du pin maritime au cours du traitement thermique.*

Au niveau de la structure, la densité anhydre apparente dépend de deux grandeurs : la densité de la paroi cellulaire (estimée à 1,45 pour le bois naturel) et le volume poreux du matériau. L'évolution de la densité anhydre apparente peut donc signifier l'évolution du volume poreux, de la densité de la paroi cellulaire ou des deux à la fois. La Figure 58 présente l'évolution de la densité anhydre apparente du hêtre et du pin maritime en fonction des paramètres de traitement.

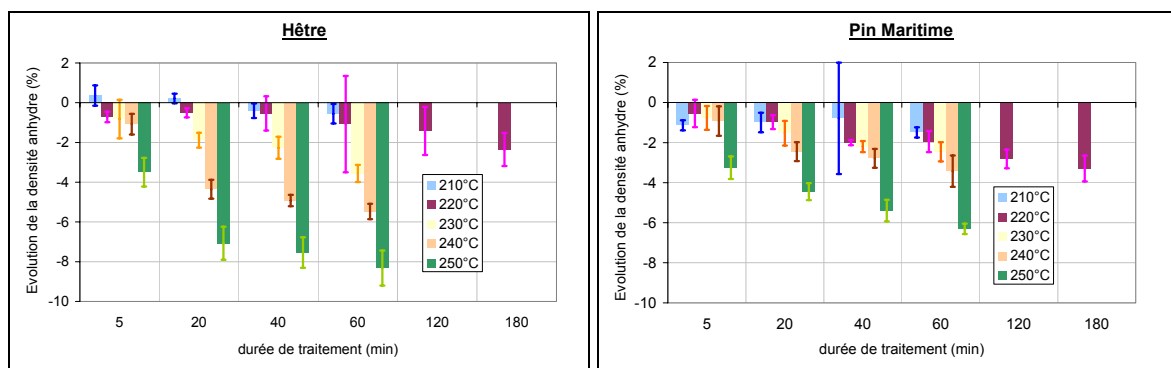


Figure 58. *Evolution de la densité anhydre apparente en fonction des paramètres de traitement.*

Pour des traitements peu sévères, la densité n'évolue pas, compte tenu des erreurs sur les mesures. Elle semble même augmenter légèrement chez le hêtre dans les tout premiers instants. Il apparaît qu'elle diminue très légèrement pour le pin maritime, mais cette diminution est du même ordre de grandeur que la dispersion. Cette première étape correspond à un faible retrait du matériau associé à une perte de masse probablement due à un départ d'eau liée (voir §II.2.d.i, p.75).

Pour des traitements plus poussés, la densité diminue significativement avec l'augmentation de la température et de la durée de traitement. Le volume diminue également en relation avec la décomposition thermique de certains constituants de la paroi cellulaire. Toutefois, au niveau de la structure, les observations au microscope montrent que le matériau a peu changé (Avat 1993). De plus, les mesures par porosimétrie mercure montrent que la porosité (distribution et volume poreux) du hêtre est peu modifiée (Figure 59). On a donc un retrait volumique global sans modification significative de la porosité. Il est donc probable que pour des traitements poussés, on ait une diminution significative de la densité de la paroi cellulaire, qui se traduit par une diminution significative de la densité anhydre apparente de l'échantillon.

Notons que les figures de porosimétrie présentées n'autorisent pas à tirer des conclusions catégoriques. En effet, il n'est pas exclu que des modifications de la porosité du matériau soient masquées par un échantillonnage peu adéquat. Les échantillons testés proviennent en effet de planches différentes, issues des traitements H-3 et H-4, et l'on ne dispose pas d'information sur leur porosité à l'état naturel.

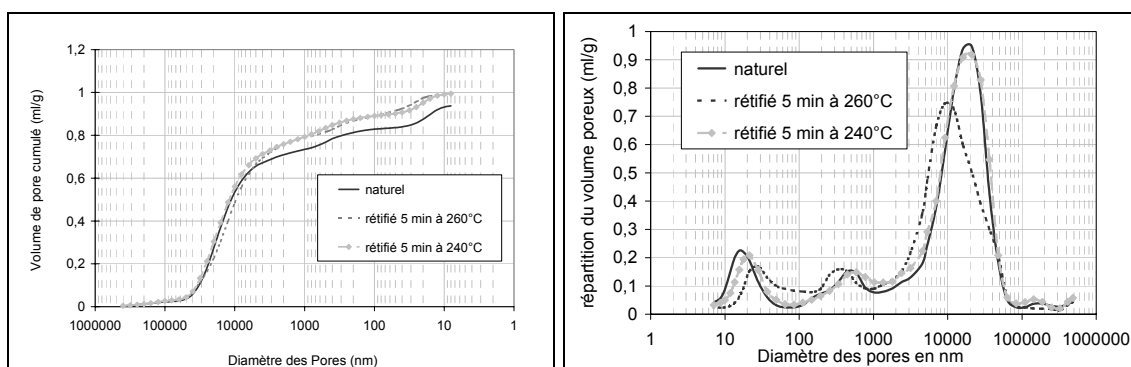


Figure 59. Courbes de porosimétrie au mercure du bois de hêtre naturel et traité thermiquement à 240°C et 260°C.

III.3.c. Couleur, perte de masse et densité pour le contrôle des propriétés

Nous venons de voir que la mesure de la couleur, de la perte de masse et de la densité sont nécessaires pour obtenir une première approche du contrôle du traitement thermique. Dans ce paragraphe, nous allons mettre en relation ces propriétés avec certaines propriétés d'usage : dégradabilité et résistance mécanique. Nous nous limiterons au hêtre, car sur cette essence nous disposons de toutes les données sur ses propriétés d'usage.

III.3.c.i. Usage de la couleur pour l'évaluation de la dégradabilité

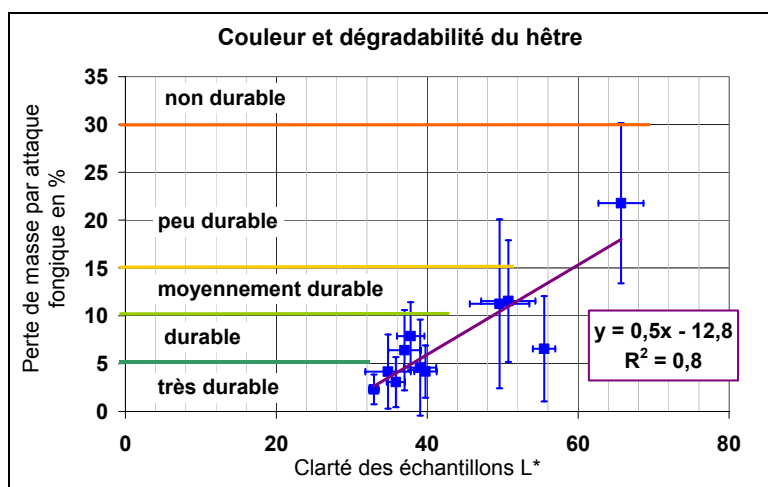


Figure 60. Corrélation clarté- dégradabilité du hêtre pour *Coriolus versicolor*.

Lors des essais de dégradabilité, il est apparu que les échantillons les plus sombres, donc les plus traités, étaient les moins attaqués. Nous avons donc tenté d'établir des relations entre la clarté de l'échantillon et sa dégradabilité. Nous avons choisi *Coriolus versicolor* puisqu'il est le champignon le plus virulent pour le hêtre (Figure 60).

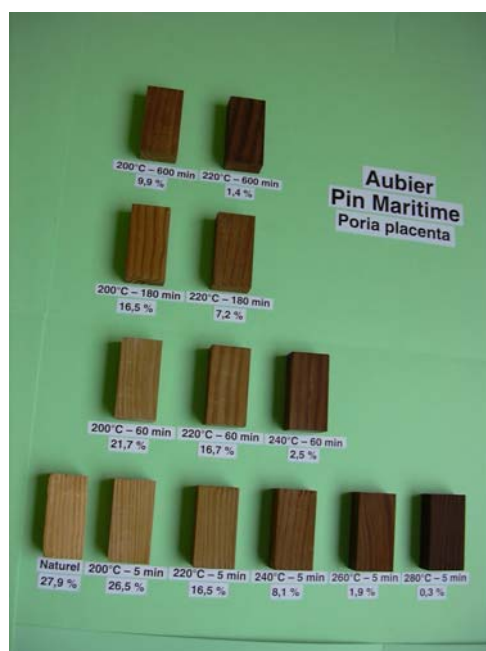


Figure 61. Couleur et dégradabilité du pin maritime par *Poria Placenta*.

La Figure 60 montre une tendance effective entre la diminution de la dégradabilité et l'assombrissement du matériau. Ce résultat est logique si l'on considère les modifications de couleur comme significatives des transformations chimiques du matériau (Bourgois 1991), et que ces mêmes transformations chimiques sont responsables de la meilleure durabilité (Weiland 2001). On note toutefois que la dispersion importante des points ne rend pas ce test très fiable. Même si la variation de clarté rend compte de certaines modifications et améliorations, elle n'est pas a priori directement significative de la dégradabilité de l'échantillon.

En ce qui concerne le pin maritime, c'est *Poria Placenta* qui s'avère globalement le plus virulent. On constate qualitativement une relation entre la couleur et la dégradabilité (Figure 61).

III.3.c.ii. Densité pour l'évaluation de la résistance mécanique

On remarque que la perte de masse anhydre ne convient pas pour évaluer rapidement la perte de résistance mécanique du bois. En effet, si l'on considère les traitements du hêtre d'une durée de 5 minutes, il existe des pertes de masse non négligeables à 200°C et à 220°C alors que la résistance mécanique ne diminue pas (Annexe B-1 et Figure 36, p. 103).

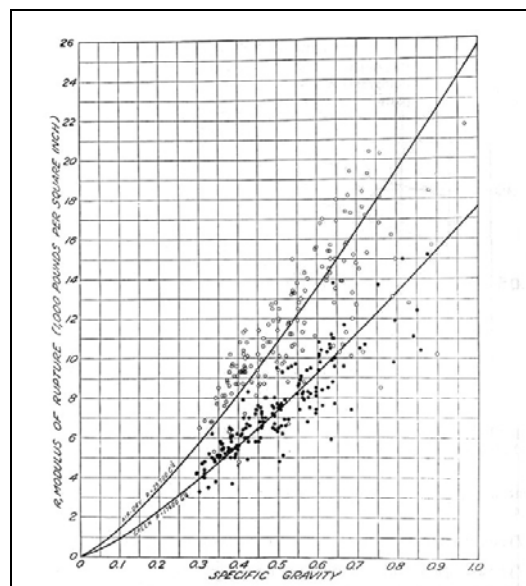


Figure 62. Module de rupture en fonction de la densité du bois (d'après Bodig 1982, p.491).

Il est possible que la variation de densité puisse être correctement mise en relation avec la perte de résistance mécanique. C'est le cas sur du bois naturel : la résistance mécanique en flexion dépend fortement de la densité (Figure 62). D'après nos mesures, pour des traitements peu poussés, la densité comme la résistance mécanique varient dans le même sens (légère augmentation). Pour des traitement plus poussés, la densité apparente anhydre est susceptible de rendre compte de la dégradation de la paroi cellulaire, et donc de l'abaissement de la résistance mécanique.

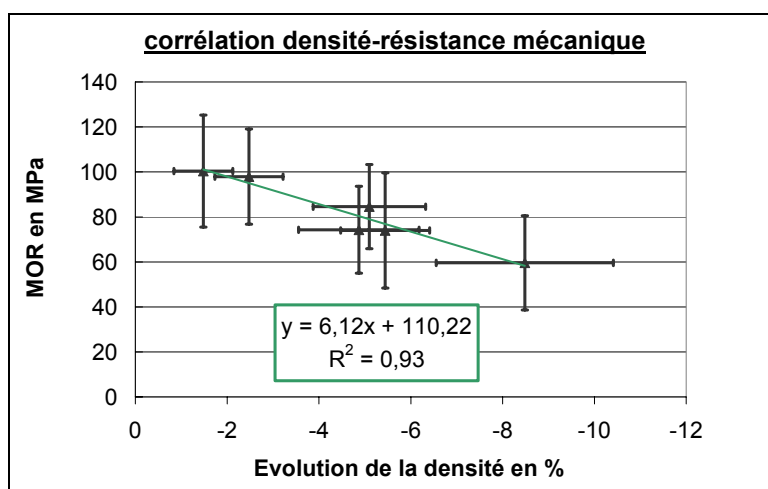


Figure 63. Corrélation entre l'évolution de la densité et MOR.

Les résultats donnés par la variation de la résistance mécanique en fonction de l'évolution de la densité sont présentés Figure 63. La tendance est bien respectée et les résistances moyennes des lots sont réparties d'une manière assez proche de la linéarité. Jusqu'à des diminutions de densité de l'ordre de 2%, la baisse moyenne de résistance mécanique est nulle.

Toutefois, la dispersion des mesures est si grande qu'une simple mesure de densité sur un échantillon ne peut pas permettre une évaluation correcte de sa résistance mécanique. D'autres moyens, permettant d'évaluer la résistance mécanique planche à planche, sont à envisager.

III.3.d. Conclusion

L'utilisation de la perte de masse et de la couleur peut s'avérer fructueuse en pratique car elle permet une première vérification facile et relativement fiable de l'homogénéité du traitement. Ainsi, une première classification de l'effet du traitement et de la qualité du bois traité est possible.

Les mesures de couleur, de densité ou de perte de masse restent limitées et imprécises pour l'évaluation des propriétés d'usage. De plus, elles ne permettent pas de comprendre en détail les transformations physico-chimiques de la matière qui engendrent les modifications de ces propriétés.

III.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'aborder l'influence du temps et de la température sur les propriétés conférées au bois par traitement thermique. L'augmentation de la durée d'exposition permet d'obtenir les mêmes valeurs de stabilisation et de durabilité qu'une exposition courte à température plus élevée. Nous avons mis en évidence qu'un choix approprié de ces paramètres permet une optimisation des propriétés. Comme les résultats du chapitre II le laissaient entrevoir, il apparaît judicieux de choisir des températures de traitement plus basses et d'allonger la durée de traitement. Pour une amélioration de durabilité et de stabilité identique, la résistance mécanique en flexion est moins diminuée.

La couleur, la masse et les dimensions des échantillons sont les moyens de contrôle élémentaires du traitement. Leur mise en œuvre est simple, même si elle demande beaucoup de manutention. Nous avons vu que ces propriétés sont liées entre elles. Leur mesure peut permettre un premier contrôle de l'homogénéité du traitement thermique.

Nous avons présenté une méthode permettant également un contrôle du traitement planche à planche. Pour une essence et une épaisseur données, traitée dans un réacteur donné, il est envisageable d'établir des relations empiriques reliant la couleur, la perte de masse et les

paramètres de traitement. Il devient alors possible, par exemple à partir d'une mesure de couleur, d'estimer approximativement la perte de masse de chaque planche du lot traité.

Les relations entre les propriétés d'usage et la couleur ou la perte de masse ne sont pas évidentes. Des tendances générales peuvent être dégagées, mais il n'est pas possible de prévoir précisément la dégradabilité ou la résistance mécanique d'une planche en raison de l'hétérogénéité du matériau. Des moyens de contrôle plus précis et applicables planche à planche doivent donc être élaborés. Pour être pertinent, ces moyens de contrôle devront évaluer précisément les modifications physico-chimiques du bois responsables des variations des propriétés d'usage. Les deux chapitres suivants seront donc consacrés à la stabilité dimensionnelle du bois traité thermiquement et à sa résistance mécanique en relation avec les transformations physico-chimiques que peut subir le matériau.

Chapitre IV. Estimation du gonflement total du bois rétifé par calorimétrie différentielle, en relation avec les modifications de composition chimique

IV.1.Introduction

Nous commençons ici un deuxième axe de recherche qui concerne les moyens de contrôle de la qualité du matériau après traitement. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la rétifcation réduit le gonflement du bois et augmente sa résistance aux attaques fongiques. L'étude présentée dans ce chapitre IV est relative à l'hygroscopie du bois. Nous présentons et validons une nouvelle méthode pour la mesure du gonflement du bois rétifé par calorimétrie (DSC). Plus la température et la durée de traitement sont élevées, plus les transformations chimiques du matériau sont importantes et plus le bois est stabilisé. Un examen attentif des relations entre la composition chimique du matériau et la stabilisation conférée par le traitement thermique est effectué.

Nous allons d'abord nous intéresser aux relations entre l'ultrastructure du bois et son gonflement au travers de modèles de gonflement issus de la bibliographie. Nous décrirons ensuite les méthodes de mesure mises en œuvre et l'échantillonnage employé. Puis, nous présenterons et discuterons la validité de la méthode de mesure de l'hygroscopie du bois par DSC et la relation entre la stabilisation par traitement thermique et les modifications chimiques subies par le bois.

IV.2.Éléments bibliographiques sur l'hygroscopie du bois

IV.2.a. Modèles de gonflement du bois naturel

IV.2.a.i. Gonflement anisotrope du bois

Divers auteurs ont travaillé sur l'hygroscopie du bois et ont établi des modèles de gonflement. L'observation montre que le gonflement du bois dans la direction longitudinale est beaucoup plus faible - pratiquement nul et parfois négatif (Barber 1964) - que dans les directions radiale et tangentielle. Le gonflement tangentiel peut atteindre facilement le double du gonflement radial. Il s'agit donc d'un phénomène anisotrope. De nombreux chercheurs ont tenté d'apporter des explications à cette anisotropie.

◆ Rôle de l'orientation de la cellulose dans la paroi cellulaire

Scallan a observé des coupes de parois cellulaires au microscope optique et électronique (Scallan 1974). A l'état anhydre, la cellulose se présente sous forme compacte dans la paroi cellulaire. A la saturation, on peut l'observer sous forme de fines couches concentriques. A taux d'humidité intermédiaire, elle se présente en lamelles orientées tangentiellement à la paroi cellulaire. Ces observations permettent à l'auteur de supposer que la pénétration de l'eau dans la paroi cellulaire se fait de préférence entre les microfibrilles orientées tangentiellement, ce qui peut contribuer à l'anisotropie du gonflement du bois.

◆ Rôle de la répartition spatiale des lumens et des parois cellulaires (structure)

En 1962, Boutelje a proposé une explication du gonflement anisotrope basée sur la répartition spatiale des parois et des lumens dans le plan RT (Boutelje 1962a). Sa théorie explique particulièrement bien l'anisotropie de gonflement des bois légers, tels que le pin. Pour ce type de bois, la répartition spatiale va être prépondérante par rapport aux autres facteurs tels que l'alternance bois d'été / bois de printemps ou l'ultrastructure des parois cellulaires.

Le gonflement anisotrope des cellules est étroitement lié à l'anisotropie élastique du matériau. Or, l'anisotropie élastique ne peut pas s'expliquer par l'alternance bois d'été et bois de

printemps, car elle se présente également sur des échantillons homogènes constitués uniquement de bois d'été ou de printemps.

A partir de micrographies du plan RT d'un échantillon de pin suédois, un modèle en plexiglas (matériau isotrope) reprenant exactement la forme des lumens et des parois cellulaires a été fabriqué. Les valeurs des modules d'élasticité de ce modèle étaient différentes dans la direction R et dans la direction T. C'est donc la répartition spatiale des parois et des lumens qui engendre l'anisotropie élastique et qui influence par ce biais l'anisotropie du gonflement.

Quantitativement, Boutelje montre que la répartition de la matière et des lumens explique majoritairement l'anisotropie du gonflement des bois légers. Cependant, elle ne suffit pas. Les autres causes du gonflement anisotrope sont liées à la structure des parois cellulaires. Boutelje fait en particulier référence à la structure lamellaire de la cellulose et à la répartition hélicoïdale des microfibrilles.

◆ **Rôle de l'ultrastructure (structure de la paroi cellulaire)**

Barber et Meylan ont introduit un modèle de fibre prenant en compte la structure de la paroi cellulaire (Barber 1964). Leur modèle assimile la fibre à une paroi unique (S2) constituée par une matrice amorphe (hémicelluloses et lignines) dans laquelle les microfibrilles cristallines sont enroulées et orientées suivant un angle par rapport à la direction longitudinale (angle des microfibrilles μ).

Seule la matrice est considérée comme sensible à l'humidité et peut gonfler. Les microfibrilles sont insensibles à l'humidité. Ainsi, les déformations sont fortement liées au rapport de la rigidité des microfibrilles à la rigidité de la matrice. Pour un rapport de rigidité donné, ces auteurs tracent les courbes de déformation dans les trois directions de la paroi en fonction de μ .

Dans la direction longitudinale, ce modèle permet d'expliquer l'allongement expérimental, en tenant compte des hétérogénéités naturelles du bois vis-à-vis de l'angle des microfibrilles et du rapport de rigidités. En particulier, un retrait (allongement négatif) est prévisible lorsque μ avoisine 30°C, conformément à certaines observations expérimentales.

En faisant l'hypothèse que $\mu_{\text{radial}} = 1,5\mu_{\text{tangential}}$, le rapport du gonflement tangential au gonflement radial atteint 1,75. La présence de rayons, cellules dans lesquelles les microfibrilles sont orientées radialement par rapport à l'axe du tronc, doit rigidifier la structure dans le sens radial. En supposant que 5 % des microfibrilles sont orientées dans cette direction radiale, Barber et Meylan arrivent à un rapport gonflement tangential sur gonflement radial de 1,45. A titre d'exemple, ce rapport se situe entre 1,39 et 1,75 pour les bois dont la densité anhydre est comprise entre 0,7 et 0,9 (Boutelje 1962a).

La structure de la paroi cellulaire peut donc entrer en compte de manière importante dans l'anisotropie du gonflement du bois. Ce modèle, connu sous le nom de 'Fibre Reinforced Matrix' n'a cessé de recevoir des améliorations jusqu'à nos jours (Barber 1968 ; Cave 1972 a ; Cave 1972b). Son succès est dû à sa pertinence pour modéliser l'anisotropie élastique aussi bien que l'anisotropie du gonflement du bois (Yamamoto 1999 ; Yamamoto 2001 ; Pang 2002).

IV.2.a.ii. Gonflement total du bois et point de saturation des fibres

Peut-on trouver une grandeur mesurable qui rende compte du gonflement total du bois ? Pour répondre à cette question, nous nous servons de l'hypothèse suivante, généralement admise : l'augmentation du volume lors du gonflement du bois est égale au volume d'eau liée fixée dans le bois (Skaar 1988). Cette hypothèse néglige les effets de changement de volume des pores présents dans le bois (principalement des lumens) lorsque le taux d'humidité varie.

En toute rigueur, ceci n'est pas vrai. Par observation de microtomes sur du pin suédois (*Pinus sylvestris L.*), Boutelje a pu mesurer les changements de volume des pores du bois de printemps et du bois d'été (Boutelje 1962b). Le volume des pores du bois de printemps diminue au cours du séchage de 3 à 3,8 % du volume total. Au contraire, le volume des pores du bois d'été augmente de 2,2 à 4,2 %. On a ainsi deux phénomènes antagonistes qui se compensent. En tenant compte de la plus grande proportion de bois de printemps, Boutelje estime que la diminution globale du volume des pores devrait être comprise entre 1 et 2,5 % du volume total.

Etant donné la faible variation du volume des pores entre l'état anhydre et l'état saturé, nous supposons dans ce qui suit qu'elle est négligeable (Figure 64). Cette hypothèse implique que le gonflement du bois correspond au volume d'eau venu se fixer à la paroi cellulaire. Cela

revient à admettre une relation de proportionnalité entre le gonflement et la densité apparente du bois anhydre d_{anh} . d_{anh} correspond à la densité moyenne sur un échantillon contenant de la matière ligno-cellulosique (densité de 1,45) et des pores (densité de 0), soit :

$$d_{anh} = v_{pc} \cdot 1,45 + (1 - v_{pc}) \cdot 0 = 1,45 v_{pc} \quad [4-1]$$

où v_{pc} est la fraction volumique de paroi cellulaire dans l'échantillon de bois anhydre.

d_{anh} correspond donc à une mesure de la fraction volumique de bois occupée par les parois cellulaires à l'état anhydre. Ainsi, notre hypothèse revient à ne considérer que le gonflement des parois cellulaires.

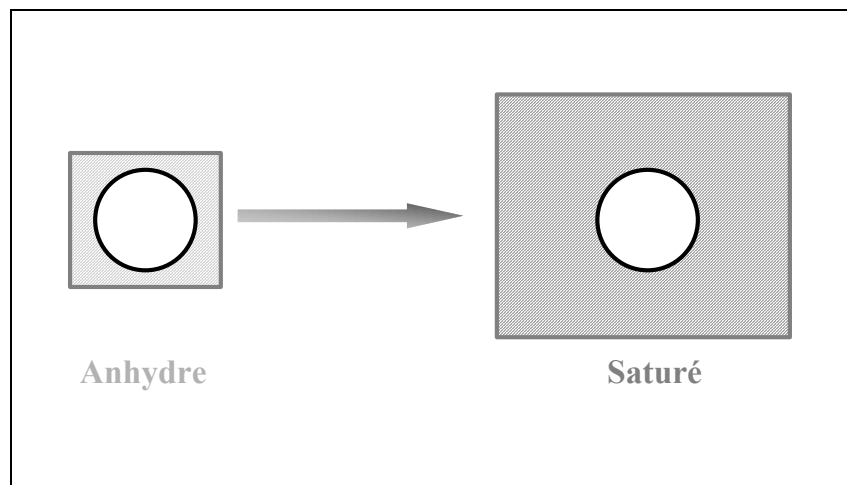


Figure 64. Hypothèse concernant le gonflement du bois : la variation de la dimension des pores est négligée.

Dans ce cas, le gonflement volumique total peut être théoriquement évalué par la relation suivante (équ. [4-2]) (Skaar 1988, p. 128):

$$G = \frac{\rho_{anh}}{\rho_{eau}} PSF = d_{anh} PSF \quad [4-2]$$

Où :

PSF est le point de saturation des fibres en % H₂O,

ρ_{anh} est la masse volumique apparente du bois en g.cm⁻³,

ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau en g.cm⁻³,

d_{anh} est la densité apparente du bois anhydre.

L'équation 4-2 permet de calculer une valeur du gonflement total du bois naturel en fonction de son point de saturation des fibres et de sa densité à l'état anhydre.

IV.2.b. Influence des traitements thermiques sur l'hygroscopie du bois

La combinaison de plusieurs modifications :

- proportions des différents constituants,
- chimiques ou physiques des constituants,
- ultrastructure du matériau,

peut expliquer la diminution de l'hygroscopie du bois par traitement thermique. D'après Hillis, les modifications physico-chimiques des hémicelluloses jouent un rôle important dans la stabilisation du bois par traitement thermique (Hillis 1984). Pour d'autres auteurs, la stabilisation du bois est due principalement aux phénomènes de réticulation et de recondensation de la lignine (Tjeerdsma 1998).

En utilisant les différences de comportement entre les traitements sous vapeur d'eau et les traitements sous azote, Obataya a montré que la diminution de l'hygroscopie n'est pas directement liée à la perte de masse de l'échantillon (c'est-à-dire à la destruction d'un constituant particulier), ni à un changement dans la cristallinité de la cellulose. Pour cet auteur, la diminution de l'hygroscopie par traitement thermique sous azote est la conséquence d'un phénomène réversible et d'un phénomène irréversible (Obataya 2000 ; Obataya 2002c).

Le phénomène réversible (Obataya 2002b) est lié à la relaxation des constituants de la matrice amorphe de la paroi cellulaire (lignines et hémicelluloses). A haute température et à l'état anhydre, la relaxation des contraintes internes stabilise la partie amorphe de la matrice. A ce stade, Obataya émet l'hypothèse de la création d'une « structure hydrophobe temporaire ». Celle-ci serait constituée de liaisons entre les molécules de type liaison hydrogène. Cette structure hydrophobe temporaire retarde la reprise d'humidité. Le phénomène réversible a donc un effet voisin du traitement au formaldéhyde (qui forme des ponts chimiques entre les molécules amorphes et empêche le gonflement, voir chapitre I).

Le phénomène irréversible est lié uniquement à la destruction des sites d'adsorption. La dégradation de certains constituants détruit par la même occasion des sites d'adsorption de l'eau. Il se rapproche des phénomènes occasionnés par le traitement d'acétylation (voir chapitre I).

Il apparaît ainsi que les modifications de la structure de la matrice amorphe de la paroi cellulaire jouent un rôle primordial dans la stabilisation du bois par traitement thermique.

IV.2.c. Conclusion

Ce premier paragraphe nous a permis d'examiner en détail le gonflement du bois naturel. Les modèles de structure (répartition des pores) et de l'ultrastructure (paroi cellulaire) permettent d'expliquer le retrait anisotrope du bois. Nous avons également vu que le gonflement total du bois naturel peut s'exprimer simplement en fonction du point de saturation des fibres et de la densité apparente du bois anhydre. L'analyse de certains auteurs sur l'effet des traitements thermiques sur l'hygroscopie du bois a été abordée. En particulier, la présence de phénomènes réversibles est à noter lors de traitements sous azote. Il semble que les modifications de la matrice de la paroi cellulaire aient un rôle important dans la stabilisation du bois par traitement thermique.

IV.3.Méthodes et échantillonnage

IV.3.a. Introduction

Le gonflement total du bois peut s'exprimer simplement en fonction de la densité apparente anhydre et du point de saturation des fibres (PSF). La mesure du PSF s'effectue d'ordinaire par la méthode du retrait volumique, qui présente l'avantage d'être simple, mais qui est coûteuse en temps. Nous avons donc mis en place une seconde méthode, plus rapide, qui fait appel à calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Dans un premier temps, les deux méthodes expérimentales de mesure du PSF sont décrites.

Un protocole expérimental permettant d'établir la composition chimique du bois et les taux de ses différents constituants est présenté.

Enfin, nous exposerons l'échantillonnage choisi et la méthode de prélèvement des échantillons.

IV.3.b. Méthodes de mesure du PSF

IV.3.b.i. Méthode de mesure du PSF par le retrait volumique

Les échantillons employés pour mesurer le gonflement total du bois sont des cubes de 2 cm d'arête taillés précisément dans les trois directions naturelles du bois. Ces cubes sont immergés dans l'eau jusqu'à saturation. Une fois la saturation en eau terminée (masse constante), les cubes sont séchés progressivement dans les conditions ambiantes du laboratoire, jusqu'à l'état « sec à l'air ». Les cubes sont ensuite séchés jusqu'à l'état anhydre par mise en étuve à 103°C jusqu'à masse constante et refroidissement en dessiccateur sous silicagel et P₂O₅. Au cours du séchage, la masse de l'échantillon et ses dimensions dans chacune des trois directions sont mesurées régulièrement dans le temps.

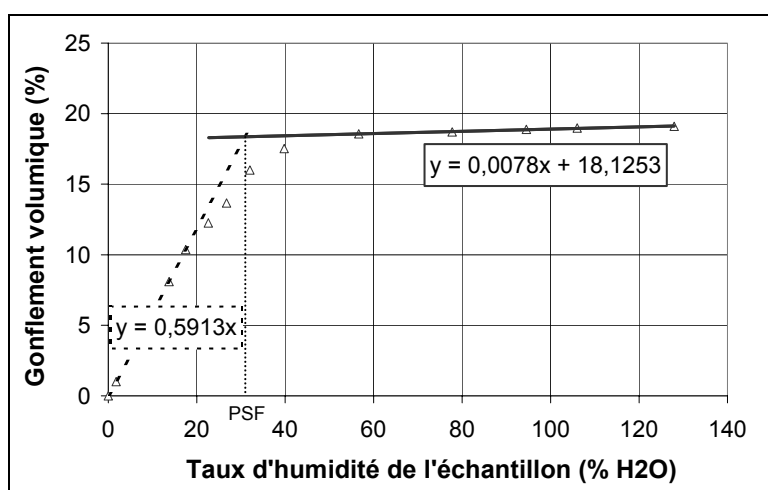


Figure 65. Mesure du PSF par la méthode traditionnelle : courbe du gonflement volumique en fonction du taux d'humidité du bois (hêtre naturel).

A partir des valeurs obtenues, il est possible de tracer les courbes de gonflement (éq. [1-5], p. 38) des cubes en fonction de leur teneur en eau. Le point de saturation des fibres se situe au

taux d'humidité auquel le gonflement commence à diminuer lors du séchage. En pratique, on trace l'intersection des deux droites de régression linéaire obtenues par la mesure des taux d'humidité et du gonflement en début et en fin de séchage (Figure 65). Cela permet d'éliminer les effets de bord dus au transfert d'humidité dans le cube aux alentours du PSF. L'abscisse de ce point d'intersection est considérée comme la valeur du PSF.

IV.3.b.ii. Méthode de mesure du PSF par DSC

◆ Introduction

La méthode du gonflement volumique évoquée ci-dessus est longue et contraignante. C'est pourquoi des méthodes de mesure plus rapides sont envisagées. L'état de l'eau dans le bois peut être contrôlé par exemple en RMN (Labbé 2002). Une technique relativement plus simple est la calorimétrie différentielle à balayage (Nelson 1977 ; Simpson 1991). Nous allons donc appliquer la DSC (Differential Scanning Calorimetry) à la mesure du PSF.

◆ L'état de l'eau dans le bois et les matériaux celluloseux

Dans les matériaux celluloseux, l'eau peut se présenter sous divers états : libre ou liés. Physiquement, l'eau libre est maintenue à l'état liquide dans les pores larges du bois. Elle se comporte comme de l'eau pure. Au contraire, l'eau liée est affectée par la proximité de la paroi cellulaire et présente des températures de cristallisation plus basses que l'eau pure.

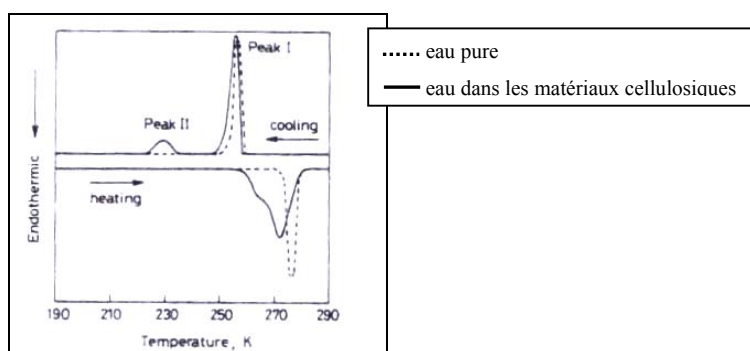


Figure 66. Schéma des courbes DSC de l'eau dans les matériaux celluloseux (d'après Nakamura 1981). La courbe de l'eau pure est en pointillés : elle présente un seul pic de fusion ou de solidification. La courbe en trait plein est celle de l'eau dans les matériaux celluloseux : elle présente deux pics de fusion, correspondant à l'EL et à l'EC.

L'état de l'eau contenue dans la cellulose de diverses fibres végétales (coton, lin, jute, kapok) a été étudié en détail en DSC par Nakamura *et al.* (Nakamura 1981). Lors de la mesure de cristallisation de l'eau entre 290 K (17°C) et 190 K (-83°C), ces auteurs ont noté la présence

de deux pics exothermiques (Figure 66). Ceci les a amenés à considérer trois types d'eau : l'eau libre (EL), l'eau liée ne subissant pas de cristallisation (ENC) et l'eau liée cristallisant (EC). La quantité d'ENC dépend du degré de cristallinité de la cellulose, car l'eau ne peut diffuser que dans les régions amorphes de la cellulose. Dans ces zones amorphes, il est possible de fixer en moyenne 3,4 molécules d'ENC par unité glucose de cellulose amorphe.

Précisons que sur les courbes de DSC, l'eau libre (EL) présente un pic de fusion endothermique à une température équivalente à l'eau pure (0°C).

L'ENC est constituée par des molécules d'eau adsorbées à la paroi cellulaire et ne présente pas de pic de fusion. Les molécules d'eau ainsi fixées sont responsables du gonflement de la paroi cellulaire. Ainsi, la quantité d'ENC dans un échantillon saturé correspond au PSF.

L'EC est principalement située dans les petits pores, et ses propriétés physiques sont affectées par le voisinage de la paroi cellulaire. Le pic endothermique de l'EC peut être observé à des températures inférieures à 0°C, suivant la relation de Gibbs-Thompson (éq. [4-4] et § IV.4.a).

◆ **Méthodologie de la mesure du PSF par DSC**

En 1991, Simpson et Barton ont publié un article sur la mesure du point de saturation des fibres d'eucalyptus à l'état vert (Simpson 1991). Ils ont élaboré deux méthodes.

La première, dite **directe**, suppose que l'enthalpie de fusion de l'eau libre dans le bois est la même que celle de l'eau pure (334 J/g). La masse d'eau libre présente dans l'échantillon est donc obtenue en divisant la valeur du pic de fusion par l'enthalpie massique de l'eau pure. En faisant la différence avec la masse totale d'eau de l'échantillon, on obtient l'ENC, et par suite le PSF.

La seconde méthode, dite **par régression**, évalue le point de saturation des fibres par régression linéaire : les échantillons sont équilibrés à divers taux d'humidité. Les enthalpies de fusion de l'eau libre sont mesurées et tracées en fonction du taux d'humidité. L'intersection de la régression linéaire avec l'axe des abscisse donne alors le PSF. L'avantage de cette méthode est de ne pas faire d'hypothèse sur la valeur de l'enthalpie de l'eau libre.

Les deux méthodes donnent des résultats significativement différents. Les écarts sont attribués à l'incertitude due à la mesure de masses faibles pour la méthode directe (quelques mg). La méthode par régression est la plus précise. Les auteurs ne notent pas de différences significatives en fonction des différentes orientations de leurs échantillons.

◆ Appareil, étalonnage et protocole

La mesure du point de saturation des fibres par DSC s'effectue donc en cryogénie. L'appareil de mesure est une DSC 131 de SETARAM. L'appareil a été calibré sur notre domaine de température par trois étalons : mercure (fusion à -38°C), eau (fusion à 0°C) et gallium (fusion à $+29^{\circ}\text{C}$). Une fois cet étalonnage effectué, nous avons vérifié que nous sommes bien dans le domaine de linéarité de l'appareil pour de l'eau pure (Figure 67).

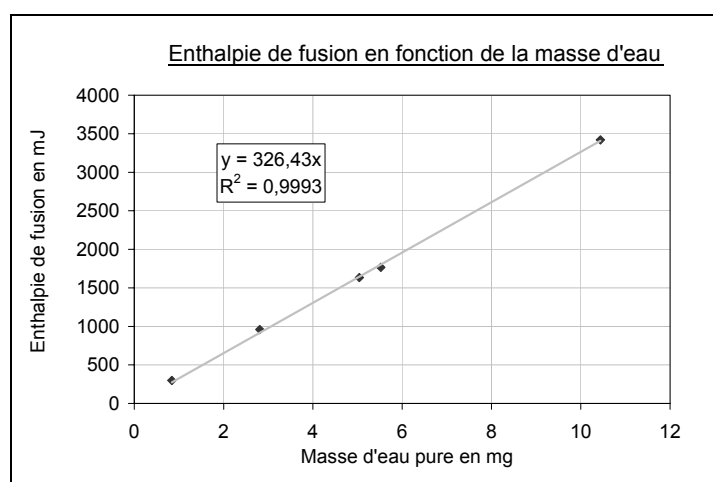


Figure 67. Vérification du domaine de linéarité de l'appareil SETARAM DSC131.

Pour cette étude, nous avons repris les hypothèses et la méthode de travail de Simpson et Barton (Simpson 1991). Nous avons utilisé la méthode directe pour évaluer le PSF de hêtre et de pin maritime ayant subi différents traitements thermiques. La méthode directe est en effet plus simple et plus rapide car elle ne nécessite qu'une seule mesure.

La masse anhydre des échantillons de bois est comprise entre 2 et 5 milligrammes. Ce sont des parallélépipèdes dont la grande face correspond au plan RT. Ces échantillons sont placés en étuve à 103°C pendant 4 h avant d'être refroidis en dessiccateur sous P_2O_5 , puis pesés à l'état anhydre (m_{anh}). Les échantillons sont ensuite immergés pendant 48 heures dans un pilulier jusqu'à saturation des fibres en eau. Ils sont alors pesés dans leur état saturé (m_{sat}).

Pour la mesure en DSC, on place l'échantillon dans un creuset en inox étanche serti par des joints en aluminium. Une rampe en température allant de -40°C à $+40^{\circ}\text{C}$ à la vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ est effectuée. Un pic de fusion correspondant à l'eau libre contenue dans le bois est obtenu. Un logiciel permet d'intégrer ce pic et d'obtenir la chaleur observée (ΔH_{obs}). En divisant ΔH_{obs} par l'enthalpie massique théorique de fusion de l'eau pure ($\Delta h_{\text{th}}=334 \text{ J/g}$), on obtient la masse d'eau libre présente dans l'échantillon. Le point de saturation des fibres, exprimé en % H_2O , est alors donné par l'équation 4-3 :

$$\text{PSF} = \frac{100}{m_{\text{anh}}} (m_{\text{totH}_2\text{O}} - m_{\text{EL}}) = \frac{100}{m_{\text{anh}}} \left(m_{\text{sat}} - m_{\text{anh}} - \frac{\Delta H_{\text{obs}}}{\Delta h_{\text{th}}} \right) \quad [4-3].$$

Où :

$m_{\text{totH}_2\text{O}}$ est la masse totale d'eau dans l'échantillon,

m_{EL} est la masse d'eau libre dans l'échantillon.

IV.3.c. Méthode de mesure de la composition chimique du bois.

IV.3.c.i. Démarche globale

La mesure de la composition chimique du bois s'effectue sur du bois fragmenté et tamisé entre 212 et 560 μm . On pèse exactement environ 2 grammes de bois préalablement rendu anhydre par étuvage à 103°C et séchage sous P_2O_5 .

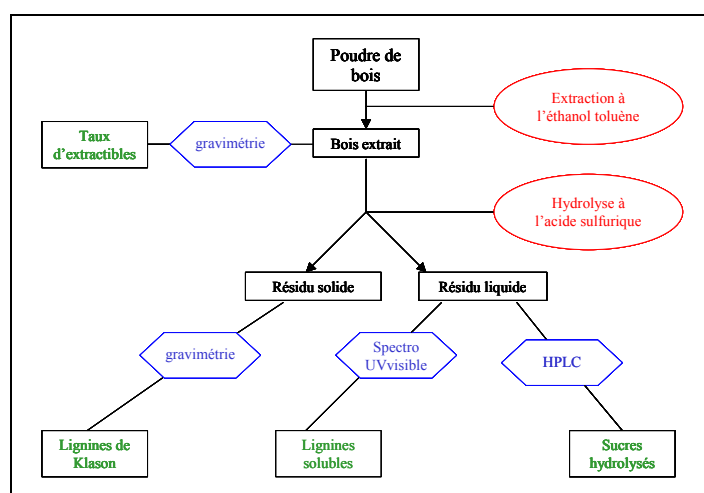


Figure 68. Schéma du principe de l'évaluation de la composition chimique du bois.

Le schéma global que nous avons suivi pour déterminer la composition chimique de nos échantillons est présenté Figure 68. Le bois est d'abord extrait pour déterminer le taux d'extractibles. Une fois extrait, le bois est soumis à une hydrolyse acide qui attaque les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses). Le résidu solide de cette attaque acide est la lignine de Klason. Le résidu liquide (filtrat) contient une partie de lignine soluble et surtout les sucres résultant de l'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses. Ce liquide est analysé par spectrophotométrie UV visible pour déterminer la quantité de lignines solubles, et par HPLC pour déterminer la quantité des différents sucres présents.

IV.3.c.ii. Détermination du taux d'extractibles

Le taux de composés extractibles est déterminé simplement par gravimétrie. La procédure suivie est celle de la norme ASTM D1107-96 (ASTM 1998a). Les échantillons de poudre de bois sont extraits avec un mélange d'éthanol/toluène (2/1 vol/vol) dans un soxhlet pendant 6 à 8 heures. Le bois extrait est ensuite séché en étuve à 103°C jusqu'à masse constante, puis refroidi au dessiccateur. La différence de masse entre le bois naturel anhydre et le bois extrait anhydre permet de calculer le taux d'extractibles.

IV.3.c.iii. Détermination du taux de lignine de Klason

Le taux de lignine de Klason est déterminé suivant la norme ASTM D1106-96 (ASTM 1998b), qui consiste à hydrolyser le bois à l'acide sulfurique à 72 %. 1 g de bois extrait est précisément pesé à l'état anhydre, rincé dans 100 ml d'eau chaude pour une durée de 3 h, rincé à l'éthanol et séché à l'air. Ensuite, on mélange ce gramme de bois avec 15 ml d'acide sulfurique à 72 % dans un bécher. Le mélange est régulièrement homogénéisé par agitation mécanique, puis dilué dans 560 ml d'eau déionisée. L'hydrolyse est poursuivie à température d'ébullition pour une durée de 4 h. La solution est ensuite filtrée. La partie solide est séchée en étuve, refroidie en dessiccateur, puis pesée. La masse obtenue donne la quantité de lignine de Klason de l'échantillon en % massique de bois extrait anhydre. Le filtrat est complété jusqu'à 1 litre avec de l'eau déionisée. Il contient la lignine soluble, ainsi que les sucres simples résultant de l'hydrolyse des polysaccharides. Il est donc récupéré et neutralisé à l'hydroxyde de baryum pour les analyses ultérieures.

IV.3.c.iv. Détermination du contenu en lignine soluble◆ **Principe**

La méthode de détermination de la lignine soluble est une méthode semi-quantitative, qui permet de doser les phénols totaux. Le résultat de ce test ne donne pas un résultat en % massique de lignine soluble dans le bois. Il donne seulement une évaluation des phénols totaux par comparaison à un composé phénolique donné (la catéchine). Il permettra de comparer les échantillons entre eux. Afin de totaliser les différents composés phénoliques issus des lignines, on mélange en milieu tamponné basique (pH 10-10,5) la solution à analyser avec du réactif de Folin-Ciocalteu (constitué d'acide phosphomolybdique et phosphotungstique). Ce dernier est réduit par les phénols en un composé de couleur bleue. Ce composé peut être dosé par spectrophotométrie visible à 740 nm (dans le rouge).

◆ **Procédure**

La procédure consiste à prélever 2 ml de solution à analyser, auxquels on ajoute 10 ml de carbonate de calcium à 10% (mas/vol). On place le tout au bain-marie à 37°C durant 15 min. Ensuite, on ajoute le réactif (Folin-Ciocalteu/eau à 1/2 vol/vol). Après 10 min, à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 740 nm avec un spectrophotomètre UV-visible Cary 300 de VARIAN (Singleton 1965 ; Alberto 2001).

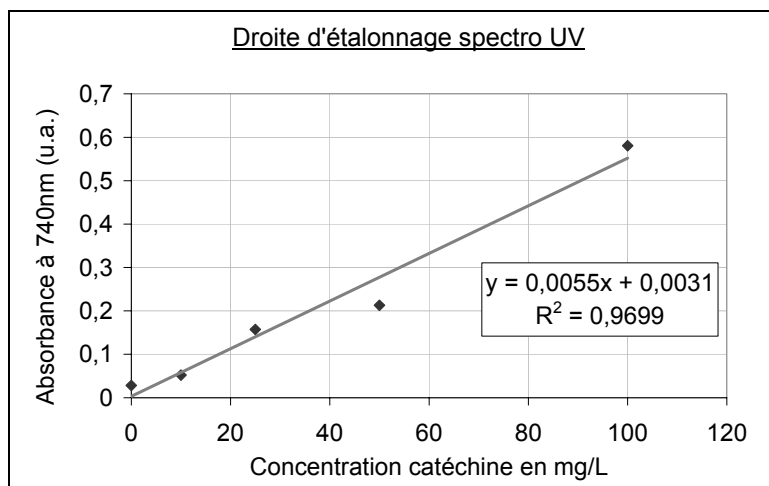


Figure 69. Droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en catéchine de la solution.

◆ L'étalonnage

L'étalonnage a été réalisé avec des solutions de catéchine à différentes concentrations (Figure 69). Les résultats pourront donc être exprimés en mg équivalent catéchine par g de bois extrait anhydre.

IV.3.c.v. Détermination du taux de sucres issus des polysaccharides

La détermination des différents sucres peut s'effectuer par chromatographie liquide à haute pression (HPLC), après neutralisation (pH entre 6,5 et 7,5) à l'aide d'acide sulfurique et d'hydroxyde de baryum. La solution est centrifugée, filtrée puis injectée dans un système HPLC WATERS, comprenant un contrôleur (WATERS 600S) qui commande une pompe (WATERS 616 pump) dotée d'une boucle d'injection de 10 μ l, ainsi qu'un détecteur d'indice de réfraction (WATERS 2410). La colonne de séparation est une Supelcogel Pb® maintenue à 80°C au cours de l'analyse. Le débit est réglé à 0,3 ml/min. L'éluant est de l'eau déionisée dégazée en ligne. La durée de la mesure avoisine 45 min.

Les différents produits de l'hydrolyse des polysaccharides qui ont pu être détectés sont par ordre d'éluion : l'acide glucuronique, la cellobiose, le glucose, le xylose et le mannose (Figure 70). Les temps de rétention sont donnés dans le Tableau 14.

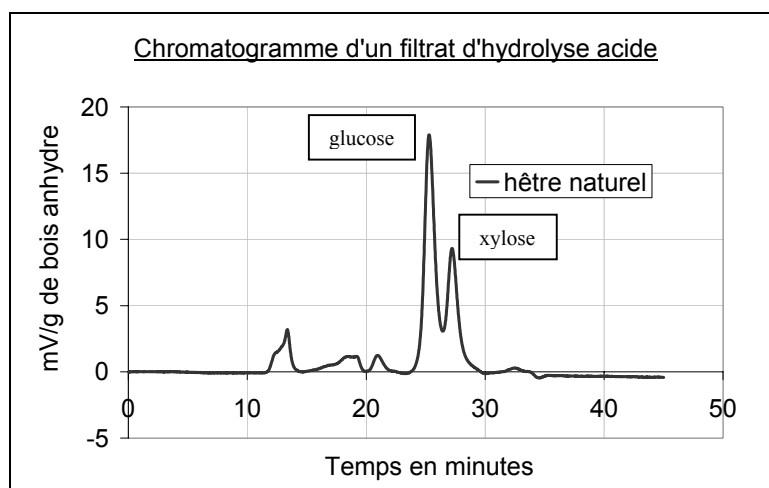


Figure 70. Chromatogramme HPLC du filtrat d'hydrolyse acide normalisé par rapport à la masse de bois de hêtre naturel anhydre.

L'étalonnage a été réalisé à partir de 4 solutions étalons qui encadrent la gamme de concentrations des filtrats à analyser. La droite d'étalonnage donne la valeur de l'intégration du pic d'éluion d'un sucre donné en unités arbitraires (u.a*s) en fonction de la concentration

en sucre dans la solution en mg/l (Tableau 14). La quantité de sucre dans le filtrat peut ainsi être déterminée en pourcentage massique de bois extrait anhydre.

Sucre	Temps d'éluion en min	Equation de la droite d'étalonnage	Coefficient de corrélation
Acide Glucuronique	18,3 (1,4)	$y = 1149x + 43392$	$r^2 = 0,98$
Cellobiose	20,9 (0,1)	$y = 3904x - 5742$	$r^2 = 0,99$
Glucose	25,2 (0,1)	$y = 3384x + 58956$	$r^2 = 0,98$
Xylose	27,2 (0,1)	$y = 3383x - 27188$	$r^2 = 0,99$
Mannose	33,8 (0,2)	$y = 3439x - 71356$	$r^2 = 0,97$

Tableau 14. Etalonnage HPLC pour la mesure des produits de dégradation de la cellulose et des hémicelluloses dans le filtrat résultant de l'hydrolyse acide du bois. Les écarts types sont écrits entre parenthèses. y est la valeur de l'intégration du pic HPLC en $u.a*s$. x est la concentration en sucre de la solution en mg/l.

IV.3.d. Echantillonnage

Les essais ont été menés sur du hêtre et sur du pin maritime traités en four pilote. Les échantillons de hêtre sont issus des lots traités pour l'analyse de l'influence du temps et de la température sur les propriétés d'usage (voir §III.2.a, p.100). Les échantillons de pin maritime sont issus d'une série de traitements réalisés par J-J Weiland (Weiland 2000). Les paramètres de traitement ont été récapitulés dans le Tableau 15.

Nomenclature du traitement	Essence	Température (°C)	Temps (min)
H-N	Hêtre	Naturel	Naturel
H-1	Hêtre	200	5
H-2	Hêtre	220	5
H-3	Hêtre	240	5
H-4	Hêtre	260	5
H-5	Hêtre	200	60
H-6	Hêtre	220	60
H-7	Hêtre	200	180
H-8	Hêtre	220	180
H-9	Hêtre	200	600
PM-N	Pin Maritime	Naturel	Naturel
PM-W1	Pin Maritime	180	5
PM-W2	Pin Maritime	230	5
PM-W3	Pin Maritime	240	5
PM-W4	Pin Maritime	260	5

Tableau 15. Paramètres de traitement : température et temps.

IV.3.d.i. Echantillons pour la mesure du PSF

Pour chaque traitement et pour le bois naturel, nous avons prélevé une planche au hasard dans le lot. Dans cette planche, un barreau de section carrée (2 cm * 2 cm) a été taillé. Dans ce barreau, 10 cubes de 2cm d'arête ont été à leur tour taillés pour les mesures du PSF par gonflement volumique.

Des lamelles fines, d'épaisseur inférieure à 1 mm ont à leur tour été taillées en coupe transversale de ce barreau. Dans ces lamelles, de petits parallélépipèdes ont été découpés à l'emporte-pièce. La masse anhydre de ces parallélépipèdes allait de 2 à 5 mg, et leur grande face correspondait au plan RT. Sept échantillons par traitement ont servi pour la détermination du PSF par DSC.

IV.3.d.ii. Echantillons pour la détermination de la composition chimique

Pour chaque traitement et pour le bois naturel, des fragments de diverses planches d'un même lot ont été prélevés, afin de moyenniser le plus possible les échantillons. Ces prélèvements ont été broyés et tamisés entre 212 et 560 µm. La reproductibilité des résultats a été vérifiée sur 4 échantillons.

IV.4.Résultats et discussion

IV.4.a. Profil des courbes DSC

IV.4.a.i. Allure de la courbe DSC de l'eau dans le bois

Les courbes typiques de DSC obtenues pour l'eau pure et pour l'eau contenue dans le bois sont légèrement différentes (Figure 71). La courbe DSC de l'eau pure a un pic de fusion de forme simple. Un pic endothermique de fusion de l'eau libre est également visible pour les échantillons de bois saturés en eau. Ce pic présente en plus un épaulement qui apparaît vers les basses températures. Cet épaulement est présent sur tous les échantillons de bois. Il correspond au changement d'état de l'EC. Cette observation avait également été faite par Simpson et Barton sur du bois vert (Simpson 1991) et par Kabeya en DSC sur divers matériaux cellulosiques (Kabeya 1993).

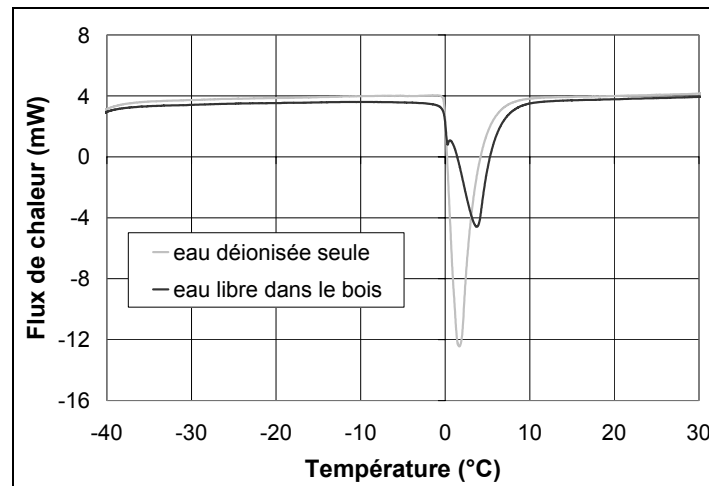


Figure 71. Pics de fusion typiques de l'eau pure et de l'eau liée dans le bois saturé en eau.

Maloney et Paulopuro (Maloney 1998) constatent également la présence de l'épaulement dans des mesures de DSC sur des pâtes à papier. Ils retiennent deux hypothèses relatives à l'abaissement de la température de fusion : porosité et effets de solutions.

IV.4.a.ii. Epaulement et effets de solutions

Afin de vérifier que l'épaulement n'est pas dû au passage de composés extractibles du bois dans l'eau, nous avons extrait trois échantillons à l'eau pour une durée de 8 h au soxhlet. En DSC, les pics de fusion de ces trois échantillons extraits montraient tous la présence d'épaulement. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc que l'épaulement visible sur nos courbes DSC est dû à la porosité du bois.

IV.4.a.iii. Température de changement d'état de l'eau et porosité d'un matériau

La présence de pics de changement d'état à des températures plus basses que celle de l'eau pure peut être attribuée à la porosité du matériau. Théoriquement, l'abaissement de la température de fusion de l'eau dépend du rayon des pores. Ce phénomène a donné naissance à la technique de thermoporosimétrie, qui permet d'obtenir des informations sur la surface et la structure des pores. Grâce à la relation de Gibbs-Thompson (éq. [4-4]), il est possible de calculer la diminution de la température de fusion de l'eau située dans des pores :

$$\Delta T = T_0 - T = (T_0 + 273) \left(1 - \exp \left\{ - \frac{V_m \sigma_{ls}}{r \Delta h_f} \right\} \right) \quad [4-4]$$

Où :

T_0 est la température de fusion de l'eau pure en degrés Celsius,

T est la température de fusion de l'eau contenue dans les pores en degrés Celsius,

r est le rayon des pores,

V_m est le volume molaire de la glace ($19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$),

σ_{ls} est la tension de surface liquide/solide, choisie égale à $20,4 \text{ mN/m}$, ce qui correspond au cas de l'eau en fusion dans un gel de silice poreux (Maloney 1998),

Δh_f est l'enthalpie massique de fusion de l'eau.

IV.4.a.iv. Epaulement et porosité du bois

Sur une courbe DSC (Figure 71), la température de fusion est représentée par la température de début du pic de fusion (« onset »). Puisque l'épaulement est situé du côté gauche du pic d'eau libre, (vers les basses températures), la température « onset » mesurée sur les échantillons de bois saturés correspond à la température de fusion de l'EC. De ce fait, la différence entre la température « onset » de l'eau pure et celle de l'eau dans les échantillons de bois saturés doit être liée à la taille des pores dans lesquels est contenue l'EC (éq. [4-4]). D'un point de vue expérimental, on obtient une différence moyenne de $0,06^\circ\text{C}$.

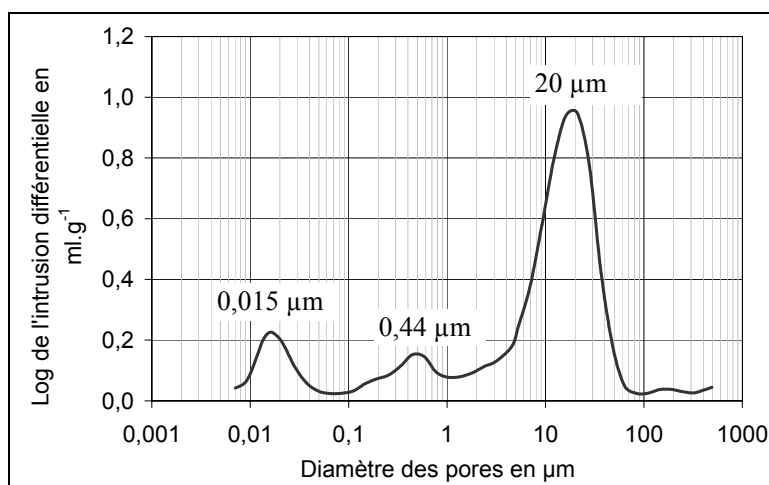


Figure 72. Distribution des tailles de pores dans le bois de hêtre naturel.

Des mesures de porosimétrie au mercure réalisées sur un échantillon cubique ($0,5 \text{ cm}$ d'arête) de hêtre naturel, ont permis de mettre en évidence 3 populations de pores, aux diamètres avoisinant 20 µm , $0,44 \text{ µm}$ et $0,015 \text{ µm}$ (Figure 72). Les décalages en température

correspondant, calculés grâce à la relation de Gibbs-Thompson sont respectivement de 0,001°C, 0,04°C et 1,18°C.

Le décalage de température de fusion obtenu avec les pores de plus gros diamètre (20 µm) est trop faible pour être détecté avec notre appareil. La différence de température « onset » entre l'eau pure et l'EC dans le bois est de 0,06°C, ce qui correspond assez bien au décalage calculé pour la deuxième population de pores (0,04°C pour un diamètre de 0,44 µm).

Or, les pores ayant un diamètre inférieur à 9 µm peuvent être attribués aux lumens de fibres (Trennard 1980). Donc, l'épaulement peut très bien correspondre à l'eau liée cristallisant dans les lumens.

La troisième population (0,015 µm) devrait provoquer un décalage de température de l'ordre de 1,18°C. Cependant, aucun pic correspondant n'est visible sur les courbes de DSC. Il est possible d'émettre deux hypothèses. La première est liée à la mesure en porosimétrie : cette population de pores n'existerait pas réellement, et serait un artefact de mesure dû à la découpe des échantillons. Toutefois, si cette population de pores existe, il semble peu probable que l'eau n'y ait pas pénétré. La deuxième hypothèse concerne donc l'état de l'eau dans ce type de pores. Il est possible qu'elle s'y trouve majoritairement sous forme d'ENC, ce qui expliquerait qu'aucun pic de fusion correspondant n'apparaisse sur les courbes DSC.

IV.4.a.v. *Prise en compte de l'EC pour notre étude*

Dans notre étude, l'aire de l'épaulement nous est apparue négligeable devant l'aire du pic d'eau libre. Nous avons donc décidé de la négliger.

IV.4.b. Validation de la méthode DSC

IV.4.b.i. *Validation de la méthodes DSC pour la mesure du PSF*

L'équation 4-2 (éq. [4-2], p. 147) permet de calculer le gonflement total d'un échantillon de bois naturel à partir de la valeur du point de saturation des fibres et de la densité anhydre. Pour obtenir une évaluation du gonflement total, il est donc nécessaire de connaître la valeur du PSF. Elle peut être déterminée par la méthode du retrait volumique et par la méthode DSC. Notre but est de comparer ces deux méthodes.

Il est établi que les traitements thermiques diminuent l'hygroscopicité du bois. En faisant varier la température et la durée de traitement, nous avons pu obtenir des valeurs du PSF sur une gamme suffisamment étendue (de 13,8 à 32,2 % H₂O). La comparaison des deux méthodes est présentée Figure 73. Pour un même traitement, le PSF mesuré par retrait volumique (PSF_{rv}) est tracé en abscisse et le PSF mesuré par DSC (PSF_{DSC}) est tracé en ordonnée.

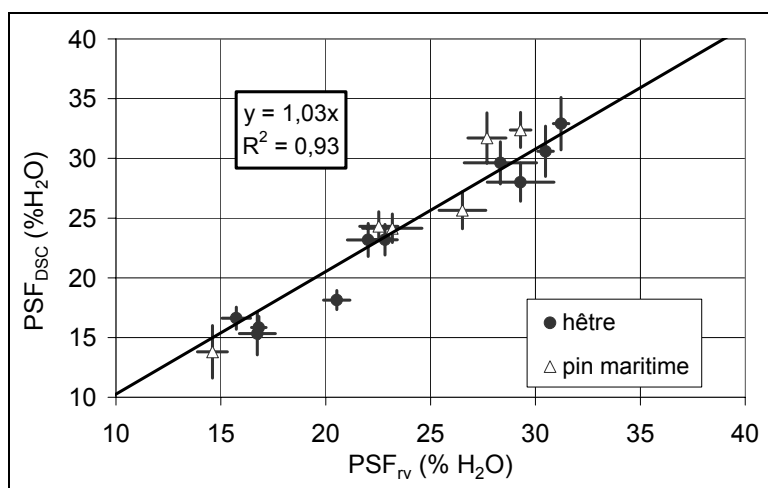


Figure 73. Comparaison de deux méthodes différentes pour la mesure du point de saturation des fibres du hêtre et du pin maritime traités thermiquement.

Il apparaît que la méthode DSC est valable de manière satisfaisante pour l'évaluation du point de saturation des fibres, aussi bien pour le hêtre que pour le pin maritime. En effet, les points présentent une corrélation importante avec une droite de régression linéaire d'équation :

$$\text{PSF}_{\text{DSC}} = 1,03 \cdot \text{PSF}_{\text{rv}} \quad [4-5]$$

et un coefficient de corrélation $r^2 = 0,93$. La pente est très proche de 1, ce qui montre l'équivalence des deux méthodes pour la mesure du point de saturation des fibres. La dispersion des résultats s'explique en partie par la méthode expérimentale et en partie par l'hétérogénéité naturelle du bois.

Notons que la mesure du PSF telle que nous l'avons pratiquée rend compte a priori d'un phénomène irréversible. En effet, tous les échantillons sont saturés en eau avant la mesure. Donc, aucune structure hydrophobe temporaire ne peut subsister.

IV.4.b.ii. Validation du modèle de gonflement total pour le bois traité thermiquement

La relation [4-2] p. 147 est valable pour du bois naturel. Elle fait intervenir également la densité apparente du matériau anhydre. A partir de la valeur du PSF et de la densité anhydre mesurée sur les cubes, le gonflement total correspondant a été calculé (G_c). G_c peut être comparé au gonflement total expérimental mesuré sur les cubes (G_e).

De cette manière, nous avons pu établir la Figure 74, concernant à la fois les échantillons de hêtre et de pin maritime. G_c est tracé en fonction G_e . La droite de régression a l'équation suivante :

$$G_c = 0,94.G_e \quad [4-6]$$

et donne un coefficient de corrélation de 0,92. Comme précédemment, la pente est proche de 1, ce qui atteste l'équivalence des deux méthodes. L'équation 4-2 et les hypothèses qui s'y rapportent sont donc valables pour le bois traité thermiquement.

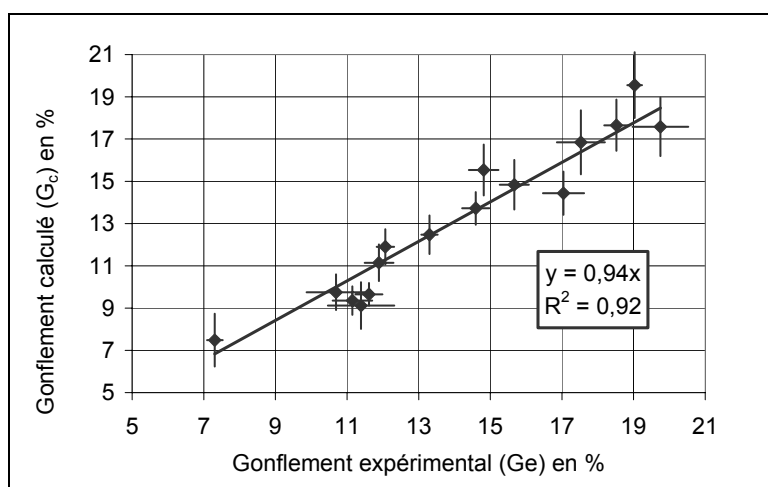


Figure 74. Comparaison du gonflement expérimental et du gonflement calculé à partir du PSF mesuré par DSC et de la densité apparente du bois anhydre.

Les approximations qui négligent la variation de la taille des pores (voir § IV.2.a.ii) apparaissent donc suffisamment pertinentes. Les mesures du PSF par DSC et de la densité apparente du bois anhydre permettent d'évaluer de manière satisfaisante le gonflement total du bois traité thermiquement. La méthode peut donc être envisagée comme moyen de contrôle de la qualité du bois rétifé.

IV.4.c. Influence du traitement thermique sur l'anisotropie du gonflement

L'anisotropie du gonflement du bois naturel est liée à la fois à sa structure et à son ultra-structure (voir § IV.2.a). Une éventuelle modification de l'anisotropie du gonflement du matériau pourrait donc être révélatrice de modifications significatives de la structure ou de l'ultrastructure du bois.

Pour mettre en évidence des modifications dans l'anisotropie de gonflement du bois traité thermiquement, nous avons tracé les rapports du gonflement dans la direction T (g_T) au gonflement dans la direction R (g_R) : g_T/g_R . Ils sont présentés respectivement pour le pin maritime et pour le hêtre sur les histogrammes suivants (Figure 75 et Figure 76).

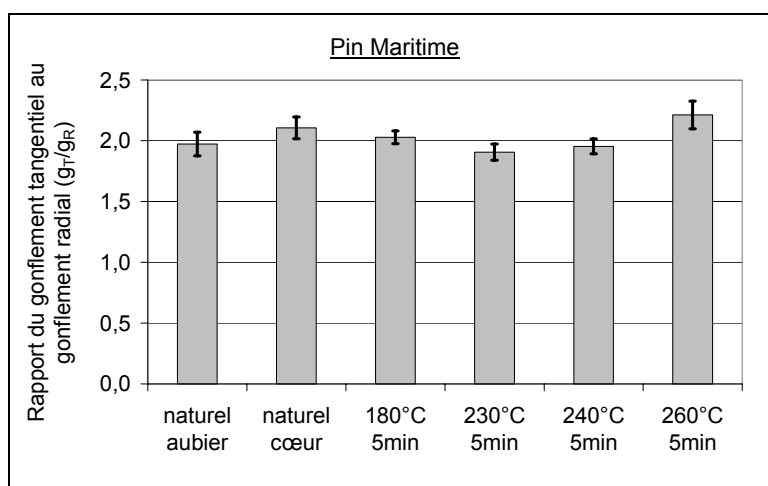


Figure 75. Rapport du gonflement dans la direction T au gonflement dans la direction R pour le pin maritime en fonction des paramètres de traitement.

Suivant les paramètres de traitement, nous n'observons pas de variations significatives de l'anisotropie. Les différences observables sont attribuées à la dispersion naturelle du bois. La diminution du gonflement par le traitement thermique ne s'accompagne donc pas a priori de modifications de l'anisotropie du retrait du bois.

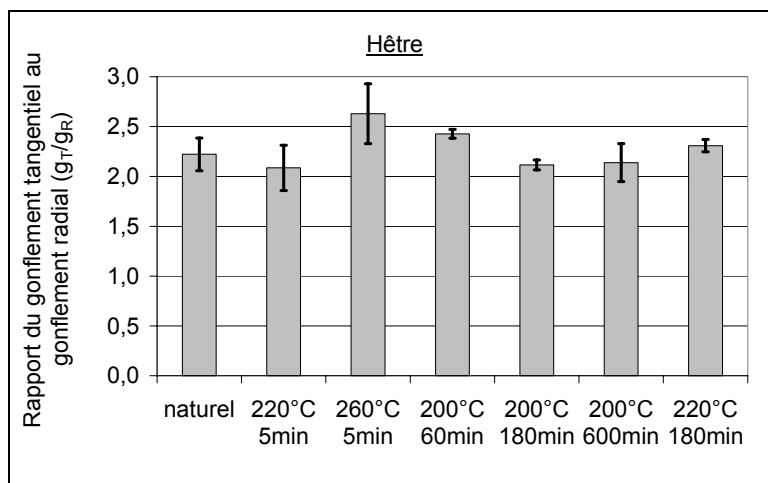


Figure 76. Rapport du gonflement dans la direction T au gonflement dans la direction R pour le hêtre en fonction des paramètres de traitement.

Toutefois, l'hétérogénéité de l'échantillonnage n'a pas été prise en compte. En particulier, la proportion de bois de printemps et de bois d'été, ainsi que la porosité du matériau n'ont pas été vérifiées. Or, ce sont deux facteurs susceptibles d'intervenir dans l'anisotropie du gonflement (Boutelje 1962a). Les conclusions données sont donc limitées à notre étude.

Notre échantillonnage ne permet pas d'observer une modification de l'anisotropie du gonflement du bois par le traitement thermique. De même, Ohmae et al. notent que pour des bois traités thermiquement à 180°C, « l'anisotropie du gonflement ne semble pas modifiée ou alors décroît légèrement » (Ohmae 2002).

Il n'est pas exclu qu'avec un choix d'échantillons plus précis, on puisse mettre en évidence de légères variations de l'anisotropie du gonflement. C'est une perspective intéressante, qui pourrait renseigner sur les modifications de structure et d'ultrastructure induites par la réticulation.

IV.4.d. Influence de la température et de la durée du traitement sur le PSF

Les valeurs des PSF obtenues par DSC suivant les différents lots traités sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 16).

Nomenclature du traitement	PSF _{DSC} en % H ₂ O	Température (°C)	Temps (min)
H-N	32,9 (2,2)	Naturel	Naturel
H-1	30,6 (2,1)	200	5
H-2	28,0 (1,6)	220	5
H-3	18,1 (0,8)	240	5
H-4	16,6 (0,9)	260	5
H-5	29,6 (1,8)	200	60
H-6	23,2 (1,3)	220	60
H-7	22,0 (1,0)	200	180
H-8	15,8 (0,9)	220	180
H-9	15,3 (1,8)	200	600
PM-N	31,7 (2,1)	Naturel	Naturel
PM-W1	32,4 (1,5)	180	5
PM-W2	24,1 (1,2)	230	5
PM-W3	24,3 (1,2)	240	5
PM-W4	13,8 (2,2)	260	5

Tableau 16. Evolution du PSF_{DSC} avec les variations de la durée et de la température de traitement. Moyenne sur 7 échantillons, écarts types entre parenthèses.

En fonction de la sévérité du traitement, les valeurs du point de saturation des fibres évoluent de 32,9 à 13,8 % H₂O. On constate qu'une augmentation de la température conduit à une diminution du PSF, à la fois chez le hêtre et chez le pin maritime. Une augmentation de la durée de traitement sur le hêtre conduit également à des diminutions du point de saturation des fibres. De ce point de vue, l'effet de l'allongement de la durée d'exposition à basse température semble équivalent à celui de l'augmentation de température à durée fixée. Par exemple, des réductions de PSF comparables ont pu être atteintes avec les traitements H-4 (260°C, 5min), H-8 (220°C, 180min) et H-9 (200°C, 600min).

IV.5. Réduction du point de saturation des fibres du hêtre en relation avec la composition chimique

Les Tableau 17 et Tableau 18 donnent la composition chimique du hêtre naturel et traité thermiquement. Les résultats des analyses sont exprimés de la manière suivante :

- le taux d'extractibles est donné en pourcentage massique de bois anhydre,
- la quantité de lignine soluble est donnée en milligramme équivalent catéchine par gramme de bois extrait anhydre,
- tous les autres taux sont donnés en pourcentage massique de bois extrait anhydre.

Nous proposons d'étudier les relations entre la réduction du PSF et les variations de composition chimique dues aux traitements thermiques.

Nomenclature du traitement	Extractibles (en % massique de bois anhydre)	Lignine de Klason (en % massique de bois extrait anhydre)	Lignines solubles (mg équivalent catéchine par gramme de bois extrait anhydre)
H-N	0,7 (0,2)	24,3 (0,1)	13,5 (2,7)
H-1	1,1 (0,2)	24,3 (0,6)	11,3 (0,8)
H-2	2,8 (4,1)	23,8 (0,4)	11,5 (1,3)
H-3	4,1 (0,3)	26,5 (0,5)	7,9 (0,3)
H-4	5,0 (0,5)	35,4 (1,8)	9,1 (0,5)
H-5	1,5 (0,1)	19,9 (0,1)	12,2 (1,5)
H-6	4,2 (0,2)	26,6 (0,3)	14,8 (2,4)
H-7	3,3 (0,2)	20,3 (0,1)	12,7 (1,6)
H-8	5,0 (0,3)	29,7 (0,2)	12,2 (1,0)
H-9	4,1 (0,2)	24,6 (0,2)	9,9 (0,1)

Tableau 17. *Composition en extractibles et en lignines du hêtre naturel et du hêtre traité. Moyennes sur 4 échantillons, écarts types entre parenthèses.*

IV.5.a.i. Extractibles

Le taux d'extractibles augmente avec la température et la durée de traitement. Cependant, dans la discussion qui suit nous supposons que le taux d'extractibles a une influence négligeable sur la valeur du point de saturation des fibres. Les extractibles ne sont pas des constituants de « support » des parois cellulaires. En conséquence, la diminution du PSF par traitement thermique est discutée en fonction de la composition chimique du hêtre extrait anhydre.

IV.5.a.ii. Lignines

La fraction soluble des lignines est relativement stable, avec cependant des valeurs plus faibles pour les traitements poussés (240°C 5 min ; 260°C 5 min ; 200°C 600 min).

Pour des traitements de 5 minutes, la quantité de lignine de Klason est stable jusqu'à 220°C, puis augmente avec la température.

A 220°C, la teneur en lignine de Klason augmente de manière monotone avec l'augmentation de la durée de traitement.

A 200°C, la teneur en lignine de Klason décroît aux environs de 20 % pour les durées de 60 et 180 minutes, et augmente à nouveau jusqu'à 24,6 % pour le traitement de 600 minutes.

Les premiers effets du traitement de réification (pour des pertes de masse faibles) sont donc une diminution du taux de lignine de Klason. Lorsque le traitement se poursuit, la quantité de lignine de Klason augmente rapidement. Pour les traitements très poussés, la quantité de lignine soluble diminue. Ceci corrobore le fait que la lignine est affectée par le traitement thermique.

Plus précisément, les teneurs en lignine de Klason des traitements H-1 et H-9 (respectivement 5 min à 200°C et 600 min à 200°C) sont très proches : $24,3 \pm 0,6$ % et $24,6 \pm 0,2$ %. En même temps, la valeur du PSF est sérieusement diminuée. Elle passe de $30,6 \pm 2,1$ % à $15,3 \pm 1,8$ %. Cette observation montre que la teneur en lignine a une influence mineure sur le PSF.

IV.5.a.iii. Teneur en polysaccharides en fonction des paramètres de traitement

Deux types de polysaccharides sont présents dans le bois de feuillus : les hémicelluloses (glucuronoxylanes et glucomannanes) et la cellulose (Sjöström 1993). Au cours de l'hydrolyse acide, ces polymères sont hydrolysés en sucres simples et dissous dans le filtrat.

On peut donc mettre en relation les sucres simples du filtrat et les teneurs en polysaccharides du bois. Ainsi, les teneurs en cellobiose et en glucose dans le filtrat correspondent à la proportion de cellulose dans le bois. La quantité d'acide glucuronique et de xylose dans le filtrat sera représentative de la proportion de glucuronoxylane dans le bois. De même, la quantité de mannose sera représentative de la proportion de glucomannane dans le bois.

Les taux des différents sucres dans le filtrat varient avec les paramètres de traitement (Tableau 18). Le taux de xylose dans le filtrat (TXF) décroît dès que l'on augmente la température et de la durée de réification. L'acide glucuronique présente les mêmes tendances. Cette observation montre que la proportion de glucuronoxylane dans le hêtre traité thermiquement est plus faible que dans le bois de hêtre naturel. Les hémicelluloses sont les constituants du bois les plus sensibles à la chaleur. En particulier, les glucuronoxylanes sont les premiers constituants à être affectés, comme cela est rapporté par divers auteurs (Beall 1970 ; Degroot 1988 ; Avat 1993 ; Weiland 2000).

Nomenclature du traitement	Glucose (TGF)	Cellobiose	Xylose (TXF)	Acide glucuronique	Mannose
H-N	33,4 (0,8)	2,3 (0,3)	20,6 (0,9)	12,1 (1,7)	3,3 (0,6)
H-1	34,3 (1,3)	2,3 (0,4)	18,0 (1,6)	10,9 (2,2)	3,8 (0,7)
H-2	35,1 (1,0)	2,7 (0,4)	17,4 (0,9)	9,4 (2,1)	3,5 (0,6)
H-3	38,8 (0,6)	3,4 (0,2)	13,5 (0,2)	8,9 (1,4)	3,4 (0,5)
H-4	39,7 (1,1)	4,5 (0,8)	6,7 (0,5)	3,9 (2,1)	3,8 (0,3)
H-5	34,1 (0,4)	3,5 (0,2)	18,5 (0,1)	11,3 (0,5)	4,8 (0,6)
H-6	34,6 (0,7)	3,9 (0,3)	14,6 (0,6)	10,0 (1,1)	6,5 (3,8)
H-7	35,0 (0,5)	4,7 (0,3)	11,2 (0,7)	7,9 (0,6)	4,7 (1,0)
H-8	38,8 (1,4)	4,4 (0,1)	7,2 (0,2)	10,1 (0,3)	3,1 (0,6)
H-9	35,8 (0,7)	4,4 (0,1)	10,1 (0,4)	4,8 (1,3)	4,2 (0,4)

Tableau 18. Taux de sucres en % massique de bois extrait anhydre. Moyenne sur 4 échantillons, écarts types entre parenthèses.

La quantité de mannose dans le filtrat est faible et constante quels que soient les paramètres de traitement.

Les quantités de glucose et de cellobiose augmentent légèrement et de façon monotone avec l'augmentation de la durée et de la température de traitement. La cellulose est censée être résistante dans la gamme de températures de la réification. En conséquence, sa proportion dans le bois extrait anhydre augmente proportionnellement à la décroissance des autres constituants.

IV.5.a.iv. Relation entre la quantité de polysaccharides dans le bois et le PSF

Le PSF décroît avec quand les paramètres du traitement augmentent, ainsi que la proportion de glucuronoxylane dans le bois. Il est souvent supposé que la destruction des hémicelluloses va de pair avec la disparition de sites d'adsorption d'eau (groupes hydroxyle), et que c'est ce phénomène qui induit une diminution du gonflement du bois.

Dans le but de vérifier si la destruction des hémicelluloses est la seule cause de la réduction du PSF, nous proposons de calculer une valeur du PSF liée seulement à la teneur en polysaccharides du bois naturel et réifié. Pour cela, nous sommes amenés à faire l'hypothèse que les extractibles n'ont pas d'effet sur l'hygroscopie, et que les molécules de xylane du bois traité et non traité présentent la même affinité pour l'eau. Ceci implique l'existence d'une linéarité entre le pourcentage massique de xylose ou de glucose et le PSF. Cette linéarité dépendra du nombre moyen de molécules d'eau pouvant se fixer par unité xylose ou glucose.

Appelons :

TXF le taux de xylose mesuré dans le filtrat, en % massique de bois extrait anhydre,

TGF le taux de glucose mesuré dans le filtrat, en % massique de bois extrait anhydre.

TXF et TGF représentent respectivement la proportion de glucuronoxyane et de cellulose dans le bois. Nous ferons l'hypothèse que ces deux quantités permettent le calcul du point de saturation des fibres grâce à l'équation suivante (éq. [4-7]) :

$$\text{PSF} = M_{\text{eau}} n_{\text{xy}} \frac{\text{TXF}}{M_{\text{xy}}} + M_{\text{eau}} n_{\text{gl}} \frac{\text{TGF}}{M_{\text{gl}}} + C \quad [4-7]$$

Où :

n_{xy} (ou n_{gl}) est le nombre de molécules d'eau qui peuvent être adsorbées par unité xylose (ou glucose) de glucuronoxyane (ou cellulose).

M_{eau} (ou M_{xy} , ou M_{gl}) est la masse molaire de l'eau (du xylose, du glucose respectivement).

Les valeurs de TXF et TGF sont issues des mesures expérimentales (Tableau 18) et sont données en % massique de bois extrait anhydre.

Le terme C représente la contribution au PSF des autres constituants. C est choisi constant car on veut vérifier que la variation du PSF ne dépend que de la variation du contenu en polysaccharides du bois.

Pour saisir la portée de cette équation, prenons par exemple 100 grammes de bois extrait anhydre. Sur cet échantillon soumis à une hydrolyse acide, on récupère dans le filtrat TXF

grammes d'unités xylose, c'est-à-dire $\left(\frac{\text{TXF}}{M_{\text{xy}}}\right)$ moles d'unités xylose. Il est alors possible

d'adsorber $n_{\text{xy}} \left(\frac{\text{TXF}}{M_{\text{xy}}}\right)$ moles d'eau, donc $M_{\text{eau}} n_{\text{xy}} \left(\frac{\text{TXF}}{M_{\text{xy}}}\right)$ grammes d'eau pour 100

grammes de bois extrait anhydre.

Les valeurs de n_{xy} et n_{gl} sont issues de données bibliographiques (Kabeya 1993 ; Nakamura 1981). Ces auteurs ont montré que chaque unité xylose de glucuronoxyane de mélèze peut adsorber 4 molécules d'eau, et que chaque unité glucose de cellulose cristallisée à 44% peut fixer deux molécules d'eau.

Une fois que le PSF est calculé en fonction de TXF et TGF, il devient possible, pour chaque traitement, de comparer la diminution du point de saturation des fibres obtenue par ce calcul avec celle obtenue par l'expérimentation. Ceci permettra de vérifier la justesse des hypothèses qui ont servi à établir l'équation [4-7]. Définissons la variation du PSF entre l'état naturel et l'état traité par :

$$\Delta\text{PSF} = \text{PSF}(\text{bois naturel}) - \text{PSF}(\text{bois traité}) \quad [4-8].$$

Faisons l'hypothèse que la destruction des hémicelluloses et la disparition concomitante des sites hydroxyle de ces hémicelluloses est l'unique cause de la diminution du PSF. Grâce aux équations [4-7] et [4-8], il est possible de calculer l'abaissement théorique du PSF (ΔPSF calculé) dû à la diminution des taux de sucres dans le filtrat, c'est-à-dire à la destruction des hémicelluloses dans le bois. Si notre hypothèse est juste, le ΔPSF calculé doit être égal au ΔPSF obtenu par l'expérimentation (ΔPSF expérimental).

La Figure 77 représente la comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de ΔPSF . La première observation est que les valeurs expérimentales et calculées présentent les mêmes tendances, en dépit de dispersions importantes. On s'attend donc à ce que la valeur du PSF dépende effectivement du contenu en hémicelluloses du bois.

Cependant, la pente de la régression linéaire est de 3,3. Ceci veut dire que les variations expérimentales du point de saturation des fibres sont en moyenne 3,3 fois plus importantes que les variations calculées. Admettons que le nombre de molécules d'eau qui peuvent s'adsorber sur la cellulose et sur le glucuronoxylane du hêtre traité et du hêtre naturel est conforme ou proche de celui de la bibliographie. Dans ce cas, la diminution du gonflement du bois ne peut pas s'expliquer simplement en termes de disparition des sites d'adsorption d'eau qui accompagne la destruction des glucuronoxylanes. D'autres causes à la réduction du gonflement du bois doivent être trouvées.

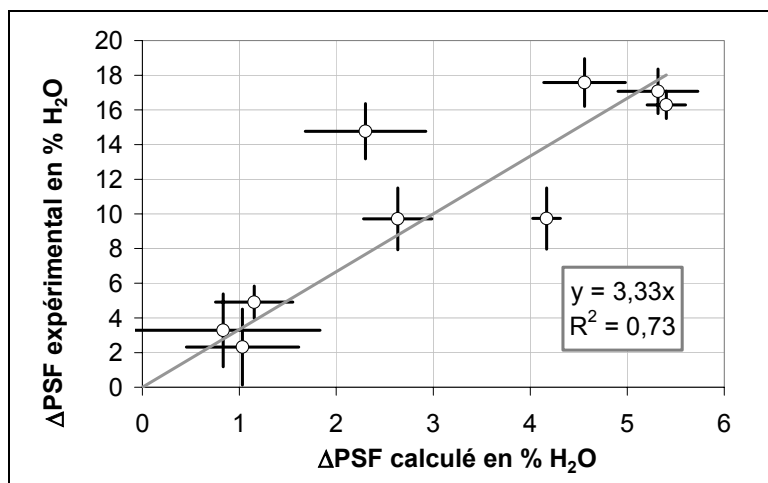


Figure 77. Comparaison des variations du point de saturation des fibres obtenues par le calcul et par l'expérimentation.

IV.5.a.v. Modifications du complexe lignine - polysaccharides par traitement thermique

A l'intérieur de la paroi cellulaire, la lignine et les polysaccharides sont étroitement liés et forment un complexe lignine-polysaccharides (CLP, ou lignin carbohydrate complex, LCC). La diminution du PSF doit alors s'expliquer par l'influence du traitement sur le CLP.

Le traitement thermique modifie la structure chimique de tous les constituants de la paroi cellulaire (chapitre II). En étudiant de la lignine Björkman (aussi appelée « milled wood lignin proche de la lignine native), Obataya et al. ont suggéré que les modifications de la lignine et du CLP au cours du traitement thermique sont les principaux responsables des phénomènes irréversibles de réduction de l'hygroscopicité du bois (Obataya 2002b).

En ce qui concerne les phénomènes réversibles et irréversibles, nos observations sont en accord avec celles de ces auteurs. L'humidité d'équilibre du bois à 60 % HR et 20°C, passe de 12,5% pour le hêtre naturel à 7,0% pour le hêtre traité 5 min à 200°C, soit une diminution de 44 %. Par contre, la diminution du retrait volumique ou du point de saturation des fibres est beaucoup plus faible (6 à 7 % seulement). Or, la mesure de l'humidité est réalisée juste après traitement, sans passer par des humidités relatives trop importantes. Par contre, la mesure du gonflement ou du point de saturation des fibres se fait après saturation en eau et rend compte uniquement des phénomènes irréversibles.

Dans notre étude, nous avons également vérifié que l'hygroscopicité de la lignine était modifiée. Pour cela, nous avons utilisé la lignine de Klason extraite lors de notre procédure

expérimentale. Nous avons équilibré les lignines à 70 % HR et 20°C après les avoir séchées sous vide à température ambiante. Les taux de reprise d'humidité ont été faibles, probablement à cause du mode d'extraction drastique de la lignine de Klason, qui détruit le CLP. La lignine de Klason du bois naturel a repris 7,0 % d'humidité, et la lignine du bois traité 5 min à 260°C a repris 3,7 % d'humidité (environ deux fois moins). Ainsi, la réduction de l'hygroscopie de la lignine au cours du traitement devrait jouer un rôle important dans la réduction du gonflement du bois.

Des phénomènes de modification de la lignine, tels que la réticulation, le passage de transition vitreuse, et les phénomènes de condensation, ont lieu au cours du traitement thermique (Weiland 2000). Une conséquence de ces phénomènes pourrait être une diminution de la capacité des lignines à adsorber l'eau. Ainsi, bien que le taux de lignine ne varie pas significativement entre H-1 et H-9, la diminution importante du PSF (50 % environ) pourrait s'expliquer par une modification chimique ou physico-chimique de la lignine au cours du traitement thermique de 600 min à 200°C.

Lignines et hémicelluloses sont très proches dans la paroi cellulaire, et la matrice de la paroi cellulaire (lignines et hémicelluloses) est généralement considérée comme amorphe et isotrope. Toutefois, certains auteurs rapportent que les hémicelluloses sont distribuées de manière régulière dans la paroi cellulaire, et forment un réseau entre les fibrilles de cellulose (Vincent 1999 ; Yan 1999). La destruction des hémicelluloses par traitement thermique est susceptible de modifier cette structure particulière, et en conséquence, l'aptitude de la paroi cellulaire à fixer les molécules d'eau pourrait être affectée. Ceci expliquerait aussi pourquoi on remarque une dépendance importante du PSF envers le TXF et le TGF (Figure 77). D'après la Figure 77, le TXF et le TGF, participent pour 1/3 à la diminution du PSF par traitement thermique. Nous suggérons ici que les modifications structurales de la paroi cellulaire ont potentiellement un rôle important dans la réduction du gonflement du bois par traitement thermique.

IV.6. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés en détail à l'hygroscopie du bois traité thermiquement. Après la présentation des éléments importants qui entrent en jeu lors du gonflement du bois par prise d'humidité, nous avons décrit la mise en œuvre d'une méthode qui permet d'évaluer le point de saturation des fibres par DSC. Nous avons validé cette méthode en la comparant avec la méthode traditionnelle de mesure du PSF par retrait volumique (Repellin 2005). Nous avons également montré que le PSF couplé avec la densité apparente du bois anhydre permet une évaluation correcte du gonflement volumique total du bois traité thermiquement. Il est donc envisageable d'utiliser une technique DSC comme moyen de contrôle de la stabilité du bois rétifé.

Grâce à ces deux types de mesure, nous avons montré que l'allongement de la durée de traitement à basse température a le même effet que l'augmentation de la température de traitement à durée fixée. Cet effet correspond à une diminution du PSF qui peut aller jusqu'à 50 %, à la fois pour le hêtre et pour le pin maritime.

L'anisotropie du gonflement ne semble pas modifiée par le traitement thermique.

Les relations entre la composition chimique du hêtre traité et le point de saturation des fibres ont été examinées très attentivement. Cette étude tend à montrer que la stabilisation du bois ne peut pas être expliquée simplement par la disparition des sites d'adsorption de l'eau des hémicelluloses due à la destruction de ces mêmes hémicelluloses. Il est suggéré que d'autres phénomènes tels que des modifications de structure de la paroi cellulaire et les transformations chimiques de la lignine jouent également un rôle important.

En perspective, un examen des propriétés physiques des lignines et de la matrice amorphe devrait permettre d'élucider cette question. Ceci devrait être possible avec des techniques de microscopie à champ proche, notamment en microscopie à force atomique. Toutefois, les premiers essais que nous avons effectués ont montré que cette technique est délicate à appliquer au bois. La préparation et la découpe des échantillons requièrent un soin tout particulier.

Après nous être intéressés à la stabilisation du bois par traitement thermique, nous allons porter notre attention sur les propriétés mécaniques du bois traité thermiquement. Dans le chapitre suivant, nous allons donc aborder la caractérisation de certaines propriétés mécaniques du bois traité thermiquement, en essayant de les mettre en relation avec l'ultrastructure du bois.

Chapitre V. Éléments d'évaluation des propriétés mécaniques du bois traité thermiquement

V.1. Introduction

L'un des points cruciaux pour le développement et l'amélioration du procédé de réтификаction est le contrôle de la résistance mécanique. Or, les propriétés mécaniques du bois présentent une grande hétérogénéité. Par exemple, la rigidité d'un échantillon peut varier du simple au double alors qu'il a été prélevé dans le même arbre. Les moyens de contrôle mis en œuvre devront tenir compte de cette hétérogénéité. C'est pourquoi il est souhaitable de contrôler et d'estimer la résistance mécanique de chaque planche. Ce contrôle doit être non destructif pour que l'ensemble des planches testées reste utilisable. De plus, une technique non destructive permet d'effectuer une mesure avant et après traitement et donc de mesurer l'impact de ce dernier.

La démarche suivie consiste d'abord à envisager le moyen de contrôle non destructif le plus simple possible. La première partie concernera donc l'évaluation des propriétés mécaniques du bois traité thermiquement par la mesure du module de Young longitudinal. Cette méthode basique permettra d'aborder certaines modifications de l'élasticité du matériau, mais aussi de découvrir les limites de cette méthode.

La deuxième partie tentera de mieux cerner les modifications de la paroi cellulaire pouvant être la cause des modifications des propriétés mécaniques. La diffraction des rayons X sera utilisée dans le but de révéler des modifications de l'ultrastructure du bois.

Enfin, la troisième partie utilise l'angle de grain pour approcher la mesure de plusieurs constantes élastiques. A partir de ces mesures, différentes grandeurs sont envisageables pour rendre compte des modifications des propriétés mécaniques. La pertinence de ces grandeurs est discutée.

V.2. Caractérisation mécanique du hêtre traité thermiquement par la mesure du module de Young longitudinal

V.2.a. Contrôle du bois par mesure du module de Young longitudinal

Le bois traité thermiquement a une résistance mécanique abaissée par rapport au bois naturel (Bekhta 2003 ; Kamdem 2002 ; Repellin 2003). Cette baisse de résistance augmente avec la température et la durée du traitement (chapitre III). Il est donc nécessaire de l'évaluer. L'évaluation peut se faire sur deux plans :

- mesure des modifications des propriétés mécaniques provoquées par la réticulation,
- évaluation directe de la résistance du bois réticulé.

Nous allons vérifier la capacité du module de Young à remplir ces deux fonctions. Le module de Young est l'une des 9 constantes élastiques du bois (éq. [1-1], §I.3.d.i). Il ne suffit pas à caractériser la totalité du comportement élastique du matériau. Cependant, il est étudié en priorité car c'est la constante élastique la plus facile à mesurer.

L'avantage du module de Young longitudinal est qu'il peut se mesurer de manière non destructive. Cela permet d'effectuer la mesure avant et après le traitement thermique. Il est alors possible d'observer l'influence du traitement sur cette grandeur en s'affranchissant de l'hétérogénéité du matériau.

Un nombre important d'études a été consacré à l'utilisation du module de Young longitudinal comme un moyen de prédire le MOR du bois naturel (Marra 1966 ; Jayne 1959 ; Hoyle 1968). Toutefois, il n'y a pas d'arguments théoriques étayés permettant de penser que le module de Young longitudinal donne une évaluation correcte de la résistance mécanique. Lorsque l'on prend en compte les phénomènes de cisaillement (Chui 1991), ou en faisant intervenir des combinaisons du module de Young dynamique et des caractéristiques viscoélastiques du matériau (telles que le décrement logarithmique ou la tangente de l'angle de perte), les corrélations restent faibles et guère plus élevées qu'avec un traitement simple (Pellerin 1964 ; Brancheriau 2002a). Nous envisagerons tout de même la possibilité d'évaluer directement le MOR du bois réticulé par la mesure du module de Young longitudinal.

V.2.b. Méthode et protocole expérimental

V.2.b.i. Mesure du module de Young par vibrations transversales

Les propriétés vibratoires d'un matériau sont liées à sa rigidité. Les théories de vibration des barreaux (Hearmon 1966 ; Hearmon 1958 ; Brancheriau 2002b ; Le Nizerhy 1981) permettent de remonter à différentes caractéristiques élastiques ou viscoélastiques du matériau en fonction des fréquences de résonance et des atténuations des vibrations.

Dans notre étude, le module de Young est déterminé par la méthode des vibrations libres. Elle consiste à donner une impulsion (sous forme de choc) à un barreau libre à ses extrémités et à mesurer sa fréquence propre de vibration. La théorie de Bernoulli permet de relier le module de Young spécifique du matériau dans le sens de la longueur d'un barreau (E/ρ) à sa fréquence propre de vibration. Cette théorie néglige les phénomènes de cisaillement. Elle s'applique aux barreaux élancés dont le rapport longueur sur épaisseur est supérieur à 10. Le module de Young mesuré par cette méthode est appelé module dynamique, par opposition au module statique, mesuré par flexion statique (par exemple flexion 4 points).

Si le barreau est taillé rigoureusement dans la direction longitudinale, la fréquence propre de vibration sera liée au module de Young spécifique dans la direction longitudinale du bois (E_L/ρ).

V.2.b.ii. Eléments théoriques

Un barreau de section rectangulaire soumis à un choc se met à vibrer dans plusieurs modes qui lui sont propres (Figure 78). Les modes supérieurs sont rapidement atténués et après un certain temps, il ne subsiste plus que le mode fondamental. La fréquence de vibration fondamentale est reliée au module de Young spécifique (Brancheriau 2002a, p. 15 ; Repellin 2002) dans la direction de la longueur du barreau par la relation suivante (éq. [5-1]) :

$$\frac{E}{\rho} = 0,9464 \frac{L^4}{a^2} f_1^2 \quad [5-1]$$

E est le module de Young dynamique dans la direction de la longueur du barreau,

ρ est la densité apparent du barreau,

E/ρ est le module de Young spécifique dynamique dans la direction de la longueur du barreau,

a est l'épaisseur du barreau,

L est la longueur du barreau,

f_1 est la fréquence de vibration fondamentale.

La relation [5-1] montre que la mesure de la fréquence propre de vibration fondamentale, associée à celles de la longueur et de l'épaisseur du barreau, donne accès au module de Young spécifique du barreau de bois. Nous étudierons le module spécifique, car dans le sens des fibres, il est lié au module de Young spécifique de la paroi cellulaire dans la direction de la longueur de la fibre (éq. [5-2]). Il est donc susceptible de rendre compte des modifications de la paroi cellulaire. En effet, à l'état anhydre, on a :

$$\frac{E_L \text{ barreau}}{\rho_{\text{barreau}}} = \frac{E_L \text{ paroi cellulaire}}{\rho_{\text{paroi cellulaire}}} \quad [5-2]$$

L'équation [5-2] (Huang 2003) est basée sur le fait que la densité de la paroi cellulaire est en moyenne de 1,45 et varie peu. C'est une conséquence de la loi des mélanges (Annexe C-3).

V.2.b.iii. Méthode de mesure

L'appareillage utilisé est un Grindosonic© MK4I. Les barreaux, de dimensions 80*80*25 mm, sont placés sur des supports situés exactement sous les nœuds de vibration du mode fondamental. Le choc est donné par l'intermédiaire d'une balle lâchée à une hauteur constante et tombant au milieu du barreau. Cette méthode permet de ne générer qu'un seul choc élastique.

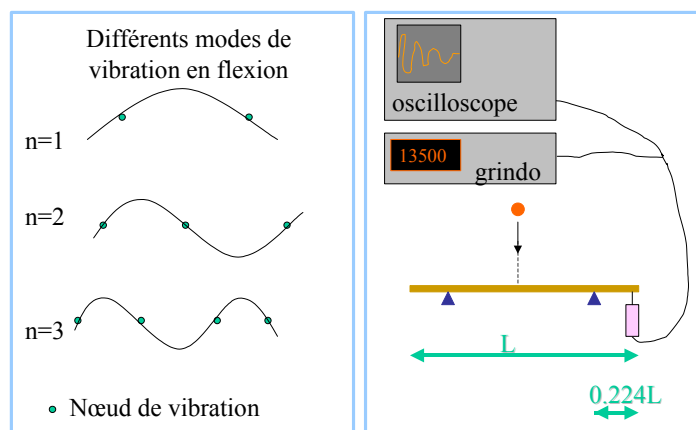


Figure 78. Présentation de la technique utilisée pour la mesure du module de Young longitudinal d'un barreau.

A l'une des extrémités du barreau un capteur piézoélectrique est maintenu appuyé. Il transforme les oscillations mécaniques de la planche en tension électrique. Ce capteur est relié au Grindosonic© MK4I, et à un oscilloscope numérique LECROY.

Le Grindosonic indique la valeur de deux périodes de vibration en microsecondes. L'oscilloscope permet de visualiser le signal en temps réel, ainsi que sa transformée de Fourier. Pour nos échantillons, on observe couramment un pic situé entre 140 et 160 Hz, correspondant à la fréquence propre d'oscillation du barreau. La transformée de Fourier permet de vérifier que la mesure s'est effectuée correctement.

V.2.b.iv. Protocole et échantillons

Les échantillons sont des planches de hêtre qui ont été traitées en four pilote Rey. Pour rappel, nous précisons les paramètres de traitement dans le Tableau 19. Ils correspondent à ceux dont on a mesuré la résistance mécanique en flexion 4 points (chapitre III).

N° de traitement	Température (°C)	Durée (min)
H-1	200	5
H-2	220	5
H-3	240	5
H-4	260	5
H-6	220	60
H-9	200	600

Tableau 19. Paramètres des traitements étudiés

Pour cette étude, la masse et les dimensions des planches sont mesurées à l'état naturel, après équilibrage à 20°C et 65% HR en enceinte de conditionnement. La fréquence propre de vibration fondamentale est mesurée par vibrations libres. Puis, les planches subissent le traitement thermique. Elles sont ensuite rééquilibrées dans l'enceinte de conditionnement à 20°C, 65% HR. Une fois équilibrées, la masse et les dimensions sont mesurées, et la fréquence propre de vibration est de nouveau mesurée.

A partir de la masse, des dimensions et de la fréquence propre obtenue, on obtient donc le module de Young ou le module de Young spécifique, avant et après traitement sur une même planche. Pour s'affranchir de l'hétérogénéité naturelle du bois on peut donc vérifier

l'évolution relative du module (rapport du module du bois traité au module du même bois naturel).

Un premier résultat de l'évolution relative du module de Young longitudinal est donné pour le bois naturel et rétifé, équilibré à 65% HR et 20°C. Or, le bois rétifé a un taux d'humidité d'équilibre différent du bois naturel. Un deuxième résultat est donc donné à taux d'humidité égal. Ce deuxième résultat est obtenu par une correction effectuée sur le bois naturel. La même démarche est appliquée au module de Young longitudinal spécifique.

V.2.b.v. Correction d'humidité

L'humidité d'équilibre du bois rétifé à 20°C 65% HR est inférieure à celle du bois naturel et varie en fonction des paramètres (Tableau 20). Or, la rigidité du bois varie également avec son taux d'humidité. Pour mettre en évidence l'effet du traitement sur la rigidité de la paroi cellulaire, il est donc nécessaire de comparer les rigidités à même taux d'humidité. C'est pourquoi une relation de correction doit être établie.

N° de traitement	Humidité d'équilibre (%)
NATUREL	12,0 ± 0,3
H-1	7,0 ± 0,8
H-2	5,3 ± 0,5
H-3	4,1 ± 0,7
H-4	3,7 ± 0,3
H-6	4,2 ± 0,5
H-9	4,9 ± 0,5

Tableau 20. *Humidité d'équilibre du hêtre naturel et rétifé à 20°C 65% HR.*

Pour chaque planche, on dispose des taux d'humidité du bois naturel et du bois rétifé. Or, il est difficile de faire remonter le taux d'humidité du bois rétifé à 12%. Il est plus facile de sécher lentement du bois naturel et d'obtenir la relation entre sa rigidité et son taux d'humidité (Figure 79).

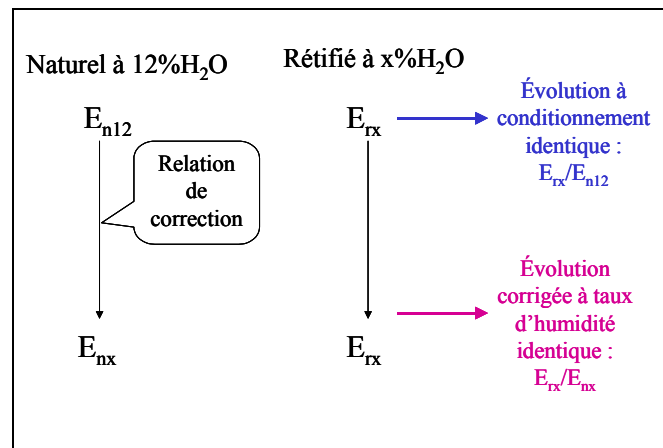


Figure 79. Schéma de principe de la correction d'humidité.

Quatre planches de hêtre naturel ont donc été déshydratées peu à peu par équilibrage à des taux d'humidité de plus en plus faibles et finalement par étuvage à 103°C, jusqu'à masse constante.

N° planche	Relation de correction	Coefficient de corrélation
71	$E_L/\rho = -2,40.10^8 X + 1,90.10^{10}$	$R^2 = 0,94$
73	$E_L/\rho = -2,23.10^8 X + 1,91.10^{10}$	$R^2 = 0,96$
75	$E_L/\rho = -2,61.10^8 X + 2,29.10^{10}$	$R^2 = 0,97$
78	$E_L/\rho = -2,95.10^8 X + 2,40.10^{10}$	$R^2 = 0,96$

Tableau 21. Relations de correction du module spécifique (E_L/ρ en GPa) en fonction du taux d'humidité (X en%).

Des relations de correction ont été établies. Elles permettent la comparaison du bois naturel et du bois rétifé à même taux d'humidité. La correction s'effectue sur le bois naturel. La variation du module de Young longitudinal spécifique en fonction du taux d'humidité est proche de la linéarité (Figure 80). Des relations de correction linéaires sont donc satisfaisantes. Les pentes sont comprises entre $-0,295$ et $-0,223$ GPa par pourcent d'humidité (Tableau 21). Par conséquent, la correction moyenne est de $-0,255$ GPa par %H₂O.

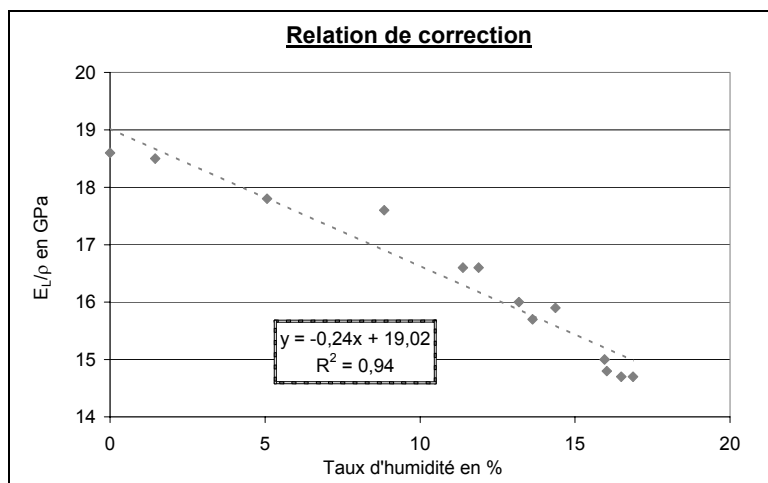


Figure 80. Relation linéaire permettant de corriger le module de Young longitudinal spécifique en fonction du taux d'humidité pour le bois naturel.

Cette correction s'effectue de la même manière sur le module de Young longitudinal, qui augmente de 0,17 GPa/%H₂O au cours du séchage.

V.2.c. Résultats et discussion

V.2.c.i. Suivi du module de Young en fonction des paramètres de traitement

Avant correction d'humidité, le module de Young longitudinal augmente en moyenne de 5%. Cette augmentation est relativement constante, excepté pour le traitement à 260°C qui présente une augmentation plus faible (Figure 81).

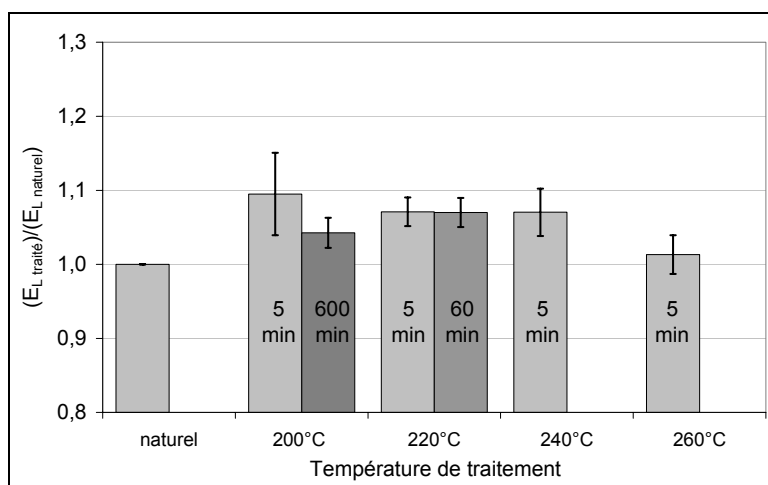


Figure 81. Evolution relative du module de Young longitudinal en fonction des paramètres de traitement du bois. Résultat obtenu pour le bois naturel et le bois traité équilibrés à 65%HR et 20°C.

Lorsque l'on effectue la correction d'humidité sur le module de Young longitudinal, qui est de 0,17 GPa/%H₂O, on a quasiment pas de modification de ce dernier (Figure 82), sauf pour les traitements à 200°C 600 minutes et 260°C 5 minutes, où il est abaissé.

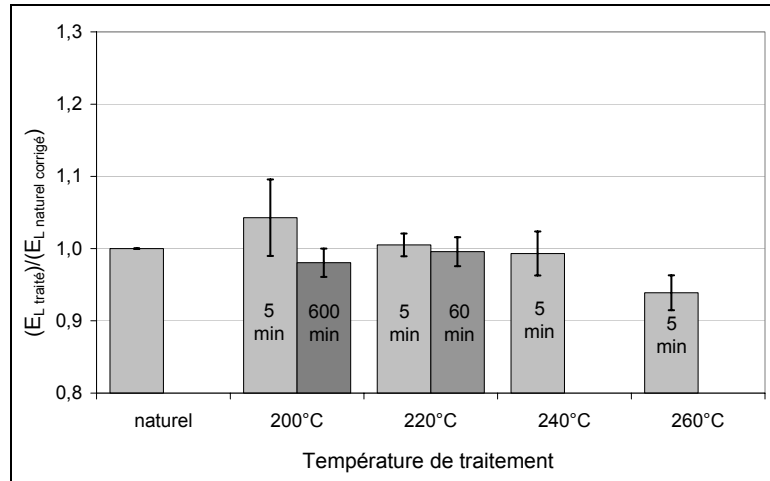


Figure 82. Evolution relative du module de Young longitudinal en fonction des paramètres de traitement du bois, après correction d'humidité. Résultat corrigé à même taux d'humidité.

Le module de Young longitudinal ne suit pas la même évolution que la résistance mécanique (voir Figure 36, p.103) et ne varie quasiment pas avec les paramètres de traitement. Il ne s'avère donc pas être une grandeur pertinente pour caractériser les modifications mécaniques du matériau.

Toutefois, le module de Young longitudinal est une grandeur macroscopique du matériau. Il fait intervenir à la fois la rigidité de la paroi cellulaire et le volume poreux du matériau, qui sont susceptibles de varier au cours du traitement thermique. Pour remonter à une grandeur caractéristique de la paroi cellulaire, on examine le module de Young longitudinal spécifique (éq [5-2]).

V.2.c.ii. Suivi du module de Young longitudinal spécifique en fonction des paramètres de traitement

La Figure 83 représente le rapport du module de Young longitudinal spécifique du hêtre naturel équilibré à 65% HR 20°C à celui du hêtre traité équilibré à 65% HR 20°C, en fonction des paramètres de traitement. On constate une augmentation du module d'environ 13 à 15 %. Cette augmentation est constante quels que soient les paramètres de traitement.

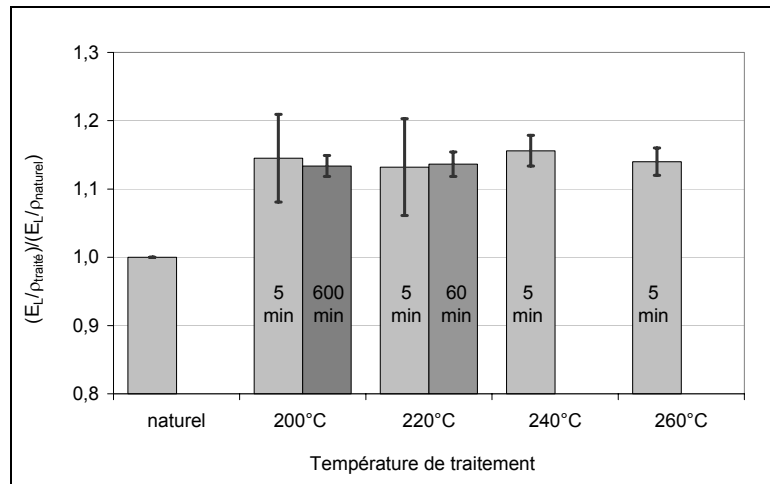


Figure 83. Evolution relative du module de Young longitudinal spécifique en fonction des paramètres de traitement du bois. Résultat obtenu pour le bois naturel et le bois traité équilibrés à 65%HR et 20°C.

Une partie de cette augmentation est liée au séchage du bois. Pour dissocier l'effet du séchage de l'effet des modifications de la paroi cellulaire, la correction d'humidité a été effectuée. Les relations de correction obtenues sur les 4 planches sont différentes (Tableau 21). Toutefois, si l'on considère la relation qui maximise l'effet du séchage (pente de -0,295 GPa/%H₂O), et que l'on effectue la correction, il reste une augmentation de E_L/ρ d'environ 2%.

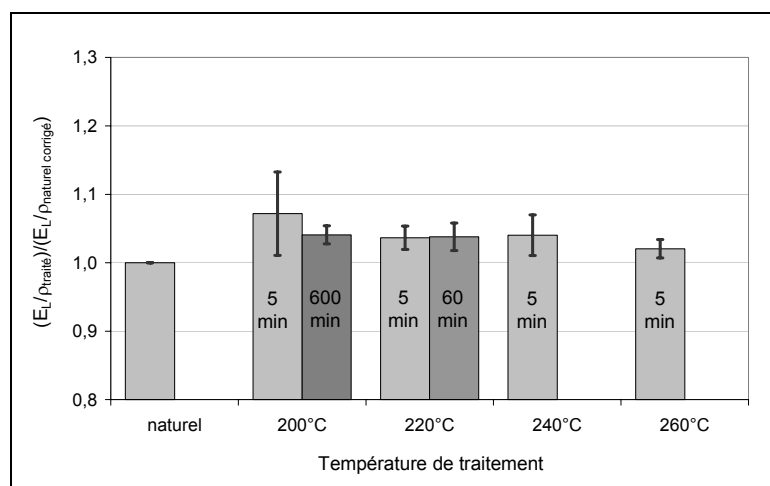


Figure 84. Evolution relative du module de Young longitudinal spécifique en fonction des paramètres de traitement du bois, après correction d'humidité. Résultat corrigé à même taux d'humidité.

L'augmentation de la rigidité dans la direction longitudinale (Figure 83), n'est donc pas seulement liée à l'effet du taux d'humidité du bois. Le traitement modifie également la rigidité de la paroi cellulaire. Les résultats corrigés grâce à la moyenne des pentes des

relations de correction (-0,255 GPa/%H₂O) sont présentés sur la Figure 84. L'augmentation du module de Young longitudinal spécifique dynamique avoisine 5%.

<i>Eléments de la paroi cellulaire</i>	<i>Modifications possibles</i>	<i>Effet possible sur la rigidité longitudinale</i>
Fibres (cellulose)	Dépolymérisation	Diminution
	Recristallisation	Augmentation
	Variation de l'angle des microfibrilles	Non déterminé
Matrice (lignines et hémicelluloses)	Dégradation des hémicelluloses	Diminution
	Recondensation sur la lignine	Augmentation
	Réticulation de la lignine	Augmentation

Tableau 22. *Récapitulatif des différents phénomènes susceptibles de modifier la rigidité longitudinale du matériau (Chapitre I).*

Le traitement induit une augmentation du module de Young longitudinal spécifique. D'après l'équation [5-2], cette augmentation est due aux modifications de la paroi cellulaire. Le traitement thermique modifie les propriétés des constituants du bois. Certaines modifications sont susceptibles d'augmenter la rigidité, d'autres sont susceptibles de la diminuer (Tableau 22). Des compétitions peuvent exister entre ces phénomènes.

L'augmentation du module de Young longitudinal spécifique est sensiblement la même quels que soient les paramètres de traitement. Cela ne permet donc pas de contrôler ou d'évaluer l'effet du traitement sur le bois.

V.2.c.iii. Utilisation du module de Young pour l'évaluation du MOR

Le bois rétifé est réputé pour avoir un comportement plus proche d'un matériau élastique pur que d'un matériau viscoélastique (Böhnke 1993, p.189-190). Dans ce cas, l'utilisation du module de Young paraît appropriée, même si l'allongement à la contrainte ultime à la rupture diffère d'un barreau à l'autre.

La mesure du module de Young du bois traité à 240°C est très imprécise (coefficient de corrélation à 0,41) pour l'évaluation du MOR (Figure 85). Des méthodes et des analyses vibratoires plus poussées sont envisageables. Elles pourraient donner de meilleurs résultats, par exemple en faisant intervenir plusieurs constantes élastiques ou les coefficients d'amortissement.

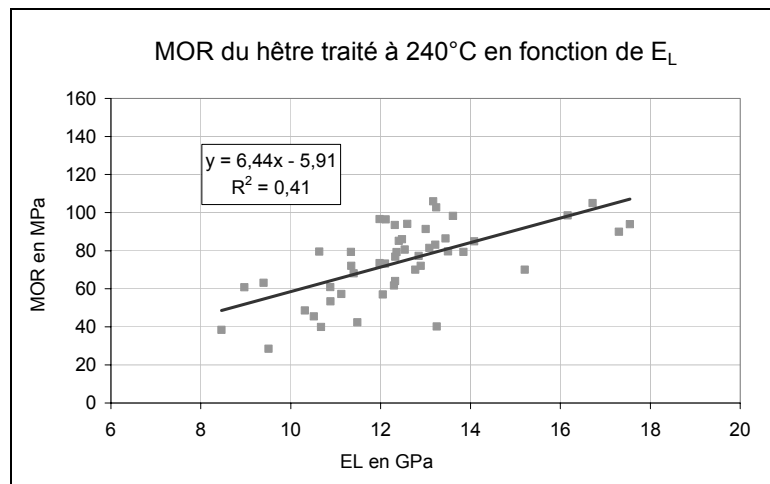


Figure 85. Module de Young longitudinal (E_L) en fonction du module de rupture (barreaux de hêtre rétifé à 240°C 5minutes, de dimensions normalisées 2*2*36cm).

V.2.d. Conclusion

Cette étude, qui a porté sur la caractérisation du bois rétifé par la mesure du module de Young spécifique longitudinal, conduit aux conclusions suivantes :

1. La mesure simple du module de Young longitudinal spécifique ne permet pas une évaluation précise du traitement, puisque l'on n'observe pas de variation en fonction des paramètres de traitement.
2. Le module de Young longitudinal tel que nous l'avons mesuré ne permet pas d'évaluer le MOR, il est donc nécessaire d'envisager une méthode d'analyse vibratoire plus poussée si l'on veut mieux prédire la résistance mécanique du bois rétifé.
3. Le traitement thermique a un effet non négligeable sur la rigidité de la paroi cellulaire (augmentation entre 2 et 5 %). Comment expliquer ce phénomène ?

V.3. Caractérisation de l'angle des microfibrilles par DRX et rigidité

V.3.a. Introduction

Dans la partie qui précède, nous avons vu que le module de Young longitudinal spécifique dépend de la densité ainsi que de l'ultrastructure de la paroi cellulaire (éq. [5-2]) au travers de $E_{L \text{ paroi cellulaire}}$, qui résulte de la loi des mélanges (Annexe C-3). Si l'on fait l'hypothèse que la

densité de la paroi cellulaire n'est pas modifiée, ce qui semble justifié d'après les résultats de Böhnke sur du peuplier (Böhnke 1993, p.130), le module spécifique ne dépendra que de l'ultrastructure. Cela signifie qu'une modification au niveau de l'ultrastructure de la paroi cellulaire a lieu au cours du traitement thermique.

La paroi cellulaire est un matériau composite de structure complexe. Les microfibrilles de cellulose y sont arrangées de manière hélicoïdale et font un angle d'inclinaison donné avec l'axe de la fibre. On peut envisager les microfibrilles de cellulose jouant le rôle de ressorts inclus dans la paroi cellulaire. La rigidité longitudinale macroscopique qui en résulte dépend donc fortement de l'angle de ces microfibrilles.

Plus cet angle est faible, plus le module de Young longitudinal du bois sera élevé (Figure 86). Si cet angle est proche de zéro, la rigidité de la paroi cellulaire sera liée à la rigidité de la cellulose au travers de la loi des mélanges. Plus l'inclinaison des microfibrilles avec l'axe de la fibre est importante, plus les phénomènes de cisaillement de la matrice prendront une part importante dans la rigidité longitudinale globale. Il en résulte une diminution de la rigidité dans la direction de l'axe de la fibre (Huang 2003).

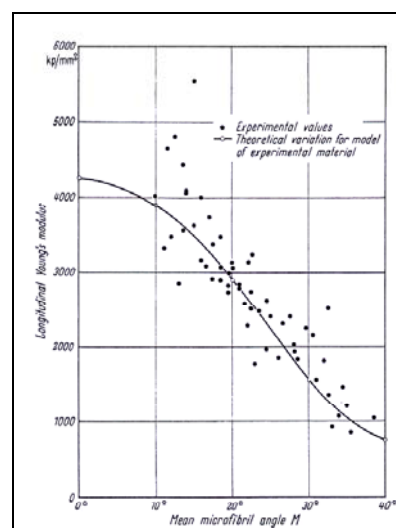


Figure 86. Module de Young longitudinal en fonction de l'angle des microfibrilles (d'après Cave 1968).

En conséquence, toute modification de l'angle des microfibrilles sera susceptible de modifier la rigidité macroscopique du bois.

Dans l'étude précédente, une augmentation de la rigidité longitudinale de la paroi cellulaire a été mise en évidence. Il est possible d'imaginer que le traitement thermique induise des phénomènes de recristallisation de la cellulose. Ainsi, la quantité de cellulose cristalline serait plus importante, et il en résulterait une augmentation de la rigidité longitudinale. Toutefois, d'après une étude réalisée par Weiland (Weiland 2000), lors du séchage et du traitement thermique, la cristallinité de la cellulose n'est pas sensiblement affectée par le traitement.

Nous nous intéresserons donc à la configuration des microfibrilles dans la paroi cellulaire. On peut émettre l'hypothèse que l'angle moyen des microfibrilles est modifié par le traitement thermique.

La diffraction des rayons X (DRX) permet une mesure de l'angle moyen des microfibrilles. Le protocole mis en oeuvre dans cette étude a été établi en vue de vérifier si l'angle des microfibrilles est modifié par le traitement thermique.

Nous commencerons donc par présenter la méthodologie permettant d'évaluer l'angle moyen des microfibrilles par DRX. Ensuite, nous expliciterons la méthode expérimentale employée dans notre étude. Enfin, nous présenterons les résultats et donnerons les conclusions.

V.3.b. Echantillons et méthode expérimentale.

V.3.b.i. Protocole et échantillons

La mesure de l'angle moyen des microfibrilles par DRX a l'avantage d'être globale (car elle s'effectue sur un grand nombre de fibres à la fois) et non destructive. Elle peut ainsi être réalisée sur le même échantillon avant et après traitement thermique. La comparaison naturel / rétifé est alors aisée. On teste en premier lieu un échantillon à l'état naturel. On récupère ensuite cet échantillon pour le traiter. Les traitements thermiques sont effectués dans un four tubulaire instrumenté (voir chapitre III) avec balayage d'azote et contrôle précis de la température et du temps de traitement. Les paramètres choisis sont caractéristiques des traitements de réification. Ensuite, l'échantillon traité est analysé à nouveau en DRX dans le but d'observer une modification éventuelle de l'angle moyen des microfibrilles.

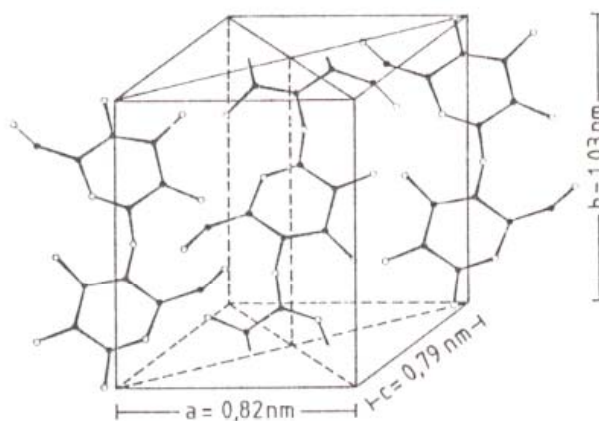
N° de l'échantillon	Essence	Bois et saison	Paramètres de traitement
1	hêtre	indistinct	230°C 5 min
2	hêtre	indistinct	230°C 75 min
3	pin maritime	aubier été	230°C 5 min
4	pin maritime	aubier printemps	240°C 40 min

Tableau 23. *Echantillonnage pour l'évaluation des modifications de l'angle moyen des microfibrilles par DRX.*

Nous avons réalisé les tests sur deux essences : hêtre et pin maritime. Les échantillons sont des parallélépipèdes taillés rigoureusement dans les plans ligneux du bois à la scie rotative diamantée. Les dimensions sont : 2(R)mm*20(L)mm*20(T)mm. La grande face correspond donc au plan LT. Le Tableau 23 récapitule la liste des échantillons et les traitements effectués.

V.3.b.ii. Principe général

Cette méthode de mesure est issue de considérations théoriques établies par Cave (Cave 1966 ; Cave 1997a ; Cave 1997b). La description théorique précise de ce principe de mesure est détaillée en annexe C-1. Nous présentons ici seulement la configuration générale.



Monoclinic space unit of cellulose I.

Figure 87. *Schéma du cristal de cellulose native (d'après Fengel).*

Le diffractogramme s'obtient en faisant varier l'angle entre la source et le détecteur de rayons X. La cellulose native du bois cristallise dans le système monoclinique (Figure 87), et le diffractogramme que l'on obtient présente les raies de la cellulose, dont le plus intense est le 002 (Figure 88).

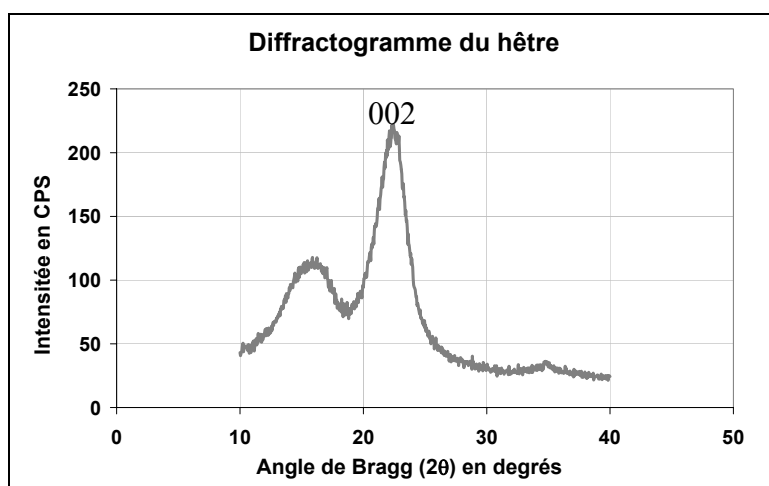


Figure 88. Diffraction du hêtre (irradiation sur la face LT).

La méthode mise en œuvre s'applique à des échantillons massifs, en transmission. Elle consiste à placer la source et le détecteur directement à l'angle de Bragg du maximum du pic de diffraction 002, soit à $22,6^\circ$. Une rotation de l'échantillon est alors effectuée autour de l'axe du rayon incident (Figure 89). L'angle de rotation est noté ψ et appelé ici, angle de diffraction. Le résultat de cette opération est une courbe d'intensité diffractée en fonction de ψ (Figure 90). Cette courbe d'intensité permet de donner une évaluation de l'angle moyen des microfibrilles (voir § V.3.b.iv, p.193).

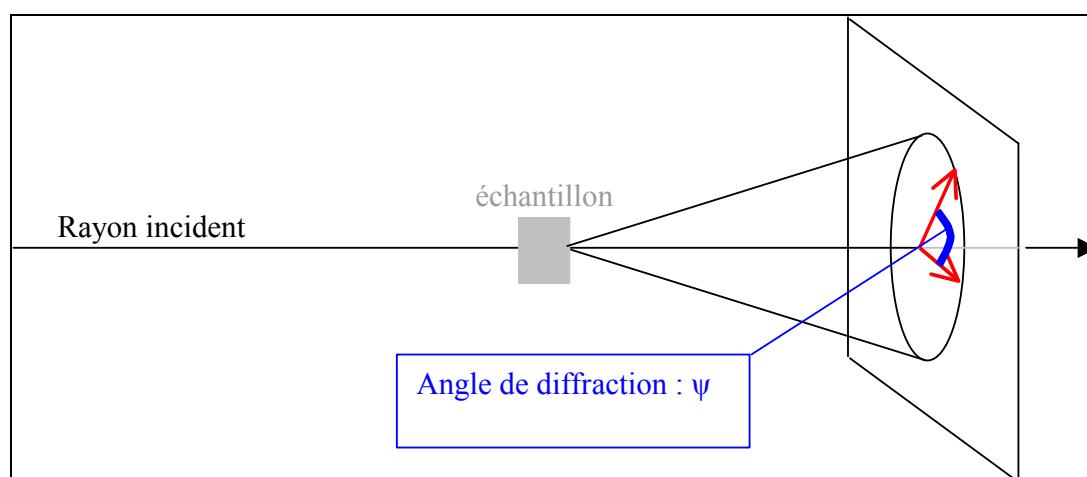


Figure 89. Schéma de présentation de l'angle de diffraction ψ : angle repéré sur l'anneau de diffraction entre les deux flèches rouges.

V.3.b.iii. Appareillage

L'appareil utilisé est un D8 ADVANCE de BRÜKER, utilisé en mode θ - θ (mode symétrique). La source est constituée par une cathode en cuivre. Un monochromateur permet de sélectionner la raie $\text{CuK}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$). Le détecteur est un détecteur linéaire ELPHYSE. La

source, le détecteur et l'échantillon sont placés dans le plan vertical. Les mesures sont réalisées en transmission. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon rotatif (spinner) qui peut tourner dans le plan vertical, perpendiculaire au plan donné par la source, le détecteur et l'échantillon. Au début de la mesure, la direction L de l'échantillon est horizontale (perpendiculaire au plan du détecteur et de la source). L'angle ψ de l'échantillon est incrémenté par pas de deux degrés. A chaque angle ψ donné de l'échantillon, on balaye en angle θ sur une plage encadrant le maximum du pic d'intensité de la raie 002, sur une plage de 4 degrés. L'angle θ correspondant au maximum d'intensité du pic 002 du diffractogramme est relevé. A cet angle θ donné, l'intensité est reportée en fonction de ψ , qui varie de -90° à $+90^\circ$.

V.3.b.iv. Analyse des courbes

Les analyses en DRX fournissent des courbes d'intensité du même échantillon naturel et traité et en fonction de l'angle de diffraction ψ . Sur la Figure 90, chaque mesure a été réalisée trois fois, pour évaluer la reproductibilité. Comme celle-ci est très bonne (voir barres d'erreur Figure 90), nous nous sommes limités à une seule fois pour les autres échantillons.

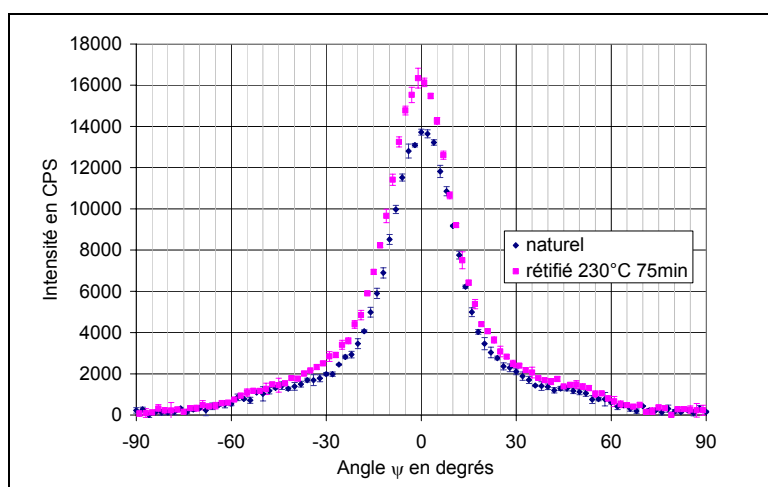


Figure 90. Exemple de courbe expérimentale : hêtre naturel et traité.

Sur ces courbes, le bruit de fond a été soustrait. Dans le cas où cela s'est avéré nécessaire, les courbes ont également été recentrées autour de zéro. En effet, le positionnement de l'échantillon peut varier de 1 ou 2 degrés et entraîner un décalage du maximum de la courbe (qui est pris comme l'angle zéro).

Une fois ces courbes obtenues, elles ont été traitées suivant deux méthodes. Ces deux méthodes permettent l'évaluation de T , que l'on appellera "arc de diffraction". T est relié à l'angle moyen des microfibrilles par la relation suivante (éq. [5-3], Cave 1966) :

$$T = \mu + 2\sigma \quad [5-3]$$

Où :

μ est la valeur moyenne de l'angle des microfibrilles

σ est l'écart type de la distribution des microfibrilles.

En pratique, on mesure $2T$. La première méthode pour déterminer $2T$ est celle de Cave (Cave 1966) : elle consiste à tracer la tangente aux points d'inflexion situés sur les « côtés » de la partie en cloche de la courbe. Une fois ces tangentes obtenues, on relève leur point d'intersection avec l'axe des abscisses. Chaque point d'intersection définit une valeur de l'angle ψ . L'écart angulaire entre ces deux valeurs de ψ donne $2T$.

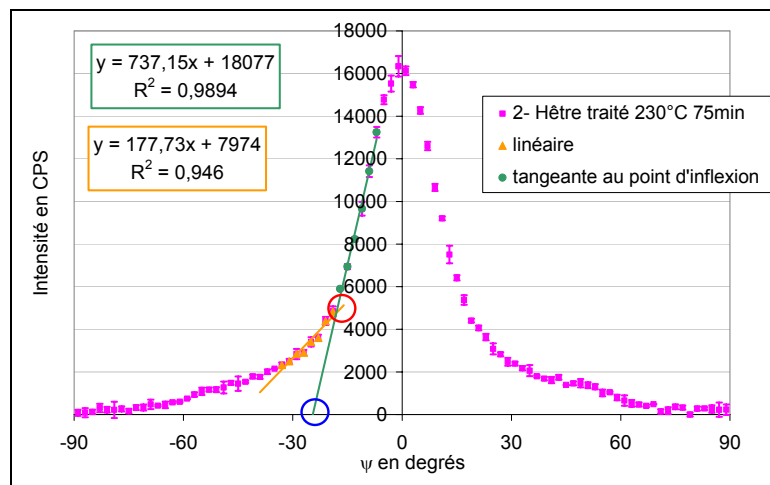


Figure 91. Méthodes de mesure de l'angle des microfibrilles. La méthode de Cave (entourée en bleu) consiste à mesurer l'intersection de la tangente au point d'inflexion (en vert) avec l'axe des abscisses. La méthode de Boyd (entourée en rouge) consiste à prendre l'intersection de cette même tangente avec la droite linéaire des points d'intensités juste inférieures à ceux de la tangente verte (en jaune). Les angles ψ ainsi définis sont relevés de chaque côté de la courbe. Leur écart donne $2T$, en degrés.

La seconde méthode est recommandée par Boyd (Boyd 1977). Elle consiste à mesurer $2T$ grâce à l'intersection de la tangente au point d'inflexion (en vert) avec la droite linéaire obtenue par régression sur les points d'intensités juste inférieures à ceux de la tangente (en

orange). La Figure 91 présente le traitement des données sur la moitié d'une courbe par les deux méthodes.

V.3.c. Résultats et discussion

V.3.c.i. Allure générale des courbes du hêtre et du pin maritime naturels

Les courbes obtenues (Figure 92) permettent aisément de tracer la tangente aux points d'inflexion présents de part et d'autre des maxima. Elles permettent une comparaison facile des échantillons entre eux.

Le Tableau 24 présente les résultats des deux méthodes. La valeur 2T est obtenue directement par lecture sur les courbes, puis la valeur de μ est calculée avec l'équation 5-3, en supposant que $\sigma = \mu/3$ (Cave 1966).

Sur nos échantillons, les deux méthodes rendent bien compte d'un angle plus important pour le pin maritime que pour le hêtre. Toutefois, il n'existe pas de données bibliographiques permettant d'affirmer que c'est une tendance générale entre les résineux et les feuillus. Notons que les cernes des échantillons de pin étaient plus larges que les cernes des échantillons de hêtre. Ceci est conforme à l'observation de certains auteurs, qui ont trouvé que plus la largeur des cernes est grande, plus l'angle des microfibrilles est important (Deresse 2003).

Echantillon	2T (Cave 1966)	2T (Boyd 1977)	μ (Cave 1966)	μ (Boyd 1977)
1 (hêtre naturel)	47,7	34,0	14,3	10,2
2 (hêtre naturel)	47,4	36,7	14,2	11,0
3 (pin maritime naturel)	94,0	83,3	28,2	25,0
4 (pin maritime naturel)	104,6	----	31,4	----

Tableau 24. Comparatif de l'arc de diffraction mesuré par la méthode de Cave et par la méthode de Boyd.

Les valeurs de l'angle moyen des microfibrilles des deux échantillons de hêtre sont très proches l'une de l'autre. Pour le pin maritime, l'angle de l'échantillon n°4 (bois de printemps) est supérieur à l'angle du n°3 (bois d'été), ce qui est conforme aux données de la littérature (Annexe C-1). De plus, si l'on se réfère à Boyd (Boyd 1977), la courbe de l'échantillon n°4

est typique du bois de compression, et présente donc un angle moyen des microfibrilles plus important.

La valeur obtenue par la méthode de Boyd est toujours inférieure à celle obtenue par la méthode de Cave. La méthode de Boyd apparaît moins fiable car le choix des points pour la linéaire est arbitraire et peut conduire à un écart important dans les résultats. De plus, elle n'a pas pu être appliquée sur l'échantillon n°4, étant donné la forme de la courbe.

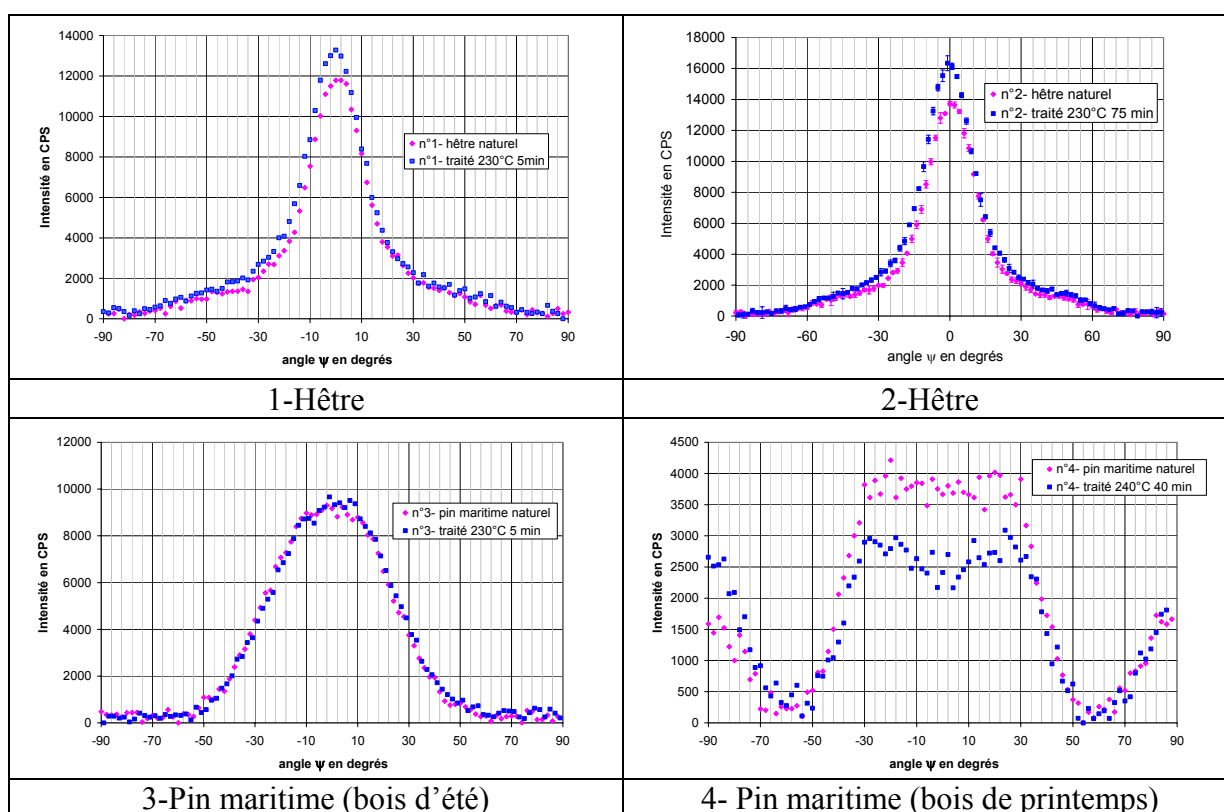


Figure 92. Courbes DRX de l'intensité en fonction de l'angle de rotation ψ de l'échantillon pour les échantillons naturels et traités.

V.3.c.ii. Comparatif naturel / traité

◆ Angle des microfibrilles

Nous analyserons séparément le comportement du hêtre et celui du pin maritime. L'échantillonnage étant restreint, il faut prendre ces résultats avec précaution.

Sur le hêtre, on constate que l'angle des microfibrilles a tendance à être plus élevé sur le bois traité (Tableau 25). Cette constatation est valable en moyenne avec les deux méthodes d'analyse. Or, un module de Young longitudinal spécifique plus élevé est toujours associé à

des angles de microfibrilles plus faibles. On ne peut donc pas conclure que le traitement thermique résulte en une augmentation du module de Young due à une variation de l'angle des microfibrilles.

Echantillon	$\Delta\mu = \mu_{\text{traité}} - \mu_{\text{naturel}}$ (Cave)	$\Delta\mu = \mu_{\text{traité}} - \mu_{\text{naturel}}$ (Boyd)
1	+1,2°	+1,0°
2	+0,2°	-0,3°
3	-0,6°	-1,6°
4	+0,3°	----

Tableau 25. Evolution de l'angle moyen des microfibrilles due au traitement thermique.

En ce qui concerne le pin maritime, étant donné l'écart entre les deux mesures (Tableau 25), il n'est pas possible de conclure sur une modification éventuelle de l'angle des microfibrilles par traitement thermique. Cela permet de penser que pour le pin maritime la modification significative de l'élasticité longitudinale n'est pas due à une modification sensible de l'angle des microfibrilles.

Il apparaît, au vu de ces mesures, que l'augmentation du module de Young spécifique longitudinal n'est pas due à des modifications de l'angle moyen des microfibrilles. Toutefois, nous avons vu que l'on ne pouvait expliquer la modification de la rigidité que par une modification de la paroi cellulaire. Il semble donc que ce soit plutôt la matrice (lignines et hémicelluloses) qui soit affectée et qui modifie à son tour la rigidité globale.

◆ Intensité diffractée

Les hypothèses présentées ici sont proposées à titre de discussion. Aucun élément de preuve expérimental n'est fourni.

Une observation doit être faite sur les différences d'intensité au maximum des courbes (Figure 92). Sur les deux échantillons de hêtre, on note une augmentation de l'intensité avec le traitement thermique. Concernant le pin maritime après traitement, le maximum d'intensité diffractée ne change pas pour l'échantillon n°3, alors qu'il diminue sur l'échantillon n°4. Pour donner un sens à cette observation, il est nécessaire de s'intéresser à l'expression de l'intensité diffractée en transmission. Celle-ci peut s'écrire (Bordet 2004) :

$$I = I_A \frac{V}{V_c^2} \quad [5-4]$$

Où :

I_A est lié à la configuration du diffractomètre,

V est le volume de cristal qui diffracte,

V_c est le volume de la maille élémentaire du cristal.

Ainsi, une augmentation de l'intensité diffractée peut signifier une augmentation de V ou une diminution du volume de la maille cristalline V_c , ou les deux.

Une augmentation de V signifierait que des phénomènes de recristallisation de la cellulose ont eu lieu. Or, ces phénomènes sont controversés (chapitre I). De plus, si l'on compare les échantillons 1 et 3, on constate que l'augmentation d'intensité se fait sur le n°1 et pas sur le n°3, alors que les paramètres de traitement sont identiques. Si la variation d'intensité était liée à de la recristallisation, elle devrait être identique pour les deux échantillons, si l'on considère que le comportement de la cellulose native est semblable chez le hêtre et chez le pin maritime.

Par ailleurs, une variation de la maille cristalline est-elle envisageable ? Nous pourrions émettre l'hypothèse que la contrainte exercée par la matrice de la paroi cellulaire sur la cellulose soit à l'origine de la variation d'intensité observée. Toutefois, la mesure des paramètres de maille par DRX n'a pu être menée car le nombre de raie du diffractogramme n'est pas suffisant et que les raies présentes ne sont pas bien définies.

Pour un bois créé en tension, les microfibrilles vont être elles aussi créées en tension. Elles auront donc un volume de maille élémentaire supérieur à celui de la cellulose non contrainte. Notons que cela correspondra à des angles de microfibrilles faibles. Lors du traitement thermique, le ramollissement de certains constituants de la matrice de la paroi cellulaire conduit à une relaxation des contraintes internes du matériau. Une relaxation des cristaux de cellulose induira un volume de maille plus faible, et donc une intensité diffractée plus élevée. C'est ce que l'on observe sur les échantillons de hêtre, qui ont des angles de microfibrilles faibles.

Au contraire, s'il s'agit de bois de compression, la détente des contraintes induira une augmentation du volume de la maille cristalline. Cette augmentation de V_c conduira à une

diminution de l'intensité diffractée. On remarque ici aussi que c'est le cas pour l'échantillon de pin n°4, qui a un angle de microfibrilles important, correspondant à du bois de compression.

Ces phénomènes de détente et de relaxation sont susceptibles d'entraîner des modifications de V_c , et par voie de conséquence, également des modifications de la taille des microfibrilles. Dans le même temps, la paroi cellulaire subit un retrait. Ainsi, par le biais de la loi des mélanges, on conçoit que la rigidité longitudinale globale puisse être affectée.

V.3.d. Conclusion et complément de discussion

Dans cette étude, nous avons donc évoqué le rôle important que joue l'angle des microfibrilles sur les propriétés mécaniques du bois. Le but était d'établir un lien entre un changement dans l'orientation moyenne des microfibrilles et une modification sensible de la rigidité longitudinale du bois au cours de la réticulation. Une méthode de mesure basée sur la DRX et ayant des fondements théoriques rigoureux, nous a permis d'effectuer une mesure de l'angle moyen des microfibrilles sur quatre échantillons avant et après traitement thermique.

Il ressort de l'étude sur le hêtre et le pin maritime que l'augmentation du module de Young longitudinal spécifique du bois traité thermiquement ne peut pas être attribuée à une variation de l'angle des microfibrilles. En effet, l'angle des microfibrilles du hêtre a tendance à augmenter très légèrement alors que sa rigidité augmente aussi. Sur le pin maritime, il n'est pas possible de donner une tendance significative pour l'évolution de l'angle des microfibrilles.

Constituant	Valeur du module E_L en GPa
cellulose	137
lignine	4
hémicelluloses	8
hêtre	14

Tableau 26. Valeur des modules de Young dans les directions les plus rigides des trois constituants du bois (Koponen et al 1989).

Il reste à expliquer les variations de rigidité longitudinale du bois causées par le traitement thermique. L'étude sur le hêtre a mis en évidence une augmentation de rigidité. Toutefois,

certain auteurs rapportent des diminutions de rigidité conférées par le traitement thermique (Kubojima 1998 ; Kubojima 2000).

Les phénomènes de condensation et de réticulation de la lignine sont susceptibles d'augmenter la rigidité de la lignine, ce qui peut jouer un rôle dans l'augmentation du module de Young longitudinal spécifique induite par le traitement thermique.

Cependant, les constantes élastiques de la lignine et des hémicelluloses sont très inférieures à celle de la cellulose (Tableau 26, Koponen 1989). Nous supposons donc que les effets du traitement sur la cellulose seront plus importants que ceux portant sur la matrice de lignines et d'hémicelluloses.

L'hypothèse proposée ici porte sur un autre phénomène. La relaxation de la matrice de la paroi cellulaire pourrait entrer en jeu dans la modification de la rigidité longitudinale du bois par le traitement thermique. Précisons que cette hypothèse est présentée uniquement comme un élément de discussion.

Le mécanisme proposé est le suivant : la rigidité longitudinale du bois est liée en grande partie à la rigidité de la cellulose. A l'état naturel sec à l'air, les microfibrilles de cellulose cristalline sont plus ou moins contraintes suivant le lieu de prélèvement du bois, le mode de séchage, etc. De plus, il est reconnu que lors de la lignification de la paroi cellulaire, la lignine exerce un effort sur le réseau de cellulose cristalline (Grill 1988, p.213). Il en résulte que globalement, les microfibrilles présentes dans une planche peuvent être en moyenne, plutôt en compression, plutôt en tension, ou plutôt non contraintes.

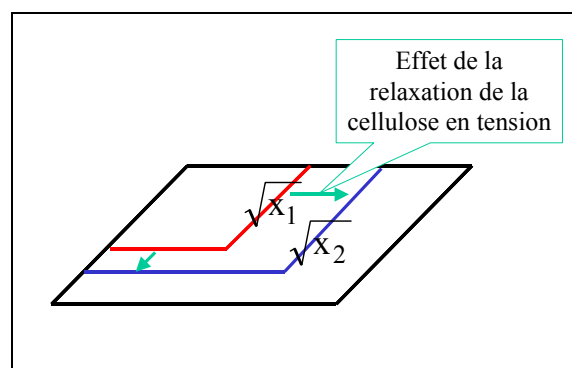


Figure 93. Schéma d'une surface unitaire de la paroi cellulaire (perpendiculairement à l'axe de la microfibrille). Hypothèse : le ramollissement de la matrice provoque une détente des contraintes de la cellulose et une augmentation ou une diminution de sa surface.

Le traitement thermique provoque un ramollissement de certains constituants de la matrice de la paroi cellulaire. Ce ramollissement provoque alors une détente des contraintes à l'intérieur des microfibrilles. Cette détente s'accompagnerait d'une modification des dimensions des microfibrilles (notamment de leur largeur), et donc de leur proportion surfacique dans la coupe transversale de la paroi cellulaire (Figure 93).

Par exemple, on peut imaginer la cellulose en tension, comme une corde en tension. Globalement, le volume de la maille est plus élevé car le paramètre **b** est plus élevé ; mais perpendiculairement à l'axe de la microfibrille, les paramètres **a** et **c** sont plus faibles. Dans ce cas, lors de la relaxation, **a** et **c** vont augmenter jusqu'à la taille normale de la maille de la cellulose non contrainte. La proportion de cellulose sur la coupe de la paroi cellulaire va augmenter (Figure 93). Il en résulterait une augmentation de la rigidité longitudinale globale du bois, via la loi des mélanges.

Inversement, si la cellulose de l'échantillon est plutôt en compression, la relaxation de la cellulose se traduit par une diminution de la surface occupée par celle-ci dans la coupe de la paroi cellulaire, et donc un abaissement de la rigidité longitudinale globale. Cela pourrait expliquer les diminutions de rigidité observées par certains auteurs (Kubojima 1998 ; Kubojima 2000).

V.4. Modification du module de Young transversal et de l'anisotropie du peuplier

Nous avons vu que la mesure des variations relatives du module de Young spécifique dynamique longitudinal du hêtre ne suffit pas à caractériser les modifications mécaniques apportées par le traitement thermique. Toutefois, toutes les possibilités de caractérisation liées à l'élasticité du bois n'ont pas été examinées. La problématique revient à trouver une grandeur qui rende compte des changements de propriétés mécaniques au cours du traitement thermique. Or, l'élasticité du bois se caractérise par 9 constantes, et nous n'en avons examiné qu'une seule.

L'étape la plus simple, permettant d'évaluer les changements de rigidité, consiste à mesurer les variations dans la direction perpendiculaire à l'axe des fibres. Cette nouvelle étude évalue

l'impact du traitement sur la rigidité transversale du matériau et sur le rapport entre le module de Young longitudinal (E_L) et le module de Young transversal (E_T). Cette nouvelle démarche est inspirée par Kubojima (Kubojima 1998 ; Kubojima 2000), qui rapporte que le module spécifique de l'épicéa dans la direction radiale décroît avec la durée de traitement (jusqu'à 16 h à 200°C).

L'étude présentée ici se base sur une découpe particulière d'échantillons de peuplier. Cette découpe permettra une analyse plus complète des constantes élastiques, tout en utilisant le Grindosonic comme moyen de mesure. L'évolution de différentes grandeurs suivant le traitement est évaluée, ainsi que les rapports de ces différentes grandeurs entre elles. Ceci permettra une conclusion plus avancée.

V.4.a. Echantillons de peuplier

V.4.a.i. Découpe des échantillons

Pour réaliser cette étude, nous avons découpé des échantillons avec différentes orientations de grain, c'est-à-dire que l'on obtient des barreaux dont la longueur ne coïncide plus avec la direction L du bois. On définit l'angle de grain (θ), qui correspond à l'angle entre la direction L du bois et la direction de la longueur du barreau. L'échantillonnage a été effectué sur des plateaux de peuplier (Figure 94). L'avantage du peuplier est qu'il est tendre. Il peut donc être facilement découpé dans toutes les directions d'orientation de grain.

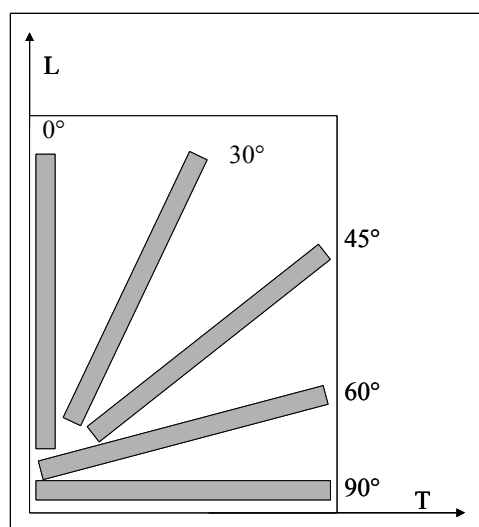


Figure 94. Schéma de la découpe des barreaux de peuplier dans le plateau.

Six lots ont été découpés. Chaque lot est constitué de 5 échantillons coupés à angle de grain croissant : 0, 30, 45, 60 et 90°, soit un total de 30 échantillons (Tableau 27).

Angle de grain	Lot n°1	Lot n°2	Lot n°3	Lot n°4	Lot n°5	Lot n°6
0°	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5	0-6
30°	30-1	30-2	30-3	30-4	30-5	30-6
45°	45-1	45-2	45-3	45-4	45-5	45-6
60°	60-1	60-2	60-3	60-4	60-5	60-6
90°	90-1	90-2	90-3	90-4	90-5	90-6

Tableau 27. *Nomenclature des échantillons de peuplier.*

V.4.a.ii. Traitements

Les lots n°1, 2 et 3 ont été traités à 230°C durant 5 min. Les lots n°4, 5 et 6 ont été traités à 230°C pendant 60 minutes. Le four de traitement est le four pilote de l'Ecole des Mines décrit au chapitre I.

Le choix de 230°C comme température de traitement est un compromis entre le comportement thermique très instable du peuplier (risque de départ exothermique), et un niveau de traitement suffisamment élevé pour modifier sensiblement la résistance mécanique.

Le choix de 230°C, 60 minutes, a été fait d'après les mesures réalisées sur le hêtre. En effet, on a observé au chapitre III une différence significative de la résistance mécanique entre le hêtre traité à 220°C, 5 min, et le hêtre traité à 220°C, 60 min (chapitre III).

V.4.b. Protocole expérimental

Les mesures d'élasticité longitudinale ont été effectuées au Grindosonic, en adoptant la même démarche qu'au paragraphe précédent (voir § V.2.b.i, p.179). Les échantillons ont été testés à l'état naturel sec à l'air (température et humidité ambiantes). Ensuite, ils ont été séchés progressivement sous vide et en dessiccateur (atmosphère séchée grâce au silicagel et au P₂O₅). On a considéré que l'échantillon avait atteint l'état anhydre lorsque sa masse est constante. La mesure au Grindosonic a alors été effectuée à l'état naturel anhydre.

Les deux traitements ont été réalisés dans le four pilote. A l'issue des traitements, les échantillons ont été conservés en dessiccateur, puis testés au Grindosonic à l'état traité et

anhydre. Le résultat des mesures au Grindosonic permet de calculer le module de Young du barreau E_θ (éq. [5-1]), pour un angle de grain θ donné.

Pour cette étude, nous travaillons sur les Modules de Young. En effet, perpendiculairement à l'axe longitudinal, le module de Young spécifique n'est plus celui de la paroi cellulaire, comme cela est donné par l'équation [5-2]. Le matériau se comporte comme un corps poreux. Dans la direction transversale, la relation [5-5] s'applique (Huang 2003) :

$$\frac{E_{T \text{ barreau}}}{\rho_{\text{barreau}}} = \frac{E_{T \text{ paroi cellulaire}}}{\rho_{\text{paroi cellulaire}}} \times \frac{\rho_{\text{barreau}}}{\rho_{\text{paroi cellulaire}}} \quad [5-5]$$

Dans ce qui suit, les valeurs pour le bois naturel correspondent aux moyennes et aux écarts types sur les 6 lots (1, 2, 3, 4, 5 et 6). Les valeurs pour le bois traité à 230°C 5 minutes correspondent aux moyennes et aux écarts types sur les lots 1, 2 et 3. Les valeurs pour le bois traité à 230°C 60 minutes correspondent aux moyennes et aux écarts types sur les lots 4, 5, et 6.

V.4.c. Résultats et discussion

V.4.c.i. Evolution du module de Young longitudinal

Les résultats en GPa sont trop dispersés pour donner une tendance sur l'évolution du module de Young longitudinal du peuplier (Figure 95). Nous avons donc représenté l'évolution relative du module de Young longitudinal, c'est-à-dire rapporté au module naturel anhydre de la planche correspondante. Des évolutions sont alors visibles.

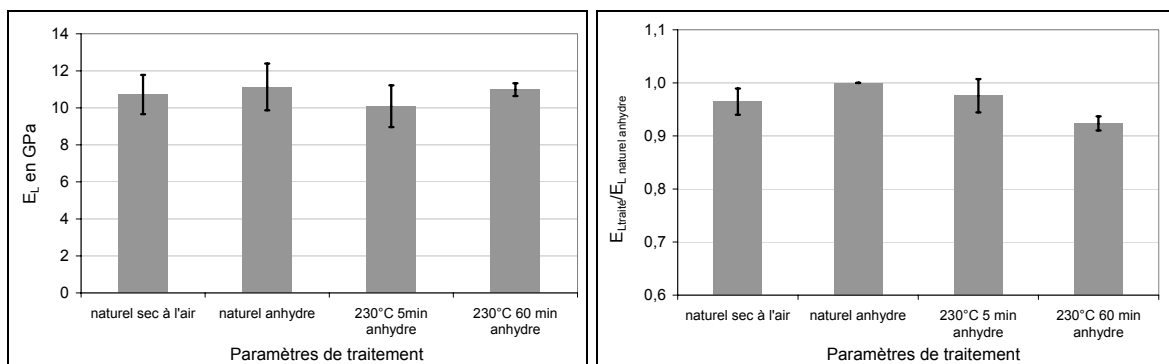


Figure 95. Evolution du module de Young longitudinal en GPa et en % par rapport au peuplier naturel anhydre.

Pour le peuplier naturel, le passage de l'état sec à l'état anhydre s'accompagne d'une augmentation du module de Young longitudinal. Le même résultat a été obtenu avec le hêtre.

Cependant, contrairement au hêtre, le module de Young relatif du peuplier est plus faible après traitement. Cette diminution s'accroît lorsque la durée de traitement augmente. Les échantillons de peuplier adoptent un comportement différent de celui du hêtre. Dans l'étude sur le hêtre, le module de Young ne présentait quasiment aucune variation avec les paramètres de traitement (Figure 84).

La variation relative du module de Young longitudinal diffère donc d'une essence à l'autre, et potentiellement d'un lot à l'autre. Dans ce cas, il est exclu de l'utiliser pour caractériser l'effet du traitement sur les propriétés mécaniques.

V.4.c.ii. Evolution du module de Young transversal E_T

Le module de Young transversal (GPa) diminue avec le traitement, mais ne varie pas en fonction de la durée de traitement. Toutefois, il diminue significativement en valeur relative avec l'augmentation de la durée de traitement (Figure 96).

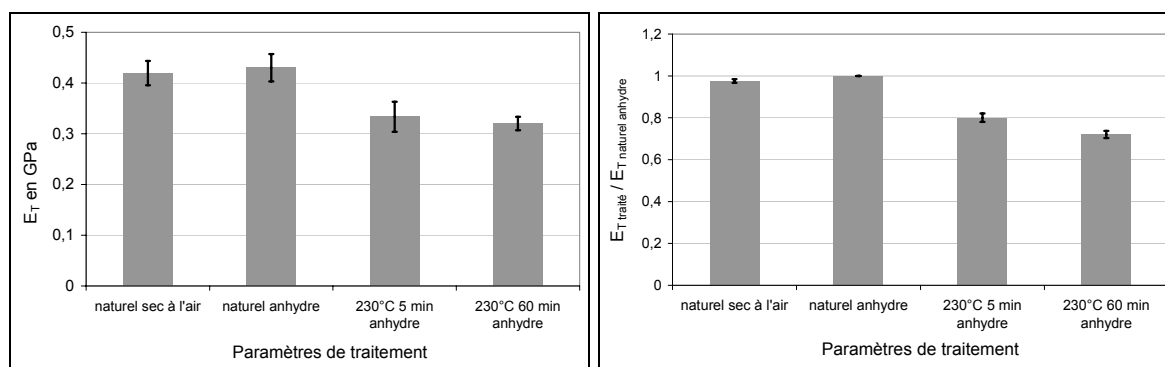


Figure 96. Evolution du module de Young transversal au cours du séchage et du traitement à 230°C 5 minutes et 60 minutes.

V.4.c.iii. Evolution du rapport des modules

D'après nos mesures, E_L augmente pour le hêtre et diminue pour le peuplier. Les variations de E_L n'apparaissent donc pas fiables. Pour éviter cet écueil, nous proposons d'examiner l'évolution du rapport de E_T/E_L en fonction des paramètres de traitement (Figure 97).

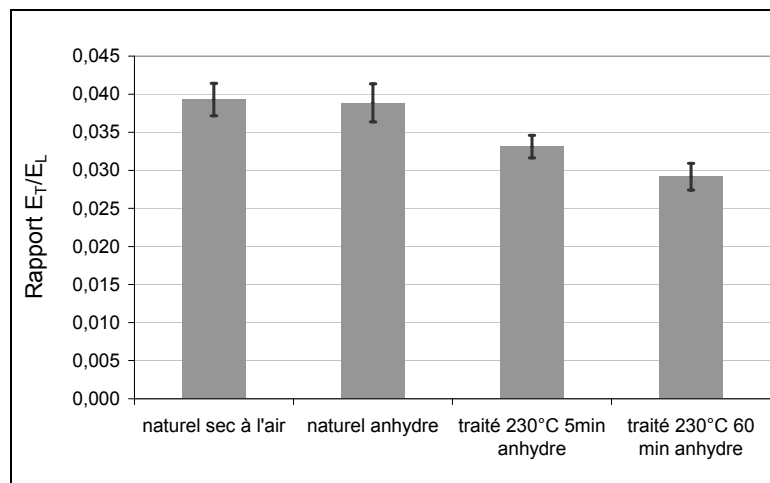


Figure 97. Evolution du rapport E_T/E_L au cours du séchage et du traitement thermique.

Le passage de l'état sec à l'état anhydre ne s'accompagne pas d'une modification significative du rapport E_T/E_L . En revanche, le traitement thermique provoque une diminution de ce rapport dès 230°C 5 minutes. La diminution s'amplifie lorsque l'on augmente la durée du traitement. Cette observation fait de E_T/E_L un rapport particulièrement intéressant, puisqu'il varie peu lors du séchage, mais de manière significative entre l'état naturel et l'état rétifé.

Les moyennes ont été réalisées sur un échantillonnage de 6 lots, dont les rapports E_T/E_L à l'état naturel sec à l'air et anhydre sont variables. Nos résultats sont donc susceptibles d'être affectés par l'hétérogénéité du matériau. Pour éliminer une erreur possible due à cet échantillonnage, nous avons établi la variation du rapport E_T/E_L en % (Figure 98).

Le rapport du module transversal sur le module longitudinal diminue de manière significative avec la durée de traitement. Un tel rapport est donc envisageable pour caractériser les modifications de propriétés mécaniques induites par le traitement thermique.

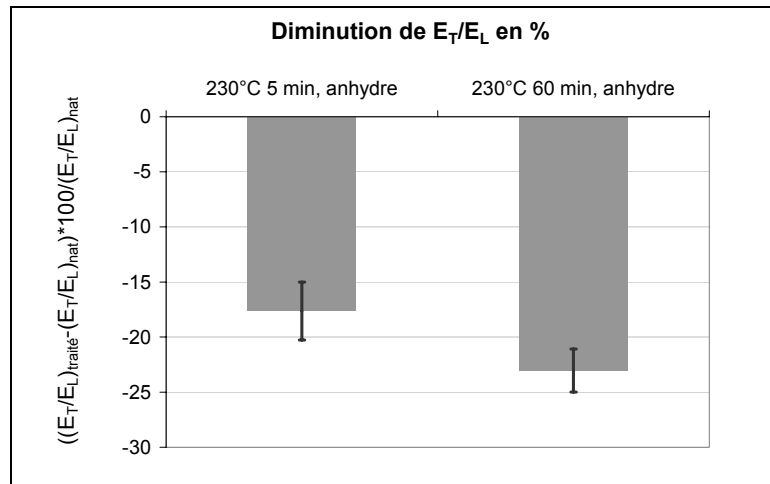


Figure 98. Diminution du rapport E_T/E_L en %, en fonction de la durée de traitement.

Le nombre d'échantillons testés ici est restreint : six lots seulement. Ces résultats sont donc à confirmer à plus grande échelle. En particulier, il serait très intéressant de mesurer les différents modules sur un même échantillon, de manière à limiter au maximum les écarts dus à l'hétérogénéité du bois.

V.4.c.iv. Module de Young en fonction de l'angle : estimation du module de cisaillement

La Figure 99 représente l'évolution du module de Young du barreau en fonction de l'angle de grain. La mesure du module en fonction des différentes orientations permet de vérifier la cohérence de nos mesures en comparant les valeurs obtenues d'un échantillon à l'autre. Une relation théorique relie le module de Young dans une direction donnée à l'angle de grain (θ) et diverses constantes élastiques du matériau. Cette relation fait intervenir en particulier le module de cisaillement (G_{LT}) et le coefficient de Poisson (ν_{LT}) (éq. [5-6]) (Bodig 1983 p. 356 ; Guitard 1987 p. 78).

$$\frac{1}{E_1'} = \frac{1}{E_L} \cos^4(\theta) + \frac{1}{E_T} \sin^4(\theta) + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_L} \right) \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) \quad [5-6]$$

Où :

θ est l'angle de grain

E_1' est le module de Young dans la direction de la longueur du barreau.

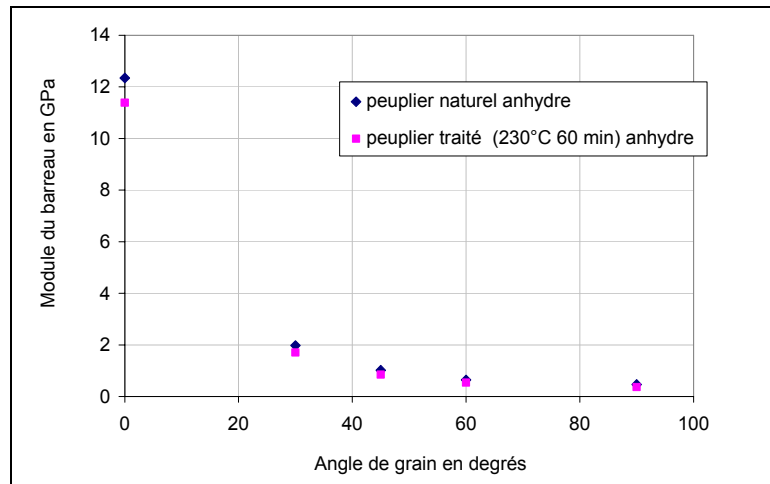


Figure 99. Evolution du module de Young d'un barreau de peuplier en fonction de l'angle de grain, pour du peuplier naturel (◆) et pour du peuplier rétifé(■).

Les variations du module de Young induites par le traitement thermique, pour des angles de grain à 30, 45 et 60 degrés, dépendent donc à la fois des variations des modules de cisaillement et du coefficient de Poisson.

L'équation [5-6] permet de calculer la quantité $\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_L}$. En effet, θ est connu et E_T et E_L sont mesurables. On a typiquement $G_{LT} = 0,9$ GPa et $E_L/\nu_{LT} = 15,2$ GPa (Guitard 1987). 88% de la valeur de ce terme sont donc liés au module de cisaillement. Son évolution avec le traitement thermique (Figure 100) est donc une approximation de l'évolution du module de cisaillement. Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues lors du calcul sur les trois angles : 30°, 45° et 60°.

La Figure 100 montre une augmentation de $\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_L}$ avec le traitement thermique et avec la durée de traitement. Cette augmentation reste toutefois moins significative que la variation du rapport E_T/E_L , ou que la variation relative du module transversal.

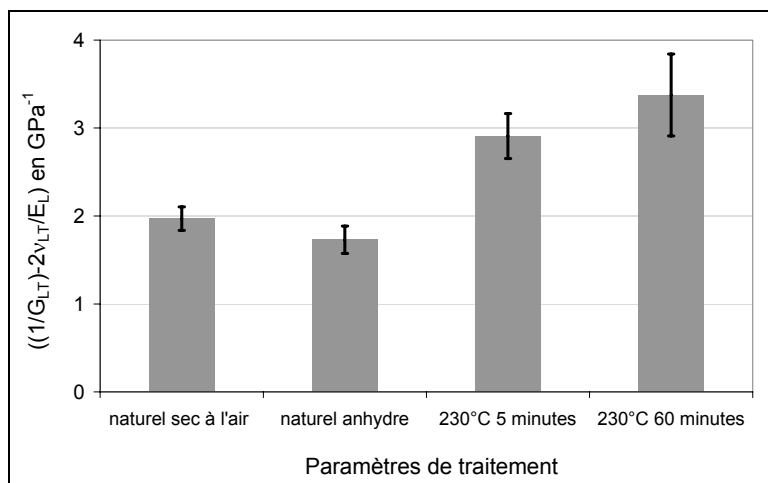


Figure 100. Variation de $\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_L}$ en fonction des paramètres de traitement.

V.4.c.v. Conclusion

Cette étude montre que le module de Young transversal diminue nettement avec le traitement et avec l'augmentation de la durée. La variation relative de E_T offre donc une perspective encourageante pour le contrôle des propriétés mécaniques du matériau.

Le rapport E_T/E_L diminue également significativement entre le bois naturel, le bois traité 5 minutes à 230°C et le bois traité 60 minutes à 230°C. Ce rapport permet également de s'affranchir des variations de E_L . En effet, d'après les résultats des études sur le hêtre et sur le peuplier, E_L peut augmenter ou diminuer suivant l'essence ou le lot.

V.5. Conclusion et perspectives

Ce dernier chapitre a abordé l'évolution et le contrôle des propriétés mécaniques du bois rétifé. Ce contrôle ne peut pas s'effectuer par la simple mesure du module de Young longitudinal spécifique par vibrations libres. L'étude révèle une rigidification du hêtre dans le sens longitudinal. Cette rigidification, de l'ordre de quelques pourcents, est la même quelle que soit la température et la durée de traitement dans la gamme étudiée.

Une méthodologie de mesure de l'angle des microfibrilles a été utilisée pour tenter d'apporter des explications à cette rigidification et la relier aux modifications de l'ultrastructure de la paroi cellulaire. Les résultats obtenus tendent à montrer que l'angle des microfibrilles n'est pas sensiblement affecté par le traitement thermique. Il est suggéré que les phénomènes de relaxation de la matrice (lignines et hémicelluloses) rentrent en jeu dans le changement de rigidité globale du bois.

La mesure des variations relatives du module de Young dans la direction tangentielle est une perspective prometteuse pour l'évaluation des modifications des propriétés mécaniques du bois au cours du traitement thermique. En effet, le rapport E_T/E_L n'évolue pas au cours du séchage, mais il diminue lors du traitement.

Cette diminution du rapport E_T/E_L est-elle en rapport avec une augmentation de l'anisotropie du matériau ? L'anisotropie est en général évaluée par le "rapport d'anisotropie" (E_L/G_{LT}). L'une des perspectives les plus intéressantes de ce travail est donc la mesure concomitante de G_{LT} et de E_L sur un même barreau. Celle-ci peut s'effectuer de manière non destructive par la méthode des vibrations libres, en utilisant la théorie de Timoshenko (Le Nizerhy 1981) qui prend en compte les phénomènes de cisaillement. Une méthode de flexion statique est également envisageable.

Il serait également judicieux de relier les propriétés mécaniques macroscopiques du bois rétifé aux modifications mécaniques à l'échelle de la paroi cellulaire. En effet, seule la compréhension précise des transformations de la paroi cellulaire permettra de mettre au point des tests mécaniques pertinents. Ajoutons que les atténuations de vibrations devraient permettre une meilleure approche de la résistance mécanique car la ténacité du matériau est fortement liée à son caractère viscoélastique.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Le premier objectif de ce travail était d'examiner les possibilités d'amélioration de la conduite de la réтификаtion par un choix mieux approprié de la durée et de la température du traitement.

Cette amélioration peut être atteinte si l'on se place dans des conditions qui :

- évitent le départ des réactions exothermiques
- minimisent la perte de résistance mécanique.

La réтификаtion a lieu en général entre 180°C et 260°C. Dans cette gamme de températures, nous avons montré que tous les constituants du bois (lignines, hémicelluloses et cellulose) sont susceptibles d'être affectés par le traitement thermique. Il est alors souhaitable de favoriser les réactions qui confèrent une meilleure stabilité et une meilleure durabilité au bois, et de minimiser tant que possible les réactions responsables de la perte de résistance mécanique.

Notre étude met en évidence que pour le hêtre et le pin maritime, les transformations significatives du matériau débutent vers 200°C. A partir de 230°C, la pyrolyse de la cellulose et les phénomènes de pyrolyse rapide ont un impact non négligeable sur le matériau et probablement sur sa résistance mécanique. De plus, au-delà de cette température, les réactions exothermiques ont lieu et rendent très délicate la conduite du traitement.

D'après les résultats de cette première étude, il s'avère judicieux d'allonger le temps de palier et de ne pas dépasser 230°C.

L'étude des propriétés d'usage du bois rétififié en fonction des paramètres temps et température a donc été menée sur du hêtre et du pin maritime massifs, en suivant des protocoles de mesure normalisés.

L'étude de la dégradabilité du pin maritime et du hêtre rétifé montre que des températures basses (200 – 220°C) et des durées de traitement élevées peuvent conférer une durabilité aussi bonne que des températures élevées (supérieures à 240°C) pour des durées très courtes.

Une étude sur les propriétés d'usage du hêtre a confirmé qu'en allongeant la durée de traitement et en diminuant la température, on peut effectivement minimiser la perte de résistance mécanique, pour un niveau de stabilisation et de préservation donné. Ainsi, cette étude montre qu'un choix approprié des paramètres temps et température permet une optimisation des propriétés d'usage du bois rétifé.

Ainsi, augmenter la température ou augmenter la durée de traitement induira des propriétés du bois rétifé différentes. Température et durée ont donc une certaine « indépendance ». La couleur et la perte de masse sont très sensibles aux paramètres et sont donc envisagées comme moyens de contrôle du traitement. Toutefois, nous avons montré que la mesure de ces deux propriétés ne permet pas de distinguer séparément les effets de la durée et de la température.

Néanmoins, la durée de traitement est un paramètre facilement maîtrisable par l'opérateur. Le seul paramètre qui reste alors est la température. Une méthode permettant de faire une première classification des bois traités à partir de la mesure de la couleur est donc proposée.

Il est également mis en évidence que la perte de masse, la densité et la couleur restent des propriétés très limitées pour la prévision des propriétés d'usage, telles que la durabilité, la stabilité dimensionnelle et la résistance mécanique.

Pour l'amélioration de la conduite du traitement et de la qualité du bois rétifé, il est possible de réduire la température de traitement tout en augmentant la durée de séjour. Le couple temps - température reste à optimiser pour chaque essence et pour chaque applications.

Le second objectif de ce travail concerne la mise au point de méthodes de mesure et de prévision des propriétés d'usage du matériau.

En ce qui concerne la stabilité dimensionnelle, nous avons montré la validité d'une méthode mettant en œuvre la calorimétrie différentielle pour la mesure du point de saturation des fibres. Le point de saturation des fibres, couplé à la densité anhydre, permet une évaluation correcte du gonflement total du bois rétifé.

L'analyse chimique montre que la stabilisation du bois n'est pas seulement due à la destruction des sites d'adsorption d'eau, concomitante avec la dégradation thermique des hémicelluloses. Cette dernière explique seulement 1/3 de la stabilisation. Il est suggéré que les transformations physico-chimiques de la lignine, et des autres constituants de la paroi cellulaire (complexe lignine-polysaccharides) ont un rôle essentiel dans la stabilisation du matériau.

L'un des principaux frein au développement de la rétifcation est la baisse de résistance mécanique et la fragilisation du matériau. Trouver un moyen pour évaluer la résistance mécanique du bois rétifé de manière non destructive s'avère donc crucial. Dans ce travail, nous nous sommes intéressé à la possibilité de contrôler l'effet du traitement sur les propriétés mécaniques du bois, par la mesure des propriétés élastiques.

La constante élastique du bois la plus simple à mesurer est le module de Young longitudinal. Or, l'étude présentée ici montre que la variation relative du module de Young (ou du module de Young spécifique) dans la direction longitudinale ne permet pas d'évaluer la résistance mécanique du bois traité. En effet, pour le hêtre, nous avons mesuré une augmentation du module de Young longitudinal spécifique qui ne dépend pas des paramètres de traitement. Par contre, les échantillons de peuplier ont affiché une diminution du module de Young longitudinal lorsque la durée de traitement augmente.

Nous avons supposé que ces variations de l'élasticité longitudinale étaient liées à des modifications de la structure de la paroi cellulaire. Une modification significative de l'angle des microfibrilles par la rétifcation n'a pas été observée par DRX. Toutefois, à partir des résultats obtenus, un mécanisme a été proposé pour expliquer ces variations d'élasticité

longitudinale. Nous suggérons que les phénomènes de ramollissement de la matrice (lignines et hémicelluloses) y prennent une part importante. La relaxation des contraintes de la cellulose cristalline qui en résulterait s'accompagnerait d'un changement des paramètres de maille. Cela se répercuterait sur l'élasticité longitudinale de la paroi cellulaire par l'intermédiaire de la loi des mélanges.

La mesure du rapport du module de Young tangentiel sur le module de Young longitudinal apparaît prometteuse pour évaluer les modifications des propriétés mécaniques du bois. En effet, sur des échantillons de peuplier, il est observé que ce rapport ne change pas au cours du séchage, mais diminue lors du traitement et avec l'augmentation de la durée de traitement.

Il ressort de ce travail que les modifications de la matrice de la paroi cellulaire (lignines + hémicelluloses) jouent un rôle primordial au cours de la réтификаtion. La dégradation thermique des hémicelluloses n'est pas le seul phénomène en jeu. Les modifications des lignines (condensations, réticulations et relaxation des contraintes) jouent certainement un rôle très important en ce qui concerne l'amélioration des propriétés d'usage du bois rétififié.

Perspectives

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Une meilleure compréhension des mécanismes de transformations du bois est nécessaire, à la fois pour améliorer les conditions de traitement et pour mettre au point des moyens de contrôle pertinents du bois rétifé.

Par exemple, une observation détaillée du bois rétifé en microscopie à force atomique permettrait d'évaluer les modifications de l'élasticité sur les différentes parois cellulaires, ainsi que de mettre en évidence d'éventuelles modifications morphologiques de l'ultrastructure du bois. De telles modifications étant probablement responsables de la diminution de résistance mécanique.

Au niveau des propriétés mécaniques, un protocole permettant de valider l'hypothèse proposée pour expliquer les modifications d'élasticité longitudinale du bois peut être réalisé. Cela serait possible, par exemple, en travaillant sur du bois de compression ou de tension prélevé rigoureusement ; et en couplant la méthodologie DRX que nous avons mise en œuvre avec des mesures mécaniques sur des échantillons de petites dimensions.

En perspective au niveau des applications, il serait utile de développer des tests de durabilité accélérés, basés sur des attaques enzymatiques. Pour les propriétés mécaniques, il serait judicieux d'examiner d'autres grandeurs (module de cisaillement, propriétés viscoélastiques) et leur évolution avec les paramètres de traitement. Cela permettrait de mettre au point un test de contrôle plus précis.

Bibliographie

A

ADEME 2002 Caractérisation environnementale des effluents du procédé de réтификаtion. *Rapport à l'ADEME*.

AFNOR Bois 1961 Vocabulaire. Norme n°NF B 50-002.

AFNOR Méthodes d'essai des produits de préservation des bois 1986 Détermination du seuil d'efficacité contre les champignons basidiomycètes lignivores cultivés sur milieu gélosé. Norme n° NF B 41-552 ou NF EN 113.

AFNOR Bois 1987a Essai de flexion statique : détermination de la résistance à la flexion statique de petites éprouvettes sans défaut. Norme n°NF B 51-008.

AFNOR Méthodes d'essais de la durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois. 1994a Durabilité naturelle du bois massif. Partie 1 : Guide des principes d'essai et de classification de la durabilité naturelle du bois. Norme n°NF B 50-103-1 ou NF EN 350-1.

AFNOR Méthodes d'essais de la durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois. 1994b Durabilité naturelle du bois massif. Partie 2 : Guide de la durabilité naturelle du bois et de l'imprégnabilité d'essences choisies pour leur importance en Europe. Norme n°NF B 50-103-2 ou NF EN 350-2.

Alberto M.M., Mougel E., Zoulalian A. 2001 Influence des extractibles d'essences du Mozambique sur l'hydratation du ciment. *Les Cahiers Scientifiques du Bois*. 2 :1-14.

Alén R., Kuoppala E., Oesch P. 1996 Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36:137-148.

Antal M.J. 1983 Biomass pyrolysis : a review of the litterature- Part 1 : carbohydrate pyrolysis. *Advances in solar energy*. 30:61-111.

Armines 1986 Procédé de fabrication d'un matériau ligno-cellulosique par traitement thermique et matériau obtenu par ce procédé. *Brevet français* n° 86 14 138.

ASTM standard method 1998a Standard test method for ethanol toluene solubility of wood. Norme n°04.10. D 1107-96.

ASTM standard method 1998b Standard test method for acid insoluble lignin in wood. Norme n° 04.10. D 1106-96.

Avat F. 1993 Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*.

B

- Barber N.F., Meylan B. A. 1964 The anisotropic Shrinkage of Wood, a theoretical model. *Holzforshung*.18(5):146-156.
- Barber N.F. 1968 A theoretical model of shrinking wood. *Holzforshung*. 22(4):97-103.
- Barret P. 1973 Cinétique hétérogène, Editions Gauthier-Villars, Paris, France.
- Barnett J.R., Bonham V.A. 2004 Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biological Review*. 79:461-472.
- Barnoud F. 1980 La cellulose. Les polymères végétaux p.66-86. Editions B. Montières BORDAS, Paris, France.
- Batchelor W.J., Conn A.B., Parker I.H., 2000 Comparison of techniques to measure the fibril angle. Actes du : 53th Appita Annual Conference.
- Baysal E., Ozaki S. K., Yalinkilic M. K. 2004 Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. *Wood Science and Technology*. 38:405-415.
- Beall F.C., Eickner H. W. 1970 Thermal degradation of wood components. Rapport du USDA Forest service n° FPL130.
- Bekhta P., Niemz P. 2003 Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforshung*. 57:539-546.
- Bhuiyan T. R., Hirai N., Sobue N. 2001 Effect of intermittent heat treatment on cristallinity in wood cellulose. *Journal of wood science*. 47:336-341.
- Bianco J.L. 1998 La forêt : une chance pour la France. Rapport au Premier Ministre.
- Bodig J., Jayne B. A. 1982 Mechanics of wood and wood composites. Editions Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA.
- Böhnke I. 1993 Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Bordet P. 2004 Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total. *Rapport de formation permanente sur la diffraction des matériaux polycristallins de l'Institut des Matériaux de Nantes*.
- Bourgeois J., Janin G., Guyonnet R. 1991 La mesure de la couleur : une méthode d'étude et d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolysé. *Holzforshung*. 45(5):377-382.
- Bourque P. A. 2005 Planète Terre. *Page Internet de l'université de Laval (Canada)*. http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/intro.pt/planete_terre.html.

- Boustingorry P. 2002 Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté – amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*.
- Boutelje J. 1962a The relationship of structure to transverse anisotropy in wood with reference to shrinkage and elasticity. *Holzforshung*. 16(2):33-46.
- Boutelje J. 1962b On shrinkage and change in microscopic void volume during drying as calculated from measurements on microtome cross sections of Swedish Pine (*pinus sylvestris L.*). *Swensk papperstidning*. 6:209-215.
- Boyd J.D. 1977 Interpretation of X-ray diffractograms of wood for assessments of microfibril angles in fibre cell walls. *Wood Science and Technology*. 11:93-114.
- Brancheriau L. 2002a Expertise mécanique des sciages par analyse des vibrations dans le domaine accoustique. *Thèse de l'Université de la Méditerranée- Aix Marseille II et de l'Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille*.
- Brancheriau L., Baillères H. 2002b Natural vibration analysis of clear wooden beams: a theoretical review. *Wood Science and Technology*. 36:347-365.
- Bréchet Y. 1998 La sélection des matériaux et des procédés : méthodes rationnelles d'aide au choix. *Lettre des Sciences Chimiques*. 65(3):30-33.
- Browne F.L. 1958 Theories of the combustion of wood and its control. *Rapport du USDA Forest Service n°2136*.
- Bruyas A., Fourastier J-H. 2005a Les marchés des bois d'industrie et du bois énergie en France et à l'export. *Le bois inter-national*. 6:16-17.
- Bruyas A., Fourastier J-H. 2005b Chiffres 2003 : la forêt et les productions forestières. *Le bois inter-national*. 6:23-24.

C

- Cave I.D. 1966 Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. *Forest Product Journal*. 6(10):37-43.
- Cave I.D. 1968 The anisotropic elasticity of the plant cell wall. *Wood Science and Technology*. 2:268-278.
- Cave I.D. 1972a Swelling of a fiber reinforced composite in which the matrix is water reactive. *Wood Science and Technology*. 6:157-161.
- Cave I.D. 1972b A theory of the shrinkage of wood. *Wood Science and Technology*. 6:284-292.

Cave I.D. 1997a Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. Part 1: the condition for reflexion X-ray diffraction by material with fibre type symmetry. *Wood Science and Technology*. 31:143-152.

Cave I.D. 1997b Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. Part 2: the diffraction diagram X-ray diffraction by material with fibre type symmetry. *Wood Science and Technology*. 31:225-234.

Chanrion P., Schreiber J. 2002 Le bois traité par haute température. Editions CTBA, Paris, France.

Chavane M., Julien A., Beaudoin G.J., Flamand E. 1986 Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et l'ultraviolet. Chimie organique expérimentale p.353-391. Edition Modulo, Mont-Royal, Canada.

Chui Y.H., Smith I. 1991 The use of bending and shear moduli for predicting bending strength of wood. *Forest Product Journal*. 41(4):49-52.

D

Dalibart M., Servant L. 2004 Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur*. P 2 845 :1-24.

Degroot W.F., Pan W.P., Rahman D., Richards G.N. 1988 First chemical events in pyrolysis of wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 13:221-231.

Deresse T., Shepard R.K., Shaler S.M. 2003 Microfibril angle variation in red pine (*Pinus Resinosa Ait.*) and its relation to the strength and stiffness of early juvenile wood. *Forest Product Journal*. 53:34-40.

Deroubaix G., Mouras S., Labat G. 1996 Déchets de bois et adjuvants dans les industries de la transformation du bois : problématique et examen des solutions. *Actes du 4^{ème} colloque des sciences et industries du bois*, Nancy.

Di Blasi C. 1998 Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 47:43-64.

Duchez L. 2001 Modélisation et contribution à l'industrialisation du procédé de réтификаction du bois. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*.

E

Evans R., Ilic J. 2001 Rapid prediction of wood stiffness from microfibril angle and density. *Forest product Journal*. 51(3):53-57.

F

Faix O., Fortmann I., Bremer J., Meyer D. 1991 Thermal degradation product of wood- Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharides derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 49:213-219.

Färber J., Lichtenegger H.C., Reiterer A., Stanzl-Tschegg S., Fratz P. 2001 Cellulose microfibril angle in a spruce branch and mechanical implications. *Journal of Material Science*. 36:5087-5092.

Fengel D., Wegener G. 1983 Wood chemistry, Ultrastructure, Reactions. Editions Walter de Gruyter, Berlin.

Finish Thermowood® Association 2003 Thermowood® handbook. *Rapport de l'association finlandaise du Thermowood®*.

Fujita M., Harada H. 1991 Ultrastructure and formation of wood cell wall. Wood and Cellulosic Chemistry p.3-57. Editions Marcel Dekker INC., New York et Basel.

G

Govin A. 2004 Aspects physico-chimiques de l'interaction bois –ciment : Modification de l'hydratation du ciment par le bois. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monet de Saint-Étienne.

Green III F., Highley T. L. 1997 Mechanism of Brown rot decay: paradigms or paradox. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 39(2-3):113-124.

Grenier D., Baillères H., Méot J-M, Langbour P., Lanvin J-D. 2003 A study of water loss and oil absorption during oleothermic treatment of wood. Actes du 1st European Conference on Wood Modification. p.23-32.

Gril J. 1988 Une modélisation du comportement hygro-rhéologique du bois à partir de sa microstructure. Thèse de l'Université Paris 6.

Guilhot B. 2001 Décomposition des solides Cours de DEA en génie des procédés de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

Guitard D. 1987 Mécanique du matériau bois et composites. Editions Cépaduès-Editions, Toulouse.

H

Hearmon R.F.S. 1958 The influence of shear and rotatory inertia on the free flexural vibration of wooden beams. *British Journal of Applied Physics*. 9:381-388.

Hearmon R.S.F. 1966 Theory of the vibration testing of wood. *Forest Product Journal*. 16(8):29-40.

Hillis W.E. 1984 High temperature and chemical effects on wood stability-Part 1: General considerations. *Wood Science and technology*. 18:281-293.

Hon D. N-S., Shiraishi N. 1991 Wood and Cellulosic Chemistry. Editions Marcel Dekker INC., New York et Basel.

Hori R., Müller M., Watanabe U., Lichtenegger H.C., Fratzl P., Sugiyama J. 2002 The importance of seasonal differences in the cellulose microfibril angle in softwood in determining acoustic properties. *Journal of Material Science*. 37:4279-4284.

Hoyle R.J. 1968 Background to stress grading machine. *Forest Product Journal*. 18(4):87-97.

Huang C.L., Lindström H., Nakada R., Ralston J. 2003 Cell wall structure and wood properties determined by acoustics – a selective review. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 61:321-335.

I

IFN 1999 Inventaire Forestier National : les indicateurs de gestion durable des forêts françaises. *Rapport au Ministère de l'Agriculture et de la Pêche - Direction de l'Espace Rural et de la Forêt*.

J

Jang H.F., 1998 Measurement of fibril angle in wood fibres with polarization confocal microscopy. *Journal of Pulp and Paper Science*. 24(7):224-230.

Jayne B.A. 1959 Indices of quality: vibrational properties of wood. *Forest Product Journal*. 9(11):413-416.

Joseleau J. P. 2000 Acquisition de connaissances fondamentales sur les mécanismes de transformation des parois cellulaires du bois lors du traitements thermique de réification. *Rapport à la région Rhône-Alpes, programme émergence*.

K

Kabeya H. 1993 Effect of grinding on bound water in cellulosic materials. *Mokuzai Gakkaishi*. 39(11):1291-1297.

Kamdem D. P., Pizzi A., Jermannaud A. 2002 Durability of heat treated wood. *Holz also Roh- und Werkstoff*. 60:1-6.

Kojima Y., Yamamoto H. 2004 Properties of cell wall constituents in relation to the longitudinal elasticity of wood. Part 2: origin of the moisture dependency of the longitudinal elasticity of wood. *Wood Science and Technology*. 37:427-434.

Kollman F. F. P., Côté W.A. 1984 Principle of wood science and technology – volume: 1 solid wood, 2nd edition. Editions Springer-Verlag, Berlin, Allemagne.

Kollman F. F. P., Kuenzi E. W., Stamm A. J. 1975 Principle of wood science and technology – volume: 2 wood based materials, 2nd edition. Editions Springer-Verlag, Berlin, Allemagne.

Koponen S., Toratti T., Kanerva P. 1989 Modelling longitudinal elastic and shrinkage properties of wood. *Wood Science and Technology*. 23:55-63.

Kubojima Y., Okano T., Ohta M. 1998 Vibrationnal properties of sitka spruce heat treated in nitrogen gas. *Journal of wood science*. 44:73-77.

Kubojima Y., Okano T., Ohta M. 2000 Vibrationnal properties of heat treated green wood. *Journal of Wood Science*. 46:63-67.

L

Labbé N., De Jéso B., Lartigue J.C., Daudé G., Pétraud M., Ratier M. 2002 Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field H¹ MNR. *Holzforschung*. 56:25-31.

Lemaître C., Pébère N., Festy D. 1998 Biodétérioration des matériaux. Editions EDP Sciences, Les Ulis, France.

Le Nizerhy D., Chevalier Y., Vinh T. 1981 Vibration de flexion des poutres anisotropes en matériau composite – application à la détermination des modules de Young. *Sciences et Techniques de l'Armement*. 54(2):291-324.

Long J.M., Conn A.B., Batchelor W.J., Evans R. 2000 Comparison of methods to measure fibril angle in wood fiber. *Appita Journal*. 53(3):206-209.

M

Maloney C., Paulapuro H. 1998 Hydration and swelling of pulp fibers measured with differential scanning calorimetry. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 13(1):31-36.

Marra G.G., Pellerin R.F., Galligan W.L. 1966 Nondestructive determination of wood strength and elasticity by vibration. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 24(10):460-466.

Militz H., Hill C. 2005 Wood Modification: Processes, properties and commercialisation. *Proceedings of the Second European Conference on Wood Modification, Göttingen, Allemagne*.

Montiès B. 1980 Les lignines. Les polymères végétaux p.122-155. Editions B. Montiès BORDAS, Paris, France.

Mortier F. 1995 Le CO₂ et la forêt. *Bulletin technique de l'ONF n°29*.

Mouras S., Girard P., Rousset P., Permadi P., Dirol D., Labat G. 2002 Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annales forestières scientifiques*. 59 :317-326.

N

Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama, H. 1981 Studies on Bound Water of Cellulose by differential scanning calorimetry. *Textile Research Journal*.72(9):607-613.

Nakao T., Okano T., Nishimura H. 1985 Effect of heat treatment on cellulose cristallites of wood. *Journal of polymer science*. 23:647-649.

Nelson R.A. 1977 The determination of moisture transition in cellulosic materials using differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 21:645-654.

O

Obataya E., Tanaka F., Norimoto M., Tomita B. 2000a Hygroscopicity of Heat-treated Wood I - Effects of after treatments on the hygroscopicity of heat-treated wood. *Mokuzai Gakkaishi*. 46(2):77-87.

Obataya E., Ono T., Norimoto M. 2000b Vibrational properties of wood along the grain. *Journal of Materials Science*. 35:2993-3001.

Obataya E., Sugiyama M., Tomita B., 2002a Dimensional stability of wood acetylated with acetic anhydride solution of glucose pentaacetate. *Journal of Wood Science*. 48:315-319.

Obataya E., Tomita B., 2002b Hygroscopicity of Heat-treated Wood II - Reversible reductions in the hygroscopicity of wood due to heating. *Mokuzai Gakkaishi*. 48(4):288-295. En anglais sur <http://perso.wanadoo.fr/obataya/eiichi/heat>. Annealing-like effect of dry heating.

Obataya E., Higashihara T., Tomita B. 2002c Hygroscopicity of heat treated wood III – Effect of steaming on the hygroscopicity of Wood. *Mokuzai Gakkaishi*. 48(5):348-355. En anglais sur <http://perso.wanadoo.fr/obataya/eiichi/heat>. Different effect of dry heating and steaming.

Ohmae K., Minato K., Norimoto N. 2002 The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung*. 56:98-102.

P

Paakari T., Serimaa R. 1984 A study of the structure of wood cells by X-ray diffraction. *Wood Science and Technology*. 18:79-85.

Pang S. 2002 Predicting anisotropic shrinkage of softwood Part 1 : theories. *Wood Science and Technology*. 36:75-91.

Pellerin R.F. 1964 A vibrational approach to non-destructive testing of structural lumber. *Forest Product Journal*. 15(9):93-101.

Plato 2002 La technologie Plato, une nouvelle technologie d'amélioration du bois. *Rapport de la société Plato*.

Pluvinage G. 1992 La rupture du bois et de ses composites. Editions Cepadues-Editions, Toulouse, France.

Pouwels A.D., Tom A., Eijkel G.B., Boon J.J. 1987 Characterisation of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.11:417-436.

R

Reiterer A., Jakob H.F., Stantzl-Tschegg S.E., Fratzl P. 1998 Spiral angle of elementary cellulose fibrils in cell walls of *Picea Abies* determined by small angle X-ray scattering. *Wood Science and Technology*. 32:335-345.

Reiterer A., Lichtenegger H., Tschegg S., Fratz P. 1999 Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls. *Philosophical Magazine A*. 79(9):2173-2184.

Repellin V. 2002 Le contrôle du traitement de réification du bois – Equivalence des paramètres temps et température. *Rapport de DEA en génie des procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*.

Repellin V., Guyonnet R. 2003 Evaluation of heat treated beech by non destructive testing. *Actes du : 1st European Conference on Wood Modification*. p.73-82.

Repellin V., Guyonnet R. 2005 Evaluation of heat treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*. 59 :28-34.

Roquebert M-F. 1998 Introduction à la biologie des moisissures. Biodétérioration des Matériaux. p.59-67. Editions EDP Sciences, Les Ulis, France.

S

Scallan A.M. 1974 The Structure of the Cell Wall of Wood ; a consequence of anisotropic inter microfibrillar bonding ? *Journal of Wood Science*. 6(3):266-271.

Sekigushi Y., Shafizadeh F. 1984 Effects of inorganic additives on the formation, composition and combustion of cellulose char. *Journal of Applied Polymer Science*. 29:1267-1286.

Serimaa R., Blomberg M., Perkkiö S., Etelaniemi V., Paakari T. 1986 The cell wall structure of Juniper and some foliage trees by X-ray diffraction. *Rapport de l'Université de Helsinki, Finlande, Report Series in Physics*.

Shafizadeh F. 1975 Industrial pyrolysis of cellulosic materials. *Applied Polymer Symposium*. 28:153-174.

Shafizadeh F. 1984 The chemistry of pyrolysis and combustion. The chemistry of solid wood. p.489-507. Edition American Chemical Society, Washington DC, USA.

- Shimizu K., Teratani F., Miyazaki K. 1971a Effect of thermal treatment on wood hemicelluloses IV : mechanism in early stage of xylan pyrolysis. *Journal of Japanese Wood Research Society*. 17(4):154-159.
- Shimizu K., Teratani F., Miyazaki K. 1971b Effect of thermal treatment on wood hemicelluloses V : pyrolysis gas chromatography and chemical changes of xylan. *Journal of Japanese Wood Research Society*. 17(10):456-463.
- Simpson L.A., Barton A.F.M. 1991 Determination of the fibre saturation point in whole wood using DSC. *Wood Science and technology*. 25:301-308.
- Singleton V.L., Rossi J.A. 1965 Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent. *American Journal of Enology and Viticulture*. 16:144-158.
- Sjöström E. 1993 Wood chemistry : fundamentals and applications, 2nd edition. Editions Academic press, San Diego, USA.
- Skaar C. 1988 Wood Water Relations Editions Springer Verlag, Berlin, Allemagne.
- Sobue N., Hirai N., Asano I. 1971 Studies on structure of wood by X-ray II. Estimation of the orientations of micells in cell wall. *Journal of Japanese Wood Research Society*. 17(2):44-55.
- Sundqvist B., Morén T. 2002 The influence of wood polymer and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 60:375-376.

T

- Timar M. C., Maher K., Irle M., Mihai M. D. 2004 Thermal forming of chemically modified wood to make high-performance plastic-like wood composites. *Holzforschung*. 58:519-528.
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998 Characterization of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 63(2):149-153.
- Trennard Y. 1980 Comparison and interpretation of mercury porosimeter curves obtained on some wood species. *Holzforschung*. 34:139-146.

V

- Van Acker J., Hill C. 2003 Proceedings of the first European conference on wood modification. Ghent, Belgique.
- Van Acker J., Steven M., Carey J., Sierra-Alvarez R., Militz H., Le Bayon I., Kleist G.; Peek R.D. 2003 Biological durability of wood in relation to end-use. Part 1: Toward a European standard for laboratory testing of the biological durability of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 61:35-45.

Vincent J.V.F. 1999 From cellulose to cell. *Journal of Experimental Biology*. 202(23):3263-3268.

W

Wang H.H., Drummond J.G., Reath S.M., Hunt K., Watson P.A. 2001 An improved fibril angle measurement method for wood fibers. *Wood Science and Technology*. 34:493-503.

Weiland J-J. 2000 Etude physico-chimique du traitement thermique du bois. Optimisation de paramètres du procédé de réтификаtion®. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monet de Saint Etienne*.

Weiland J.J., Guyonnet R. 2003 Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 61:216-220.

Winandy J.E., Morrell J.J. 1993 Relationship between incipient decay, strength, and chemical composition of Douglas-fir heartwood. *Wood and Fiber Science*. 25:278-288.

X

Xu P., Liu H. 2004 Models of microfibril elastic modulus parallel to the cell axis. *Wood Science and Technology*. 38:363-374.

Y

Yamamoto H. 1999 A model of the anisotropic swelling and shrinking process of wood. Part 1: generalization of Barber's wood fiber model. *Wood Science and Technology*. 33:311-325.

Yamamoto H., Sassus F., Ninomiya M., Gril J. 2001 A model of anisotropic swelling and shrinking process of wood. Part 2: a simulation of shrinking wood. *Wood Science and Technology*. 35:167-181.

Yamamoto H., Kojima Y. 2002 Properties of cell wall constituents in relation to longitudinal elasticity of wood. Part 1: formulation of the longitudinal elasticity of an isolated fiber. *Wood Science and Technology*. 36:55-74.

Yan L., Zhu Q. 1999 Direct observation of the main cell wall components of straw by AFM. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 14(2):129-139.

Yang J.L., Evans R. 2003 Prediction of MOE of eucalypt wood from microfibril angle and density. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 61:49-52.

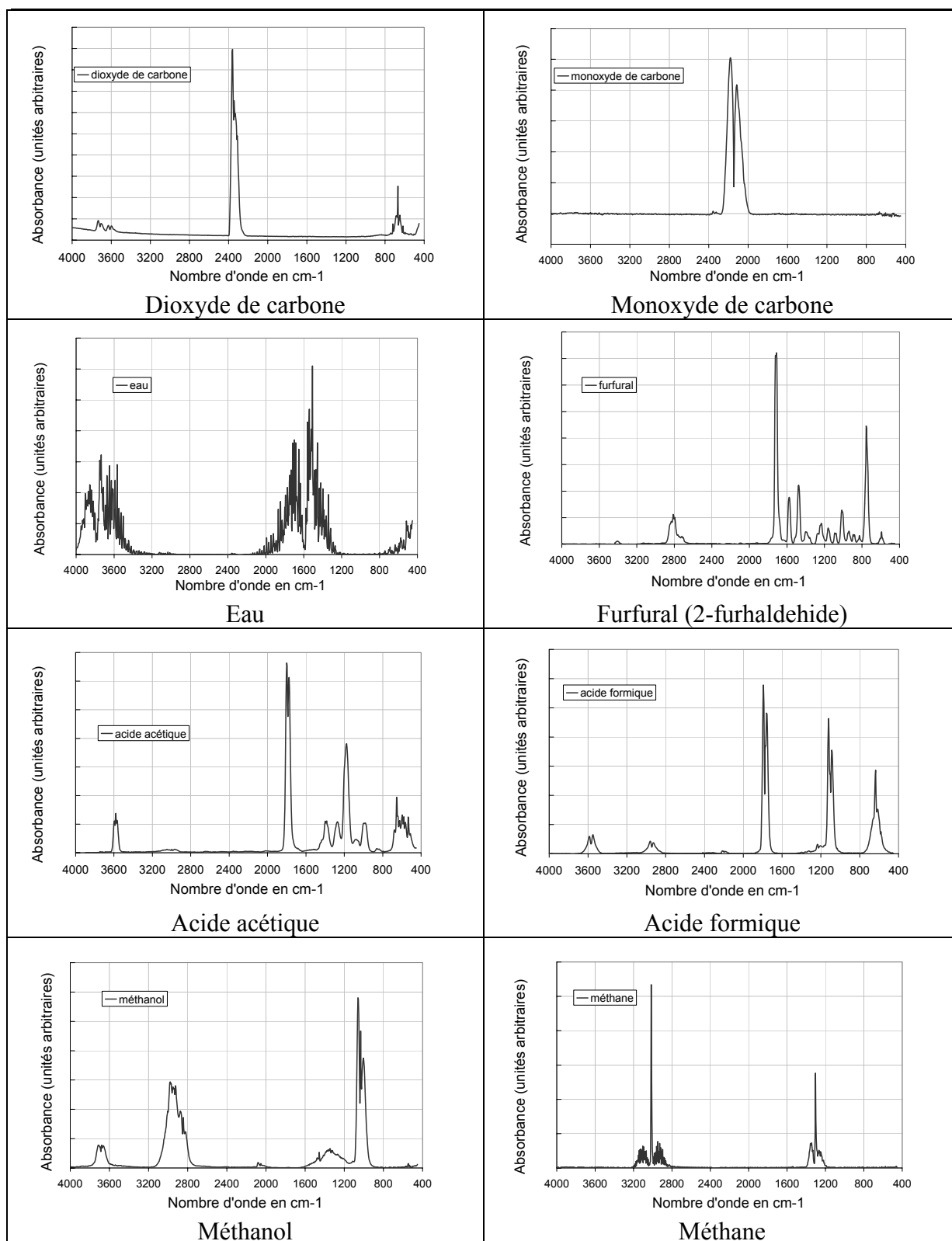
Z

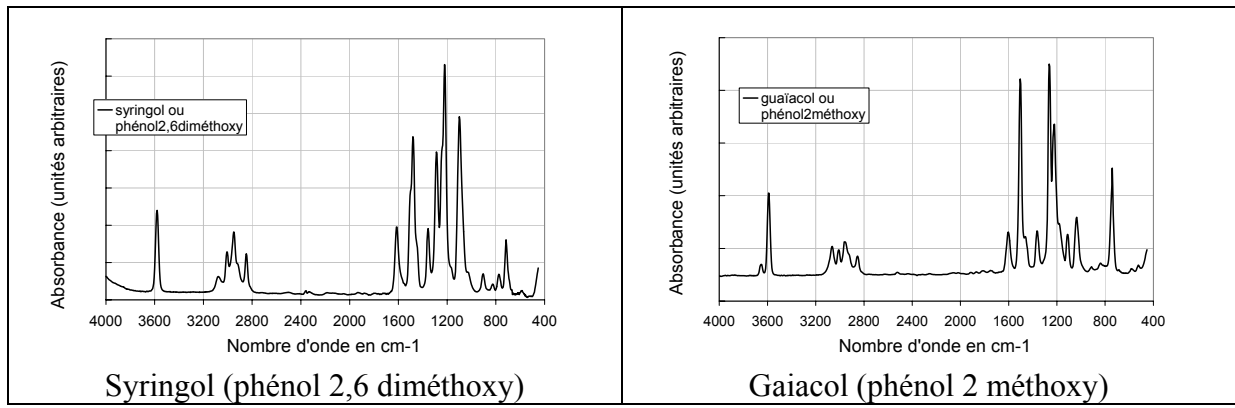
Zabel R.A., Morrell J.J. 1992 Wood microbiology – Decay and its prevention. *Editions Academic press, San Diego, USA.*

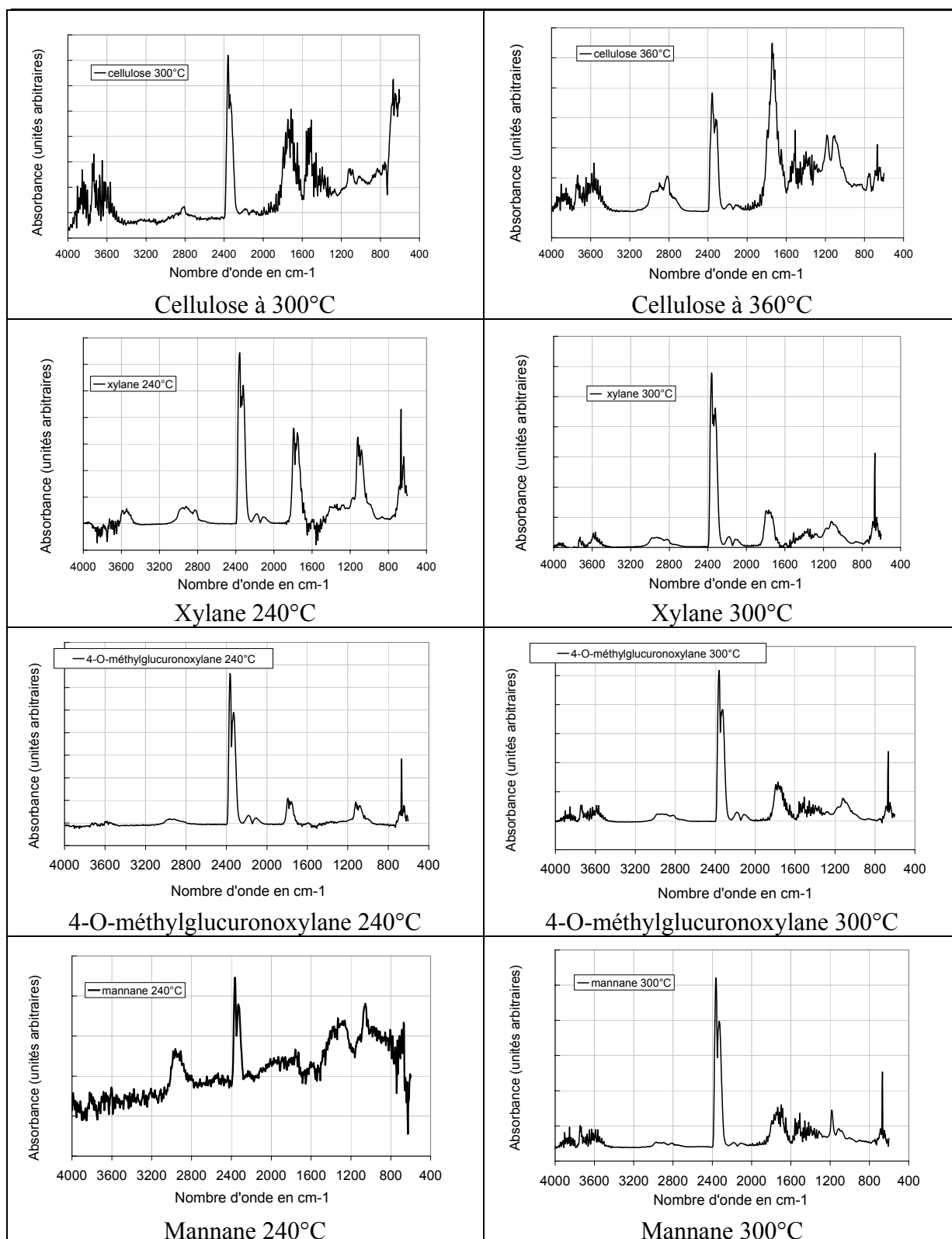
Zanetti M., Pizzi A., Simon C. 2003 De nouvelles colles à bois d'origine végétale. *Techniques de l'ingénieur.* RE11 :1-6.

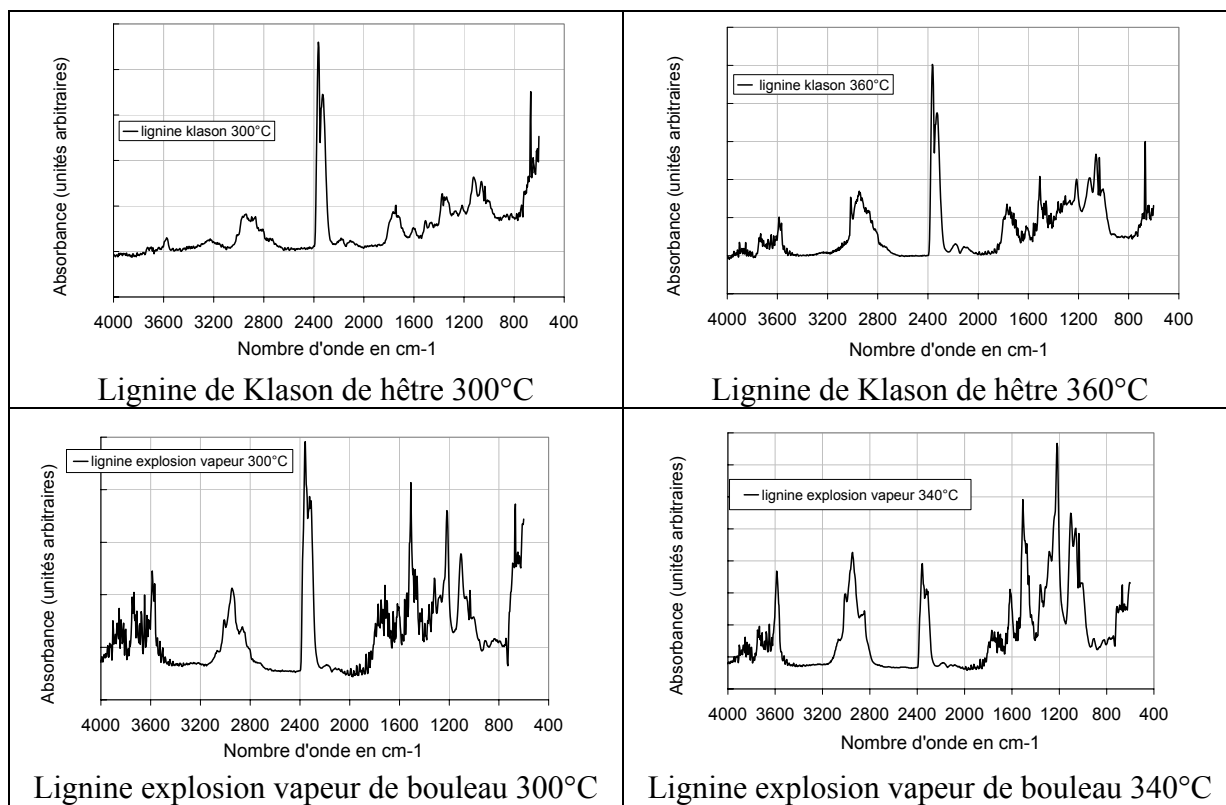
Annexe A

Annexe A-1 : Spectres de référence (gaz purs)

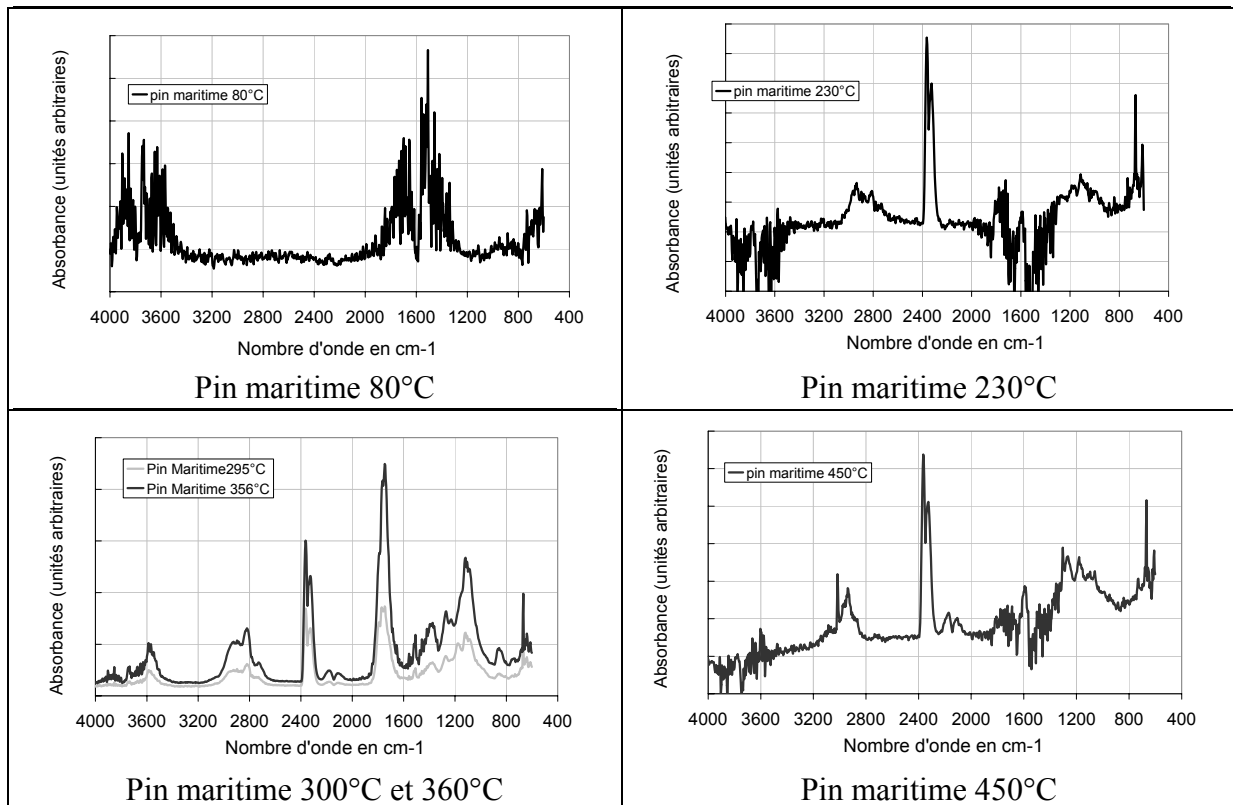




Annexe A-2 : Spectres des constituants du bois



Annexe A-3 : Spectres des gaz émis par le pin maritime à différentes températures



Annexe B

Annexe B-1 : Résultats des essais en four pilote

Les résultats suivants sont présentés en valeurs moyennes, et les écarts types entre parenthèses.

Lorsque la donnée n'est pas connue ou n'a pas été mesurée, on a le symbole : -. Nous présentons d'abord les résultats obtenus sur le hêtre, puis les résultats obtenus sur le pin maritime.

Hêtre

Données du traitement

N° traitement	Durée (min)	Température (°C)	Perte de masse (%)	Humidité d'équilibre (%)
Naturel	-	-	-	12,0 (0,3)
H-1	5	200	1,5 (0,4)	7,0 (0,8)
H-2	5	220	3,0 (0,8)	5,3 (0,5)
H-3	5	240	7,4 (2,2)	4,1 (0,7)
H-4	5	260	14,4 (2,1)	3,7 (0,3)
H-5	60	200	2,0 (0,7)	9,0 (0,5)
H-6	60	220	7,7 (1,8)	4,2 (0,5)
H-7	180	200	5,4 (1,3)	7,7 (0,9)
H-8	180	220	12,8 (1,5)	5,6 (0,3)
H-9	600	200	8,7 (0,8)	4,9 (0,5)

Couleur

N° traitement	Durée (min)	Température (°C)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
H-1	5	200	14,0 (3,3)	0,3 (0,7)	1,5 (1,2)	14,2 (3,1)
H-2	5	220	21,0 (2,5)	-0,2 (0,8)	2,3 (2,1)	21,3 (2,5)
H-3	5	240	28,9 (3,8)	0,2 (0,9)	4,6 (2,1)	29,4 (3,8)
H-4	5	260	34,3 (3,0)	1,4 (1,1)	7,4 (1,8)	34,3 (3,0)
H-5	60	200	18,1 (2,6)	0,6 (0,8)	1,1 (1,7)	18,2 (2,5)
H-6	60	220	28,7 (3,3)	0,4 (1,0)	5,0 (2,1)	29,2 (3,5)
H-7	180	200	29,1 (2,8)	0,6 (1,0)	3,9 (2,1)	29,5 (2,7)
H-8	180	220	33,0 (3,2)	1,7 (1,4)	7,6 (2,0)	34,1 (2,9)
H-9	600	200	30,5 (3,0)	-0,9 (1,2)	2,6 (1,9)	30,7 (3,0)

Propriétés physiques

N° traitement	Humidité d'équilibre (%)	Gonflement volumique (%)	MOR (Mpa)
Naturel	12,0 (0,3)	19,0 (2,0)	94,8 (15,8)
H-1	7,0 (0,8)	17,6 (1,8)	100,4 (24,9)
H-2	5,3 (0,5)	16,3 (1,3)	97,9 (21,1)
H-3	4,1 (0,7)	13,3 (2,3)	74,3 (19,3)
H-4	3,7 (0,3)	9,1 (1,4)	59,6 (21,0)
H-5	9,0 (0,5)	-	-
H-6	4,2 (0,5)	13,1 (1,6)	84,6 (18,7)
H-7	7,7 (0,9)	-	-
H-8	5,6 (0,3)	-	-
H-9	4,9 (0,5)	11,9 (1,9)	74,0 (25,6)

Test de durabilité

N° traitement	<i>Coriolus versicolor</i>		<i>Gloeophyllum Trabeum</i>		<i>Coniophora puteana</i>	
	Perte de masse	%H2O	Perte de masse	%H2O	Perte de masse	%H2O
Naturel	25,7 (5,9)	40,1 (12,5)	32,7 (5,9)	45,6 (5,7)	38,4 (4,2)	41,4 (7,9)
H-1	8,3 (5,7)	28,5 (7,3)	37,3 (10,3)	51,6 (16,9)	20,0 (4,4)	42,8 (15,3)
H-2	14,5 (4,8)	27,0 (2,1)	27,8 (6,6)	38,1 (8,8)	19,2 (8,9)	30,9 (5,0)
H-3	9,0 (5,7)	22,3 (9,5)	9,3 (6,0)	27,4 (6,1)	1,6 (1,6)	34,2 (8,1)
H-4	5,6 (3,8)	23,3 (8,4)	1,0 (1,0)	33,7 (2,9)	0,5 (2,6)	37,5 (16,1)
H-5	15,2 (7,6)	35,7 (10,6)	29,5 (6,9)	50,9 (7,7)	18,1 (4,6)	37,2 (3,7)
H-6	8,2 (3,7)	28,5 (12,5)	5,3 (6,9)	34,2 (9,4)	0,7 (1,1)	33,7 (8,3)
H-7	9,5 (2,8)	25,4 (10,9)	5,4 (2,5)	23,5 (6,3)	11,8 (4,2)	25,9 (3,9)
H-8	2,9 (1,4)	27,3 (9,5)	1,3 (3,1)	34,9 (5,5)	0,1 (0,9)	29,7 (14,3)
H-9	3,9 (2,8)	25,4 (4,9)	1,3 (1,1)	23,1 (2,2)	2,4 (1,9)	26,9 (8,2)

Classe de durabilité du hêtre rétifé

N° traitement	Durée (min)	Température (°C)	Classe de durabilité
Naturel	-	-	Non durable
H-1	5	200	Non durable
H-2	5	220	Faiblement durable
H-3	5	240	Durable
H-4	5	260	Durable
H-5	60	200	Faiblement durable
H-6	60	220	Durable
H-7	180	200	Moyennement durable
H-8	180	220	Très durable
H-9	600	200	Très durable

Pin Maritime

Données du traitement

N° traitement	Durée (min)	Température (°C)	Perte de masse (%)
PM-1	5	200	1,3 (0,9)
PM-2	5	220	3,9 (2,5)
PM-3	5	240	6,7 (2,5)
PM-4	5	260	11,0 (2,0)
PM-5	5	280	16,0 (2,2)
PM-6	60	200	2,3 (0,7)
PM-7	60	220	5,1 (0,9)
PM-8	60	240	9,2 (1,2)
PM-9	180	200	3,4 (0,9)
PM-10	180	220	7,4 (2,0)
PM-11	600	200	6,7 (1,3)
PM-12	600	220	9,5 (1,1)

Test de durabilité naturelle

N° traitement	<i>Poria placenta</i>		<i>Gloeophyllum Trabeum</i>		<i>Coniophora puteana</i>	
	Perte de masse	%H2O	Perte de masse	%H2O	Perte de masse	%H2O
Naturel	27,9 (2,4)	57,8 (4,0)	31,0 (3,9)	68,3 (17,5)	23,0 (5,3)	67,1 (17,2)
PM-1	26,5 (8,9)	62,3 (9,6)	25,4 (11,6)	64,4 (18,3)	20,8 (6,3)	54,6 (3,5)
PM-2	16,5 (4,7)	48,4 (8,0)	10,8 (6,4)	41,8 (10,8)	14,8 (1,4)	37,2 (4,3)
PM-3	8,1 (3,2)	30,8 (5,8)	1,1 (0,6)	25,2 (8,3)	6,5 (1,6)	23,8 (2,0)
PM-4	1,9 (0,6)	40,2 (14,2)	0,7 (1,1)	39,2 (16,8)	1,2 (0,8)	29,7 (13,5)
PM-5	0,3 (0,4)	31,8 (13,6)	-0,2 (0,3)	77,8 (17,4)	-1,3 (0,5)	92,7 (11,1)
PM-6	21,7 (5,1)	54,5 (11,8)	16,8 (8,8)	62,3 (21,7)	14,6 (4,0)	44,1 (8,1)
PM-7	16,7 (4,1)	46,5 (18,6)	10,6 (5,2)	47,7 (20,9)	11,2 (1,9)	31,8 (2,9)
PM-8	2,5 (1,8)	73,1 (21,0)	0,2 (0,2)	63,8 (14,0)	1,2 (1,1)	43,1 (27,7)
PM-9	16,5 (5,6)	56,0 (17,8)	11,4 (6,0)	83,6 (39,3)	13,7 (1,9)	39,7 (3,8)
PM-10	7,2 (1,9)	28,9 (6,8)	1,9 (0,6)	54,3 (19,4)	6,2 (2,1)	23,4 (2,6)
PM-11	9,9 (3,6)	47,2 (14,1)	2,0 (1,4)	63,1 (19,5)	2,2 (2,3)	54,4 (30,1)
PM-12	1,4 (0,8)	50,5 (15,9)	-0,03 (0,2)	82,6 (12,4)	0,0 (0,1)	62,7 (20,3)

Classe de durabilité du pin maritime rétifé

N° traitement	Durée (min)	Température (°C)	Classe de durabilité
Naturel	-	-	Non durable
PM-1	5	200	Faiblement durable
PM-2	5	220	Faiblement durable
PM-3	5	240	Durable
PM-4	5	260	Très durable
PM-5	5	280	Très durable
PM-6	60	200	Faiblement durable
PM-7	60	220	Faiblement durable
PM-8	60	240	Très durable
PM-9	180	200	Faiblement durable
PM-10	180	220	Durable
PM-11	600	200	Durable
PM-12	600	220	Durable

Annexe B-2 : Test de comparaison de deux moyennes

Le test permet de comparer les valeurs moyennes de deux populations normales. Il consiste à infirmer l'hypothèse selon laquelle les moyennes des deux populations sont égales.

	Moyenne	Ecart type	Nombre d'échantillon
Population 1	m_1	σ_1	n_1
Population 2	m_2	σ_2	n_2

On calcule la quantité :

$$\sigma = \frac{n_1\sigma_1^2 + n_2\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

et :

$$t = \frac{m_1 - m_2}{\sigma \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

si les deux moyennes sont égales, alors t doit suivre une loi de Student à n_1+n_2-2 degrés de liberté.

La table de Student-Fisher à n_1+n_2-2 degrés de liberté donne t_0 , la valeur d'une variable qui suit la loi de Student à n_1+n_2-2 degrés de liberté pour une probabilité donnée $P = (100-\alpha)/100$. Par exemple $P = 0,98$ signifie que t a 98% de chances d'être inférieur à t_0 .

Donc :

- Si t est supérieur à t_0 , on peut infirmer l'hypothèse d'égalité des moyennes, au risque 2%, et les moyennes ne sont pas égales.
- Si t est inférieur à t_0 , on ne peut pas conclure.

Annexe C

Annexe C-1: Principe théorique de la mesure de l'angle des microfibrilles par DRX

Techniques de mesure de l'angle des microfibrilles

Batchelor et al. (Batchelor 2000), Barnett et Bonham (Barnett 2003) ont présenté une étude bibliographique et comparative des différentes techniques de mesure de l'angle des microfibrilles. Parmi toutes les techniques, on peut noter :

- l'observation directe en microscopie par des techniques de coloration à l'iode,
- l'observation d'angles formés par les ponctuations ou des fissures naturelles ou créées qui suivent l'orientation de la cellulose,
- l'utilisation de la lumière polarisée,
- la fluorescence,
- la diffraction des rayons X (DRX)
- la diffusion des rayons X aux petits angles.

Les méthodes les plus directes font appel à la microscopie optique sur une seule cellule (coloration à l'iode de l'angle), ce qui les rend délicates et fastidieuses. Elles nécessitent de plus une correction car l'angle est projeté en 2D alors qu'il est à mesurer en 3D (Sobue 1971). Toutefois, elles sont en constante amélioration. Par exemple, Wang et al. (Wang 2001) ont développé une méthode très simple de marquage par des solutions de sels métalliques (type sulfate de cuivre) utilisant les ultrasons.

La lumière polarisée permet une évaluation de l'angle des microfibrilles grâce à la biréfringence de la cellulose. Cette technique est basée sur l'extinction de la lumière polarisée transmise. L'angle des microfibrilles est donné par l'angle entre l'axe de la fibre au maximum d'extinction et l'axe de lumière polarisée (axe de la fibre au début de l'expérience). Toutefois, la mesure doit s'effectuer sur une seule paroi cellulaire, ce qui rend à nouveau la préparation de l'échantillon délicate.

Les techniques de fluorescence font appel à des colorants difluorescents (Jang 1998) qui s'orientent parallèlement aux fibres lors de l'imprégnation. Par irradiation avec une lumière polarisée, le maximum d'intensité de fluorescence se présente lorsque les fibres sont alignées avec la direction de la lumière polarisée.

Ces deux techniques s'effectuent sur une fibre isolée ou simplement sur une seule paroi cellulaire, ce qui rend la préparation d'échantillons difficile. L'emploi de la microscopie confocale a permis à certains auteurs de faire des mesures sur échantillon massif nécessitant moins de préparation. Cependant, la mesure reste localisée, même si l'emploi d'un échantillon massif est rendu possible.

La méthode de détermination de l'angle moyen des microfibrilles par DRX présente l'avantage d'être plus rapide, plus précise, et de permettre directement une mesure moyenne, car elle est effectuée sur un grand nombre de fibres à la fois. L'analyse des mesures reste délicate néanmoins. Long et al. (Long 2000) ont trouvé un bon accord entre la mesure des microfibrilles par DRX et par microscopie confocale.

La méthode par diffusion des rayons x aux petits angles (Reiterer 1998 ; Reiterer 1999) présente les mêmes avantages que la DRX. Elle est basée sur la différence de contraste de densité d'électrons entre deux phases et non sur la cristallinité de la matière. Les deux phases sont, d'une part les fibrilles de cellulose, et d'autre part la matrice (lignines et hémicelluloses). De même qu'en DRX, l'analyse des résultats est délicate.

Méthodologie DRX de mesure de l'angle moyen des microfibrilles

Introduction

Les méthodes de mesure de l'angle des microfibrilles par DRX font appel à la mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Nous allons dans un premier temps présenter brièvement la cristallographie de la cellulose et ce que nous appellerons l'angle de diffraction. Pour mettre en relation d'une part l'angle des microfibrilles, et d'autre part l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, nous expliciterons analytiquement les conditions de réflexion pour un matériau de type "paroi cellulaire à orientation de microfibrille unique". Ensuite, nous généraliserons cette expression pour des parois cellulaires ayant une distribution d'angle de microfibrille. Nous résumerons ensuite dans

quelles conditions expérimentales les résultats obtenus peuvent rendre compte de l'orientation moyenne des microfibrilles.

L'angle de diffraction

Dans le bois, la plupart de la cellulose (80 à 85%) est située dans la couche S2 de la paroi secondaire. Les autres couches contiennent la cellulose restante (15 à 20%). Cette cellulose native est partiellement cristallisée, avec un indice de cristallinité proche de 79% pour le pin maritime (Weiland 2000). La partie cristalline est organisée en cristallites allongées appelées microfibrilles. Le diamètre d'une microfibrille est de l'ordre de 2,5 nm. On considère que ces microfibrilles sont dans des plans strictement parallèles à la paroi cellulaire. La cellulose cristallise dans le système monoclinique et l'axe des microfibrilles coïncide avec l'axe cristallographique b (Figure 101).

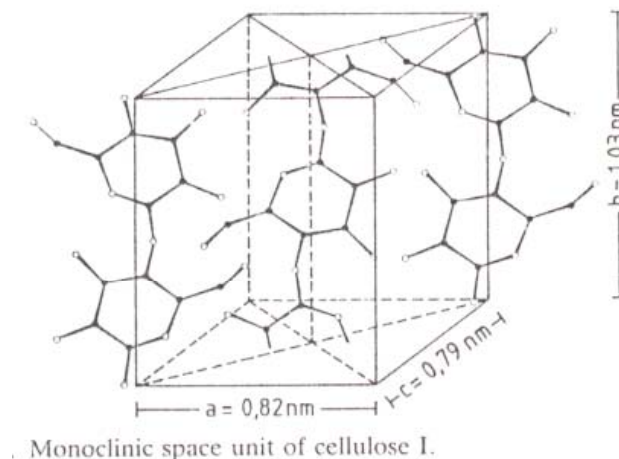


Figure 101. Schéma du cristal de cellulose I.

Le cristal est 100 fois plus grand en coupe que la longueur d'onde du rayon incident. Donc lors de l'irradiation d'un échantillon par rayons X, la loi de Bragg va s'appliquer. Les rayons X incidents de longueur d'onde λ seront réfléchis avec un angle θ_{Bragg} qui vérifiera la relation :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [1]$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire (distance entre les plans diffractant de la famille (hkl)). On considèrera ici que la microfibrille est constituée essentiellement par un seul cristal de cellulose, et que toutes les microfibrilles sont identiques sur le plan cristallographique. Les

microfibrilles sont prises dans une matrice amorphe constituée par les lignines et les hémicelluloses.

De manière expérimentale, le pic d'intensité diffractée le plus fort obtenu par irradiation d'un échantillon de bois massif provient des plans (002), à l'angle de Bragg $\theta=11,3^\circ$ pour les radiations CuK_α . Par exemple, le diffractogramme de la Figure 102 a été obtenu sur un parallélépipède de hêtre naturel massif taillé dans le plan tangentiel (LT).

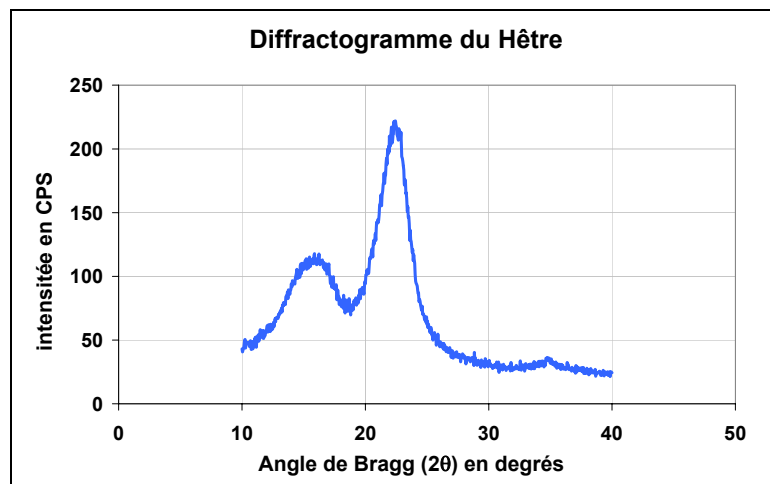


Figure 102. Diffractogramme d'un échantillon de bois de hêtre taillé dans le plan LT.

Pour obtenir l'arc de diffraction, on s'intéresse uniquement à l'intensité diffractée par un type de plan. Comme le 002 est le plus intense, on choisit celui-ci. Lorsqu'un échantillon polycristallin est irradié par des rayons X, les plans 002 vont produire un cône de diffraction, en réflexion et en transmission (Figure 103).

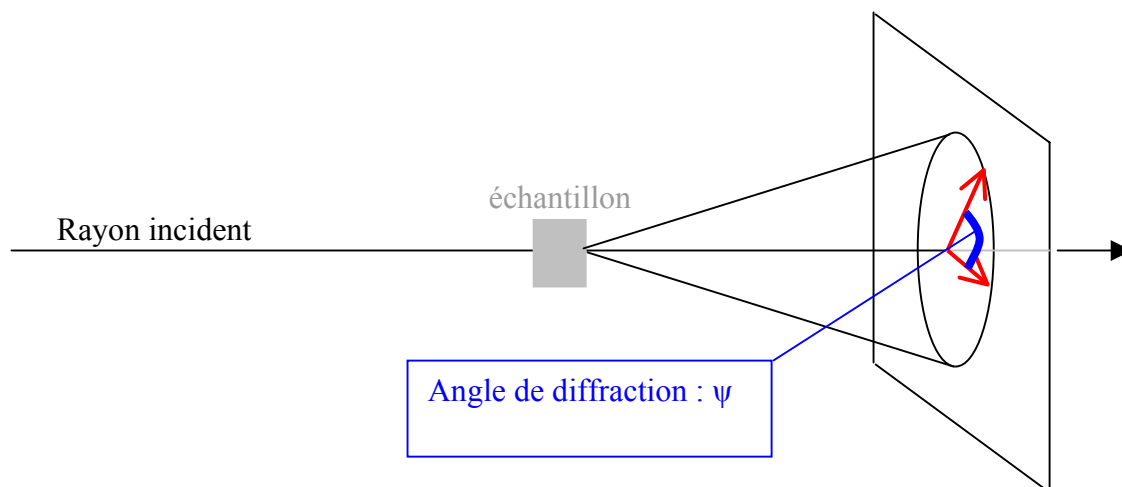


Figure 103. Schéma de présentation de l'angle de diffraction ψ : angle repéré sur l'anneau de diffraction entre les deux flèches rouges.

Admettons que l'on puisse récupérer l'anneau de diffraction sur un écran. Si l'on a un échantillon massif avec orientation préférentielle, l'intensité ne sera pas constante sur l'anneau. Dans le cas limite où l'on a une seule orientation des cristallites, on récupère seulement 4 points sur cet anneau. Ce sont donc les variations de l'intensité sur l'anneau de diffraction qui vont donner des informations sur l'orientation des cristallites de cellulose (microfibrilles). Il est donc nécessaire de repérer sur l'anneau l'intensité par rapport à une position de référence de l'échantillon. C'est ce que nous appellerons ici l'angle de diffraction (ψ).

Dans la partie qui suit, nous allons préciser comment la mesure des variations de l'intensité en fonction de ψ va permettre d'obtenir une mesure de l'angle moyen des microfibrilles. Nous présenterons d'abord la configuration de l'appareillage. Ensuite, nous nous intéresserons à l'intensité diffractée par un matériau simple : de type paroi cellulaire avec un seul angle de microfibrilles. Puis, nous compléterons l'étude pour une distribution de l'angle des microfibrilles. Ce modèle est tiré des publications de Cave (Cave 1997a ; Cave 1997b).

Mesure de l'angle des microfibrilles par DRX

Configuration de l'appareillage et hypothèses de travail

La configuration ci-dessous (Figure 104) est similaire à celle mise en place dans notre propre protocole expérimental.

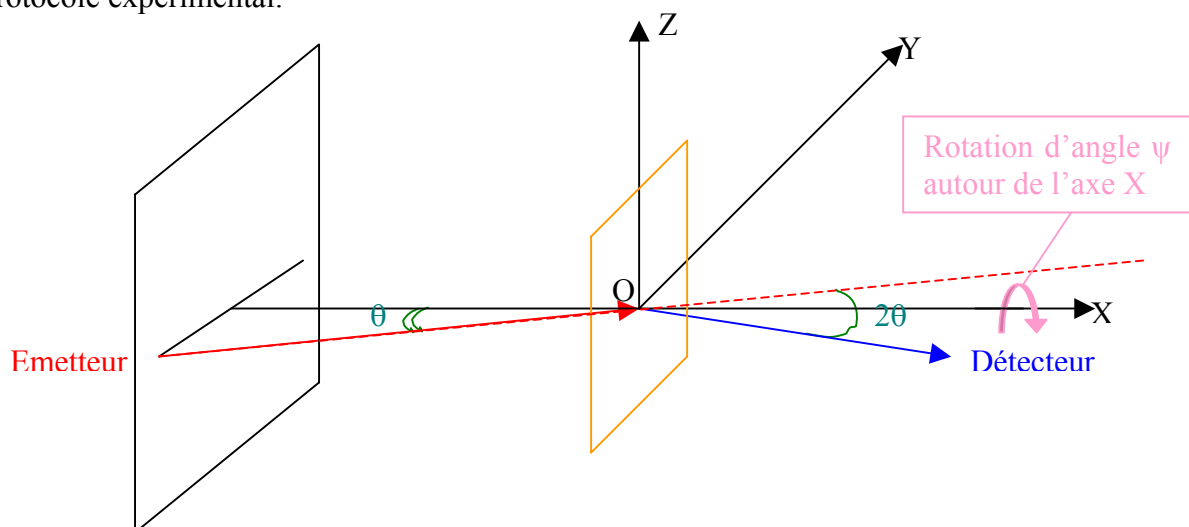


Figure 104. Configuration de l'appareillage pour la mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon.

Le repère OXYZ est lié au référentiel du laboratoire. On se place dans le cas où le rayon incident et le détecteur sont dans le plan horizontal (OXY). La valeur de l'angle du rayon incident θ avec l'axe X est fixée à l'angle de Bragg du plan sur lequel on souhaite avoir réflexion. Par exemple, on fixe θ à $11,3^\circ$ pour la famille de plans 002. Au début de la mesure, l'échantillon est placé dans une position donnée, par exemple l'axe L du bois coïncidant avec l'axe Z et le plan LT colinéaire avec le plan OYZ. Puis, on effectue une rotation de l'échantillon autour de l'axe X. L'angle de rotation (équivalent à l'angle de diffraction) est noté ψ .

L'échantillon est donc constitué par un ensemble de fibres orientées suivant Z. Les cellules du bois sont environ 100 fois plus longues dans leur direction longitudinale que dans les directions T ou R. Ces fibres peuvent donc être considérées comme ayant des formes prismatiques, allant du carré pour les cellules de printemps, au rond pour le bois de compression à parois épaisses, en passant par le polygone arrondi pour les cellules d'été. Les microfibrilles seront repérées par leur axe cristallographique **b** (Figure 105).

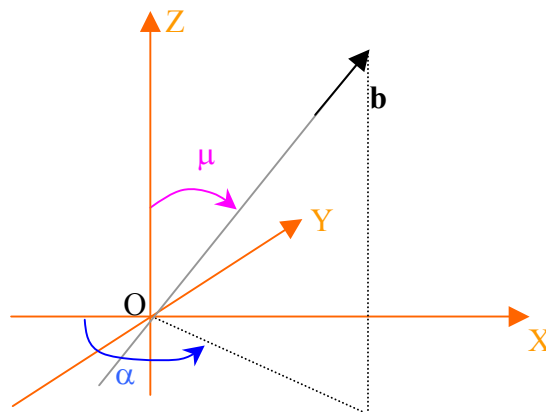


Figure 105. Présentation schématique de l'angle des microfibrilles μ et de l'angle azimutal α .

On appelle angle azimutal (α), l'angle que fait la paroi cellulaire avec l'axe OX. Comme les microfibrilles sont parallèles à la paroi cellulaire, α sera aussi l'angle entre OX et la projection de **b** sur le plan horizontal OXY. Toutefois, les microfibrilles font aussi un angle (μ) avec l'axe OZ, appelé angle des microfibrilles. μ est également l'angle entre **b** et OZ. La dernière hypothèse que nous ferons est que tous les plans cristallographiques ont une distribution uniforme autour de l'axe **b**. Cela signifie que les cristaux de cellulose prennent n'importe

quelle orientation autour de l'axe \mathbf{b} . Ainsi, le vecteur unitaire normal \mathbf{p}_{hkl} , correspondant à un plan cristallographique donné, décrira un cône autour de \mathbf{b} (Figure 106). L'angle entre \mathbf{b} et \mathbf{p}_{hkl} est noté ρ : il repère les plans cristallographiques.

Si l'on récapitule les hypothèses, on a donc :

1. la microfibrille est essentiellement un seul cristal,
2. toutes les microfibrilles sont cristallographiquement identiques,
3. tous les plans ont une distribution uniforme sur l'axe \mathbf{b} . Autour de cet axe \mathbf{b} , les cristaux de cellulose prennent n'importe quelle orientation dans la paroi cellulaire, c'est-à-dire que les axes cristallographiques a et c (perpendiculaires à b) sont distribués de façon uniforme autour de l'axe de la microfibrille,
4. la paroi cellulaire est constituée par une seule couche homogène de microfibrilles plongées dans une matrice amorphe et non cristalline,
5. les microfibrilles se trouvent strictement dans le plan de la paroi cellulaire.

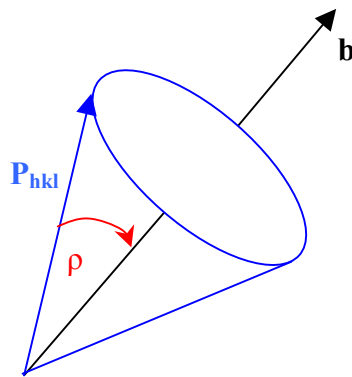


Figure 106. Présentation du cône décrit par les vecteurs des plans réticulaires \mathbf{p}_{hkl} autour de l'axe cristallographique \mathbf{b} . \mathbf{b} est également l'axe de la microfibrille. ρ est l'angle entre \mathbf{b} et \mathbf{p}_{hkl} .

Conditions de réflexion

Admettons que toutes les microfibrilles aient la même orientation. Pour qu'il y ait détection d'un rayon diffracté, il faut que le rayon incident fasse un angle de Bragg avec le plan cristallographique qui va diffracter. Cela signifie que pour avoir un spot de diffraction, \mathbf{p} doit être colinéaire avec l'axe $OY(0,1,0)$. Ainsi, pour obtenir un spot, on effectue une rotation autour de OX . Par voie de conséquence, on cherche la condition de réflexion sur ψ pour que le détecteur reçoive un signal. On exprime dans le référentiel du laboratoire (OX, OY, OZ) :

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \mu \\ \sin \alpha \sin \mu \\ \cos \mu \end{pmatrix} \text{ et } \mathbf{p} = \begin{pmatrix} 1 \\ m \\ n \end{pmatrix}$$

Par une opération de rotation d'angle ψ autour de l'axe X, les coordonnées de \mathbf{b} deviennent :

$$\begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \psi & -\sin \psi \\ 0 & \sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \mu \\ \sin \alpha \sin \mu \\ \cos \mu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \mu \\ \cos \psi \sin \alpha \sin \mu - \sin \psi \cos \mu \\ \sin \psi \sin \alpha \sin \mu + \cos \psi \cos \mu \end{pmatrix}$$

Après rotation de ψ , et pour chaque famille de plans cristallographiques, la projection de \mathbf{p}_{hkl} sur \mathbf{b} s'écrira :

$$\cos \rho = 1(\cos \alpha \sin \mu) + m(\cos \psi \sin \alpha \sin \mu - \sin \psi \cos \mu) + n(\sin \psi \sin \alpha \sin \mu + \cos \psi \cos \mu).$$

Cette relation géométrique relie n'importe quel \mathbf{p}_{hkl} du cône à \mathbf{b} . Lorsque l'on aura réflexion, cela impliquera donc une relation sur trois types d'angles : ψ , α , μ , et ρ .

ψ concerne l'orientation de l'échantillon, α et μ concernent l'orientation des microfibrilles et ρ dépend du plan cristallographique choisi.

La réflexion a lieu lorsque \mathbf{p} est aligné sur Y, c'est-à-dire lorsque \mathbf{p} s'écrit (0,1,0). On a réflexion lorsque n'importe quel \mathbf{p} du cône s'écrit : $\mathbf{p}=(0,1,0)$. On cherche alors la valeur de ψ telle que :

$$\cos \rho = \cos \psi \sin \alpha \sin \mu - \sin \psi \cos \mu \quad [2]$$

Ceci voudra dire que si on détecte un spot, il existe obligatoirement une relation entre l'angle des microfibrilles μ et la rotation effectuée (ψ). Par ailleurs, la détection d'un spot ne sera envisageable que si cette relation est possible (c'est la **condition de réflexion**). α , μ , et ρ étant donnés par la nature de l'échantillon, la condition va porter sur ψ , qui est l'angle dont on doit

tourner l'échantillon à partir de sa position de départ pour obtenir un spot de réflexion. Ceci met en relation μ et ψ .

Résolution de la condition de réflexion

La résolution est explicitée en détail par Cave (Cave 1997a). On considère :

$$f(\psi) = \cos \psi \sin \alpha \sin \mu - \sin \psi \cos \mu$$

qui est la somme de deux fonctions de même périodicité en ψ , mais d'amplitudes différentes déterminées par α et μ . On peut toujours trouver R et K tels que :

$$\begin{cases} \sin \mu \sin \alpha = R \cos K \\ \cos \mu = R \sin K \end{cases}$$

soit :

$$R = \sqrt{\sin^2 \mu \sin^2 \alpha + \cos^2 \mu} \text{ et } K = \arctan(\tan \mu \sin \alpha).$$

On peut alors écrire :

$$f(\psi) = R \cos(\psi + K)$$

La condition de réflexion devient :

$$R \cos(\psi + K) = \cos \rho \quad [3]$$

Posons encore : $\cos \eta = \frac{\cos \rho}{R}$, soit $\eta = \arccos\left(\frac{\cos \rho}{R}\right)$.

On a donc une solution seulement si :

$$\left| \frac{\cos \rho}{R} \right| \leq 1 \quad [4]$$

qui devient une condition à respecter. Par ailleurs, si cette condition est remplie et que l'on a un spot, on aura aussi :

$$\cos(\psi + K) = \cos\eta$$

ce qui donne deux solutions pour ψ :

$$\psi + \theta = \pm\eta + 2\pi n, \text{ où } n \in \text{IN}. \quad [5]$$

De plus, on aura deux autres solutions “de l'autre côté” de la microfibrille c'est-à-dire lorsque l'on ajoute $\pm\pi$ à ψ . Un plan réticulaire donné a donc 4 spots de diffraction.

Relation entre l'angle des microfibrilles et ψ suivant les plans de diffraction

◆ **Application au plan 040 :**

$\rho_{040} = 0$ degré puisque l'axe des microfibrilles coïncide avec la direction **b** du cristal de cellulose. Comme $R \geq 1$, on a réflexion seulement lorsque $R=1$, ce qui nécessite $\sin^2\alpha=1$. On ne peut donc avoir de réflexion que pour $\alpha=90^\circ$, soit pour les parois cellulaires rigoureusement perpendiculaires à l'axe X. Par suite, $\eta=0$ et $\theta = \arccot(\tan\mu) = 90 - \mu$. Ainsi, pour une réflexion du plan 040, l'intensité diffractée est due uniquement aux parois perpendiculaires à OX. Et il y a de plus identité entre l'angle des microfibrilles et l'angle de rotation autour de l'axe des X. Les quatre spots de diffraction se réduisent à deux pour ce plan.

◆ **Application au plan 002 :**

L'angle de diffraction ψ pour lequel on aura réflexion sera fonction de l'angle azimutal et de l'angle des microfibrilles. On aura donc une contribution des parois cellulaires qui ne sont pas perpendiculaires à OX. Et on n'a pas théoriquement de correspondance directe entre l'angle des microfibrilles et l'angle de rotation autour de OX.

Passage à une distribution de microfibrilles.

Idéalement, si l'on considère un matériau composite type paroi cellulaire avec une seule orientation pour toutes les microfibrilles, on obtiendra donc 4 points de diffraction. Dans la paroi cellulaire du bois, il n'y pas seulement un angle d'orientation unique des microfibrilles, mais plutôt une distribution de cet angle autour d'une valeur moyenne. On va donc chercher à établir une expression analytique de l'intensité de diffraction en fonction de l'angle de diffraction $I_{\rho}(\psi)$ pour une famille de plans diffractants donnée.

Ainsi, à l'angle ψ on aura une certaine intensité récupérée par le détecteur : $I_{(\rho,\alpha,\mu)}(\psi)d\psi$. Cette intensité résulte de la contribution d'un nombre dN de réflecteurs qui remplissent les conditions de réflexion lors de la rotation entre $\psi-d\psi$ et $\psi+d\psi$. Ainsi :

$$dE = I_{(\rho,\alpha,\mu)}(\psi)d\psi \propto dN \cdot \Delta(\rho, \alpha, \mu)$$

où $\Delta(\rho,\alpha,\mu)=1$ si la condition de réflexion est remplie et 0 sinon.

Or dN peut se décomposer de la manière suivante :

$$dN = F(\alpha) \cdot f(\mu) d\mu,$$

Où :

$f(\mu)$ représente la fréquence de distribution de l'angle des microfibrilles dans un élément de paroi cellulaire d'orientation azimutale α donnée,

$F(\alpha)$ représente l'épaisseur de la paroi cellulaire tangentielle à la paroi cellulaire. $F(\alpha)$ est continue si l'on considère que l'épaisseur moyenne de la paroi cellulaire moyenne varie continûment, et discontinue si l'on considère que la coupe de la cellule est polygonale.

Donc, l'intensité diffractée par les microfibrilles centrées autour d'une valeur μ' dans un élément de paroi cellulaire d'orientation α peut s'écrire :

$$I_{\rho,\alpha,\mu}(\psi) = I_{\rho} \frac{1}{d\psi} F(\alpha) \int_{\mu'-\Delta\mu}^{\mu'+\Delta\mu} f(\mu) d\mu \cdot \Delta(\rho, \alpha, \mu),$$

où I_p est une constante de proportionnalité déterminée par les caractéristiques de la cellulose et la taille des cristallites. Et où $\Delta\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\psi} \right)_{\rho,\alpha} d\psi$.

Pour obtenir maintenant l'expression que nous cherchons de l'intensité diffractée à l'angle ψ par un plan de diffraction donné (ρ constant), il faut sommer sur α , μ et sur les quatre solutions (relation de Cave) :

$$I_p(\psi) = I_p \sum_{s=1}^4 \sum_{\alpha=0}^{2\pi} \sum_{\mu'=-\pi/2}^{\pi/2} \frac{1}{d\psi} F(\alpha) \int_{\mu'-\Delta\mu}^{\mu'+\Delta\mu} f(\mu) d\mu \Delta(\rho, \alpha, \mu). \quad [6]$$

Cette relation permet de calculer les profils d'intensité en fonction de l'angle de diffraction pour une distribution donnée $f(\mu)$ et des formes de fibres quelconques résultant de parois cellulaires d'épaisseur $F(\alpha)$. Ainsi, pour des cellules de section circulaire, $F(\alpha) = \text{cte}$ pour $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, alors que pour des cellules carrées $F(\alpha) = \text{cte}$ en $\alpha = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$. et = 0 pour les autres valeurs de α .

◆ **Application au plan 040.**

Pour ce plan, on a seulement réflexion pour $\alpha=90^\circ$ et 270° . Soit pour $\psi = 90^\circ \pm \mu$ et $270^\circ \pm \mu$.

En appliquant les valeurs données au paragraphe précédent, on trouve :

$$I_p(\psi) = I_p [f(90 + \mu) + f(90 - \mu) + f(270 - \mu) + f(270 + \mu)].$$

Ainsi, si l'étendue de μ ne contient pas de valeurs inférieures à 0 ou supérieures à 90, l'intensité de diffraction reflète parfaitement la distribution de l'angle des microfibrilles.

◆ **Application au plan 002**

Pour ce plan, aucune orientation de paroi cellulaire n'a de réflexion interdite. Par contre, si l'on considère des cellules de coupe parfaitement carrées, les parois perpendiculaires au rayon incident ($\alpha = 90^\circ$ ou 270°), l'intensité diffractée reflète aussi l'angle des microfibrilles. Soit :

$$I_p(\psi) = I_p [f(\mu) + f(-\mu) + f(180 - \mu) + f(180 + \mu)].$$

En réalité, il y a toujours d'autres valeurs de α que 90° et 270° et il y a des contributions de diverses orientations de parois cellulaires, ce qui fait que l'intensité récupérée n'est pas identique à la distribution des microfibrilles.

En 1966 toutefois, Cave (Cave 1966) avait publié un article avançant les arguments théoriques permettant de donner une évaluation de l'angle moyen des microfibrilles grâce à l'anneau de diffraction en réflexion du plan 002. Ses hypothèses de travail sont les mêmes que précédemment avec une supposition en plus : les microfibrilles suivent une distribution normale. Cave définit la largeur d'arc de diffraction (noté T) comme l'écart angulaire donné par l'intersection des tangentes au point d'inflexion des pentes externes de la courbe d'intensité avec la ligne de base. Il montre que pour les parois perpendiculaires au rayon incident, la valeur de T est égale à la valeur moyenne de l'angle des microfibrilles plus deux fois l'écart type de leur distribution :

$$T = \mu + 2\sigma \quad [7]$$

Où σ est l'écart type de la distribution normale des microfibrilles. L'auteur argumente pour montrer que cette relation est valable pour des cellules de sections carrées et circulaires.

◆ **Pour des cellules carrées :**

La condition de réflexion est telle que pour des parois perpendiculaires au rayon incident, on a identité entre l'arc de diffraction et l'angle des microfibrilles, dans les 4 cadrans du diagramme. Pour les parois parallèles au rayon incident, la réflexion pour des microfibrilles à angle pas trop élevé ne se produit qu'à des valeurs de ψ très localisées (proches de zéro) et inférieures à celles des parois perpendiculaires. Ainsi, suffisamment loin des faibles valeurs de ψ , l'intensité diffractée reflète uniquement la distribution des microfibrilles des parois perpendiculaires au rayon incident. Donc, la mesure de la largeur de T rendra compte de la distribution moyenne des microfibrilles, car elle ne tient compte que de la partie de la courbe d'intensité qui a les angles ψ les plus élevés. Les conditions à respecter pour que cette mesure soit valable sont donc :

- que la valeur moyenne de l'angle des microfibrilles ne soit pas trop grande (inférieure à 70° si l'on se réfère aux courbes de Cave), ce qui est typiquement vrai pour des parois S2,

- que sa dispersion soit pas non plus trop importante afin que la contribution de certaines microfibrilles des parois parallèles ne s'étende pas aux parties externes de la courbe,
- que la valeur moyenne de l'angle des microfibrilles ne soit pas au voisinage de zéro, pour la même raison.

◆ **Pour des cellules circulaires :**

On a contribution des microfibrilles d'angle azimutal quelconque et il n'y a donc pas a priori identification possible entre la largeur de T et μ . Toutefois, Cave montre que dans le cas où l'angle moyen des microfibrilles est supérieur à deux fois la valeur de l'écart type (σ) de leur distribution (si $\mu \geq 2\sigma$), T et μ ont une relation linéaire très proche de celle pour les cellules carrées (éq. 8). Ceci pouvant être généralisé à toute forme de distribution de microfibrilles.

Si l'on admet encore que la distribution normale représente bien la distribution des microfibrilles, et que $\sigma = \mu/3$, alors on a :

$$\mu = 0,6T \quad [8]$$

La relation $\sigma = \mu/3$ se vérifie expérimentalement pour des angles compris entre 20° et 30°.

Enfin, Cave insiste sur le fait que des déviations dans la coupe, notamment des rotations par rapport à OY ou à OZ, vont amener des incertitudes notables.

Conclusion sur la méthode

En résumé, donc pour obtenir l'image directe de la distribution des microfibrilles, il faut mesurer l'anneau de diffraction des plans (040). Cependant, le pic de diffraction (040) est peu intense sur un échantillon taillé dans le plan (LT). On est alors contraint de se baser sur la famille de plans (002), qui sous certaines conditions permet une évaluation de μ . Notons qu'en 1971 Sobue et al. ont mesuré les angles moyens de microfibrilles à partir du plan (040), grâce à une découpe particulière et très délicate des échantillons (sur différentes essences japonaises : *Sugi*, *Champaka* et *Light red Merati*). Les mesures obtenues ont été comparées avec la méthode proposée par Cave pour la diffraction du plan (002). La valeur de μ obtenue par Sobué (μ_{040}) est reliée expérimentalement à celle de Cave (μ_{cave}) par :

$$\mu_{040} = 2,33 + 1,04 \cdot \mu_{cave} \quad [10]$$

Et d'après le graphe de Sobué, la dispersion apparaît faible. Cette relation établit donc une certaine équivalence entre la méthode de mesure sur (040), qui donne théoriquement la mesure directe de l'angle moyen des microfibrilles (Cave 1997), et la méthode de mesure où l'angle des microfibrilles est donné par l'intersection des droites donnant les points d'inflexion du pic d'intensité avec la ligne de base (Cave 1966).

Ainsi, plusieurs auteurs ont basé leur mesure de l'angle moyen des microfibrilles en développant différentes analyses de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction des plans 002. C'est le cas de Serimaa et Paakari (Paakari 1984) et Serimaa et al. (Serimaa 1986) qui font l'hypothèse que l'intensité du pic est la somme de trois paires de gaussiennes correspondant chacune aux trois couches de la paroi cellulaire S1, S2, et S3. Afin de séparer les contributions des trois couches, un code informatique leur permet d'identifier les paramètres de ces trois paires de gaussiennes à partir de la courbe expérimentale.

Toutefois, au vu des arguments théoriques ci-dessus, nous émettons des réserves quant à la validité de l'analyse des courbes d'intensité en fonction de l'angle de diffraction prônée par ces auteurs. En particulier, de manière théorique, l'intensité ne rend pas compte directement de la somme des contributions des microfibrilles des différentes couches. Ces auteurs ne tiennent pas compte du fait que des parois aux azimuts différents contribuent à l'intensité en différentes proportions. De plus, le traitement des données et la convergence vers une solution unique par leur méthode s'avèrent délicats.

Boyd (Boyd 1977) a développé un modèle géométrique de doubles triangles correspondant chacun à un type de parois (S1, S2, S3). Il argumente en particulier pour préciser que seule la partie élevée du pic correspond à S2, car, d'une part S2 possède l'angle de microfibrilles le plus faible, et d'autre part la superposition avec l'intensité diffractée par les couches S1 et S3 fausse la valeur de cette pente. La partie inférieure étant plus liée à des couches d'angles de microfibrilles élevés. De plus selon lui, l'intersection des tangentes avec les linéaires obtenues par régression sur les points d'intensités immédiatement inférieures à ceux de la tangente, donne une valeur de l'angle des microfibrilles plus juste que celle obtenue par l'intersection de la tangente avec les lignes de base.

Nous émettons sur son analyse les mêmes réserves que précédemment : cet auteur ne tient pas compte du fait que l'intensité de diffraction des plans 002 ne reflète pas uniquement la distribution des microfibrilles (contributions variables des parois à diverses orientations). Nous retenons toutefois du travail de Boyd que c'est la partie supérieure du pic d'intensité qui est liée à S2 et que l'intersection des tangentes avec la pente inférieure est une mesure plus juste de μ . En effet, selon lui, la contribution de couches S1 ou S3, ou même de parties différentes de S2, fausse la valeur de μ donnée par l'intersection avec la ligne de base. A nouveau cependant, ce point de vue nous paraît critiquable, car dans S1 et S3, les microfibrilles sont censées être orientées perpendiculairement à l'axe de la fibre. Et dans ce cas (pour des angles de microfibrilles supérieurs à 82°) la condition de réflexion pour les plans 002 ne peut être satisfaite (Cave 1966). De plus, la recherche de la pente des points d'intensités inférieures s'avère également subjective.

Annexe C-2 : L'angle des microfibrilles dans le bois

Variations de l'angle des microfibrilles dans l'arbre

En fonction des sollicitations mécaniques auxquelles va être soumis le bois de l'arbre, l'angle des microfibrilles va varier. Des angles de microfibrilles élevés vont se présenter pour les bois nécessitant une grande souplesse et devant subir de fortes déformations tout en gardant une dureté élevée. Au contraire, les angles faibles vont apparaître aux endroits nécessitant une forte rigidité et une bonne résistance en tension.

Lors des premières années de sa croissance, l'arbre produit le bois juvénile. Le bois juvénile a besoin d'être souple et déformable, ce qui correspond à la création de cellules à angle de microfibrilles élevé (environ 45°). Les fibres y sont plus courtes, les parois cellulaires plus fines, et la densité plus faible. Le bois mature (à partir de l'âge de dix ans) nécessite une résistance et une rigidité élevée pour soutenir la structure de l'arbre. On constate que l'angle des microfibrilles y est plus faible (environ 10°). Les fibres sont également plus longues, les parois plus épaisses, et la densité plus élevée. Ce phénomène est rapporté par divers auteurs (Barnett 2003 ; Deresse 2003). Par exemple, une étude réalisée sur *Pinus resinosa* Ait. (Deresse 2003) montre que l'angle des microfibrilles passe de 30° à 2 ans à $15,2^\circ$ à 20 ans en moyenne.

De plus, l'angle des microfibrilles décroît avec la hauteur à l'intérieur d'un cerne particulier.

D'autre part, le bois peut être créé sous contrainte ; on l'appelle alors bois de réaction. Les parois secondaires des cellules du bois de réaction ne contiennent pas de couche S3. Typiquement, dans la partie basse d'une branche les cellules subissent une compression (bois de compression), alors que dans la partie haute, elles subissent une tension (bois de tension ou bois opposé). Ceci donne lieu à des largeurs de cernes du bois de compression supérieures aux largeurs de cernes du bois de tension ; c'est ainsi que la coupe d'une branche présente une excentricité radiale. En ce qui concerne l'angle des microfibrilles, celui du bois de compression est supérieur à celui du bois normal, qui est supérieur à celui du bois de tension. Le bois de compression contient également un taux de lignine plus élevé qui lui donne une

meilleure résistance en compression. Dans le bois de tension, S2 est remplacée par G (couche dite gélatineuse). G est faite de cellulose hydratée et les microfibrilles y sont quasiment alignées avec l'axe de la fibre. Ceci confère au bois de tension une résistance et un module de Young élevés.

Sur une branche de *Picea abies*, Färber et al. (Färber 2001) ont étudié la relation entre l'angle des microfibrilles des cellules créées et la contrainte exercée sur le cambium (lieu de création des cellules). Pour le bois de compression, l'angle des microfibrilles est élevé, 40° près du tronc, et diminue à 20° à 5 mètres du tronc. Cette diminution a lieu quel que soit l'âge du cerne concerné. Au contraire, cette évolution varie avec l'âge du cerne pour le bois en tension. Pour le bois de tension le plus jeune, la décroissance de l'angle des microfibrilles est continue lorsqu'on s'éloigne du tronc, avec des valeurs inférieures au bois de compression. Pour le bois de tension créé plus tardivement, l'angle chute à des valeurs proches de zéro dans la zone intermédiaire de la branche. Ces variations dans l'angle des microfibrilles correspondent aux contraintes mécaniques subies par le bois de la branche. En effet, les angles de microfibrilles les plus importants sont près du tronc, là où le moment de flexion est le plus important. Cette zone doit associer une rigidité suffisante pour donner une inclinaison conférant un bon éclairage des aiguilles, et une flexibilité suffisante pour supporter des masses importantes (type paquets de neige). Les angles proches de zéro apparaissent progressivement avec l'âge sur la partie haute de la branche. Le bois étant moins résistant en compression qu'en tension, les auteurs pensent que cette rigidification du bois de tension se présente pour limiter les phénomènes de compression dans la partie basse de la branche.

Deresse et al. (Deresse 2003) se sont également intéressés aux variations de l'angle des microfibrilles dans les cernes de *Pinus resinosa Ait.* Ils ont constaté que plus la largeur des cernes est élevée, plus l'angle des microfibrilles est élevé. En effectuant une analyse statistique de leurs données, ces auteurs ont trouvé une relation empirique reliant l'angle moyen des microfibrilles (μ), son âge (supérieur à 20 ans) et la largeur des cernes :

$$\mu=10,74-2.37\ln(X1)+10.91\ln(X2)+1.72\ln(X2)*X3$$

Où :

X1 est l'âge du cerne (supérieur à 20 ans),

X2 est largeur du cerne,

et X_3 égale 1 si l'arbre a poussé naturellement et 0 s'il est cultivé.

On peut également donner quelques tendances générales sur l'angle des microfibrilles en fonction de la situation de la cellule. D'abord, on a en général une relation inverse entre μ et la longueur des trachéides. Ensuite, l'angle du bois de printemps est supérieur à l'angle du bois d'été. Et enfin, on a une relation inverse entre la largeur des cernes et l'angle. De ce fait, des vitesses de croissance élevées, ou une forte irrigation de l'arbre, conduisent à des largeurs de cerne élevées et à des angles de microfibrilles plus élevés, ce qui est souvent en contradiction avec les propriétés demandées au bois.

A l'intérieur d'une même fibre, il faut noter que l'on a une variation de l'angle en fonction de la couche de la paroi secondaire dans laquelle on se trouve. Dans S1, de même que dans S3, l'orientation est homogène et perpendiculaire à l'axe de la fibre. La transition d'angle se fait de manière abrupte entre S1 et S2. S2 représentant 80% de la cellulose, il est largement admis que c'est l'orientation dans S2 qui contribue majoritairement à la rigidité globale de la paroi cellulaire. Dans S2, on a une distribution autour d'un angle moyen. Ajoutons que l'angle moyen dans les parois radiales est inférieur à l'angle moyen dans les parois tangentielles.

Notons enfin que l'angle des microfibrilles a une influence sur la stabilité dimensionnelle du bois. Il est responsable du retrait anisotrope du bois. S'il est faible, le retrait reste transversal, mais s'il augmente, on peut avoir un retrait longitudinal. Ainsi, il peut être responsable de distorsions et de fissurations dans le bois lors du séchage. En effet, on aura un retrait différent dû à des angles différents, si l'on est en présence à la fois de bois normal et de bois de réaction.

Angle des microfibrilles et propriétés mécaniques du bois

Le rôle important de l'angle des microfibrilles sur les propriétés mécaniques du bois été étudié par de nombreux auteurs. Divers modèles théoriques ont été développés pour mettre en relation l'élasticité longitudinale et l'angle des microfibrilles. (Cave 1968 ; Koponen 1989 ; Yamamoto 2002 ; Kojima 2004 ; Xu 2004).

D'un point de vue expérimental, Evans et Ilic (Evans 2001) ont développé une méthode permettant de prévoir la rigidité longitudinale du bois d'eucalyptus à partir de l'angle moyen

des microfibrilles et de la densité. Dans une étude portant sur 104 échantillons, ces auteurs montrent que l'influence de l'angle des microfibrilles (mesuré par DRX) sur le module de Young longitudinal est prépondérante par rapport à celle de la densité. La meilleure régression linéaire obtenue entre E_L et une combinaison de la densité et de l'angle des microfibrilles était pour $(1/E_L)$ en fonction de (μ/ρ) . L'erreur associée à cette régression pour prévoir E_L est de 1 Gpa, ce qui donne une très bonne relation. Ainsi, plus l'angle des microfibrilles est faible, plus E_L est élevé.

Toujours sur de l'eucalyptus, Yang et Evans (Yang 2003), ont examiné les relations entre l'angle des microfibrilles, le module d'élasticité et le module de rupture. La relation précédente (Evans 2001) entre le module d'élasticité et le rapport (μ/ρ) est confirmée sur trois autres espèces d'eucalyptus. Le module d'élasticité n'est pas affecté par μ pour des valeurs de μ supérieures à 16° . Ces auteurs trouvent peu de lien entre μ et le module de rupture du bois. La densité semble être meilleure que l'angle des microfibrilles pour prévoir le module de rupture.

Une étude sur *Pinus Resinosa Ait.* montre de même que la résistance mécanique (MOR) est plus corrélée à la densité qu'à μ . (Deresse 2003). Et l'angle des microfibrilles joue un rôle plus important que la densité sur le module d'élasticité. Toutefois, ces auteurs ne considèrent pas l'orientation des microfibrilles comme jouant un rôle nul dans le MOR. Ils notent un effet de réduction du MOR avec l'augmentation de la largeur des cernes, et cette dernière est aussi reliée à l'angle des microfibrilles. Ainsi, les pratiques culturales qui induisent un accroissement des cernes peuvent induire par la même occasion une baisse de la rigidité et de la résistance mécanique.

Toutefois Reiterer et al (Reiterer 1999) ont étudié plus en détail les relations entre l'angle des microfibrilles et les propriétés mécaniques du bois. Ces auteurs notent une décroissance du module d'élasticité lors de l'augmentation de l'angle des microfibrilles. Leur étude montre également une diminution de la contrainte maximale à la rupture et une augmentation de l'extensibilité maximale (déformation maximale à la contrainte de rupture) avec l'augmentation de μ . Les courbes contraintes - déformations montrent de plus que pour de faibles angles de microfibrilles, on se rapproche d'un comportement élastique pur.

Hori et al. (Hori 2002) ont mené une étude en DRX microfaisceau (grâce à un rayonnement synchrotron) afin de mettre en relation les changements saisonniers de la structure cristalline

(angle des microfibrilles et largeur des cristallites) et les propriétés acoustiques (Module de Young spécifique et tangente de l'angle de perte) de diverses essences de résineux. Pour toutes les variétés de *Picea*, dont les cernes sont peu marqués, l'angle des microfibrilles du bois d'été est proche de celui du bois de printemps, alors que pour les autres essences, l'angle est plus faible pour le bois d'été, en particulier pour les essences dont les cernes sont très marqués. En général, le module de Young spécifique augmente lorsque l'angle diminue. Grâce à une étude statistique, ces auteurs montrent que le module de Young spécifique est augmenté :

- par une diminution de l'angle des microfibrilles dans le bois de printemps et dans le bois d'été,
- par l'augmentation de la taille des cristallites.

Alors que la tangente de l'angle de perte est plus élevée lorsque :

- l'angle des microfibrilles est plus élevé dans le bois de printemps que dans le bois d'été,
- la proportion de bois tardif augmente,
- la taille des cristallites diminue.

Ces facteurs sont à relier avec les bonnes propriétés acoustiques de *Sitka Spruce*. Les différences d'angle des microfibrilles entre les saisons sont donc à prendre en compte pour la qualité acoustique du bois.

Annexe C-3 : Loi des mélanges

La loi des mélanges s'applique aux matériaux composites. Nous l'appliquons ici au cas de la paroi cellulaire d'une fibre (d'après Obataya 2000b, ou Bodig 1982 p.465). Elle spécifie que l'élasticité dans le sens longitudinal est la moyenne « surfacique » de l'élasticité de la fibre (microfibrille de cellulose) et de la matrice (lignines et hémicelluloses) (Figure 107). Elle suppose que pour chaque section transversale de la paroi cellulaire, le rapport surface de fibre/surface de matrice reste inchangé.

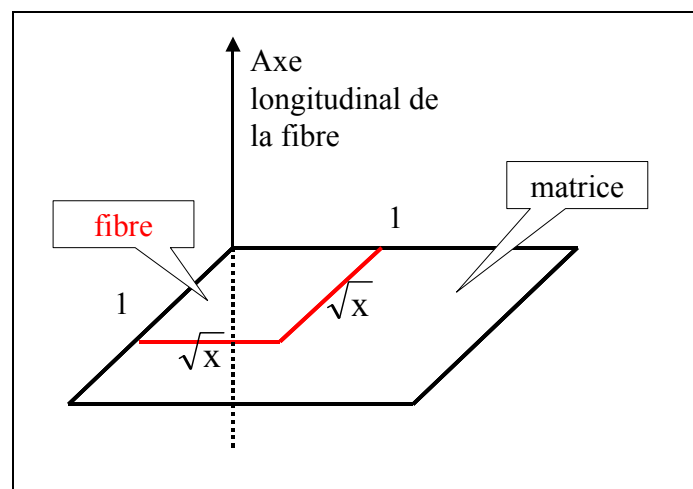


Figure 107. Coupe schématique d'une surface unitaire de la paroi cellulaire.

Loi des mélanges

$$E_{\text{paroi}} = E_{\text{fibre}} \cdot x + E_{\text{matrice}} \cdot (1-x)$$

Où :

E_{paroi} est la rigidité globale de la paroi cellulaire dans la direction de l'axe de la fibre,

E_{fibre} est la rigidité de la fibre de cellulose cellulaire dans la direction de l'axe de la fibre,

E_{matrice} est la rigidité de la matrice (hémicelluloses et lignines) dans la direction de l'axe de la fibre,

x est la fraction volumique de cellulose.

Cette loi peut également s'appliquer à l'échelle de la structure du bois, où les deux phases en présence sont la paroi cellulaire et le vide constitué par les lumens et les vaisseaux.