



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Projet de fin d'études
- Ingénieur 3ème année -**

**CARACTERISATION CHIMIQUE, PHYSIQUE
ET MECANIQUE DE PIEUX ANCIENS**



**LETELLIER Maxime
FLEURENT DIDIER Valérie
2011 / 2012**

**Encadrement : Marie-Christine TROUY-TRIBOULOT
Co-encadrement : Charles BARTHAM**

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord Marie-Christine TROUY TRIBOULOT, Charles BARTHAM, Emmanuel FREDON, Eric MASSON, Marie-Laure ANTOINE et Xavier DURET pour leur disponibilité et leur aide.

Nous voudrions aussi remercier tous les élèves de première année volontaires pour réaliser les essais de la caractérisation physique et anatomique.

Ce projet nous a fait passer de nombreuses heures dans le laboratoire de chimie ; c'est pourquoi, nous remercions Nadjette BENSOLTANE pour nous avoir attendus avant de fermer la porte le soir et de l'avoir ouverte tôt le matin.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	1
SOMMAIRE	2
PRINCIPALES NOTATIONS	1
INTRODUCTION	2
- PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE	3
DESCRIPTION DU BOIS	3
1.1. <i>Composition du bois</i>	3
1.2. <i>Réactivité de ses composants et influence sur le bois</i>	3
2. TECHNIQUES D'ANALYSES COURAMMENT UTILISEES	4
2.1. <i>Caractérisation chimique</i>	4
2.1.1. Préparation des échantillons	4
2.1.2. Extraction et quantification des composants	5
2.2. <i>Caractérisation physique et mécanique</i>	8
2.2.1. Caractérisation physique	8
2.2.2. Caractérisation mécanique	8
3. CARCTERISATION DE LA DEGRADATION DU BOIS	8
3.1. <i>Différents types de dégradations</i>	8
3.2. <i>Dégradation des bois immergés en eau douce</i>	9
3.2.1. Caractérisation chimique	9
3.2.2. Caractérisation physique	10
3.2.3. Caractérisation mécanique	11
- PARTIE 2 - MATERIAU ET PROTOCOLE	12
1. MATERIAU UTILISE	12
1.1. <i>Histoire et provenance</i>	12
1.2. <i>Caractéristiques visuelles</i>	12
.....	12
2. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	13
2.1. <i>Echantillons pour les tests mécaniques</i>	13
2.2. <i>Echantillons pour les tests chimiques</i>	14
2.3. <i>Echantillons pour les tests physiques</i>	14
3. ESSAIS MECANIQUES	15
3.1. <i>Essais en compression axiale</i>	15
4. EXPERIENCES CHIMIQUES	16
4.1. <i>Extractions solide-liquide au soxhlet</i>	16
4.1.1. Extraction à l'éther de pétrole (Norme Tappi t 264)	16
4.1.2. Extraction à l'éthanol/toluène (Norme Tappi t 204)	17
4.1.3. Extraction à l'eau (Norme Tappi t 264)	18
4.2. <i>Indice de lignine (Norme Tappi 222)</i>	18
4.3. <i>Dosage de l'holocellulose</i>	18
4.4. <i>Dosage des pentosanes (Norme Tappi T 223 cm-84)</i>	19
4.5. <i>Dosage de l'alpha cellulose (Norme TAPPI T 203 OM-88)</i>	21
4.6. <i>Taux de cendres (Norme TAPPI T 211 CM-86)</i>	22
4.7. <i>Caractérisation Infrarouge de la sciure de bois et des extractibles à l'eau</i>	22
4.8. <i>Caractérisation des extractibles par GC/MS (figure 30)</i>	24
.....	25
5. CARACTERISATION PHYSIQUE	26
5.1. <i>Mesure de l'humidité et de la masse volumique</i>	26
5.2. <i>Détermination de la masse volumique du bois à 12% d'humidité</i>	27
5.3. <i>Détermination du retrait du bois</i>	27

SOMMAIRE

- PARTIE 3 - RESULTATS ET ANALYSES	29
1. CARACTERISATION CHIMIQUE	29
1.1. <i>Extraction solide-liquide</i>	29
1.1.1. Extraction à l'éther de pétrole	29
1.1.2. Extraction à l'éthanol-toluène	30
1.1.3. Extraction à l'eau	31
1.2. <i>Dosage de la lignine de KLASON</i>	32
1.3. <i>Analyse des sucres contenus dans le filtrat du dosage de la lignine de KLASON</i>	33
1.4. <i>Dosage de l'holocellulose</i>	35
1.5. <i>Dosage de l'alpha cellulose</i>	36
1.6. <i>Dosage des pentosanes</i>	38
1.7. <i>Dosage des cendres</i>	39
1.8. <i>Caractérisation infrarouge des poudres de bois et d'extractible</i>	40
1.9. <i>Caractérisation des extractibles par GC/MS</i>	41
1.10. <i>Conclusion générale sur la caractérisation chimique et ratios</i>	42
2. CARACTERISATION ANATOMIQUE	44
3. CARACTERISATION PHYSIQUE	46
3.1. <i>Humidité initiale et masse volumique</i>	46
3.1.1. Humidité initiale	46
3.1.2. Masses volumiques	46
3.2. <i>Retraits du bois</i>	47
3.3. <i>Conclusion générale quant à la caractérisation physique des pieux</i>	47
4. CARACTERISATION MECANIQUE.....	48
4.1. <i>Tests de compression axiale groupe 2</i>	48
4.1.1. Compression axiale du duramen	48
.....	48
4.1.2. Compression axiale de l'aubier	48
4.1.3. Analyse des résultats	48
4.2. <i>Tests de compression axiale du groupe 3</i>	50
4.2.1. Analyse des résultats	50
4.3. <i>Conclusion générale sur les propriétés mécanique des pieux</i>	51
CONCLUSION	52
BIBLIOGRAPHIE.....	53
ANNEXES	55
RESUMÉ	65
ABSTRACT.....	65

PRINCIPALES NOTATIONS

PSF : Point de saturation des fibres
E : Module de Young

Rha: Rhamnose
Ara: Arabinose
Gal: Galactose
Glc: Glucose
Xyl: Xylose
Man: Mannose
GalUA : Acide galacto-uronique
GlcUA : Acide gluco-uronique

R_t le retrait dans la direction tangentielle du bois.
R_r le retrait dans la direction radiale du bois.
R_v le retrait volumique du bois.
r_t le coefficient de retrait tangentiel.
r_r le coefficient de retrait radial.
r_v le coefficient de retrait volumique.

$L_{T,S}$ Longueur du bois saturé dans la direction tangentielle.
 $L_{r,S}$ Longueur du bois saturé dans la direction radiale.
 V_S Volume du bois saturé.
 V_0 Volume de bois anhydre.
 m_0 Masse du bois anhydre.
 $m_{12\%}$ Masse du bois pour une humidité de 12%
 ρ_0 La masse volumique du bois à l'état anhydre.
 $\rho_{12\%}$ La masse volumique du bois à 12% d'humidité
 ρ_b La masse volumique basale du bois.

INTRODUCTION

L'environnement tient de plus en plus une place très importante dans notre mode de vie. En effet, nous essayons tous les jours de réduire notre impact sur la planète. C'est pourquoi, aujourd'hui, la mode est au vert ! On tente de bannir les produits chimiques toxiques et de les remplacer par des matériaux écologiques comme le chanvre et la paille pour l'isolation, les fibres de bois pour faire des allume-feux...

Parfois, en cherchant à devenir le plus biologique possible, on en revient aux anciennes méthodes de nos ancêtres. C'est ainsi que l'utilisation de pieux comme fondation pour habitation est en vogue. Il faut maintenant s'assurer de la capacité du bois à être utilisé pour cette application. C'est le but de cette étude, dans laquelle on tentera de caractériser chimiquement, physiquement et mécaniquement des pieux anciens immergés pendant 300 ans dans de l'eau douce.

Cette étude, devra permettre de déterminer si oui ou non l'utilisation du chêne comme fondation est possible et durable.

- PARTIE 1 - BIBLIOGRAPHIE

DESCRIPTION DU BOIS

1.1. Composition du bois

Lorsque l'on examine le bois d'un point de vue microscopique, on s'aperçoit qu'il est constitué de microfibrilles de cellulose liées entre elles par des hémicelluloses et de la lignine, cette dernière donnant la résistance mécanique de l'ensemble, pour former des fibrilles qui elles-mêmes forment les fibres du bois. Des composés extractibles de natures très diverses sont aussi plus ou moins liés à ces composants.

Les hémicelluloses et cellulose forment l'holocellulose, ils sont constitués de polysaccharides de natures variés. La lignine elle a une structure polyphénolique très complexe et variable.

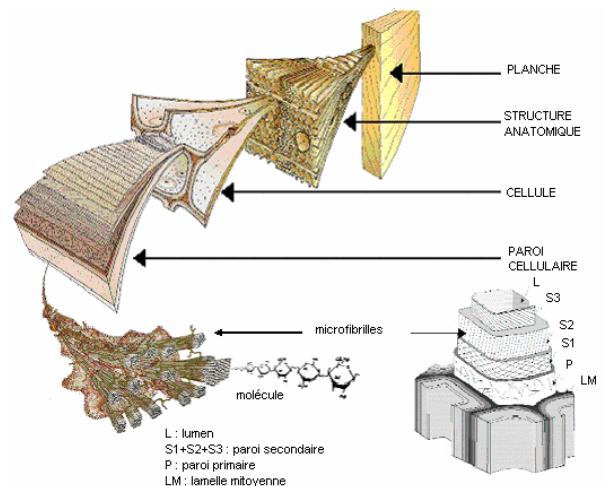


Figure 1 : Composition microscopique du bois

1.2. Réactivité de ses composants et influence sur le bois

Ces différents composés sont dans des proportions variables dans le bois et leurs rôles sont différents.

Le comportement hygroscopique du bois est par exemple lié à l'absorption d'eau sur les groupements alcools des microfibrilles de cellulose et des hémicelluloses. En effet, ces molécules d'eau vont rentrer dans les micropores des parois cellulaires (interstices entre la matrice et les fibrilles) et faire gonfler celles-ci. Ce qui par la même occasion peut faciliter la dégradation du bois par l'entrée de micro-organismes ou de liquides.

Les propriétés mécaniques quant à elles sont plus liées à la lignine qui sert de liant entre les différents composés et donne sa rigidité au bois. La lignine est un composant d'une grande résistance. La cellulose elle donne une bonne résistance en traction. (Rôle de renfort)

2. TECHNIQUES D'ANALYSES COURAMMENT UTILISEES

Le bois ayant une forte variabilité entre deux espèces, deux arbres, ou même au sein d'un même arbre, de nombreuses caractérisations ont été effectuées pour essayer d'en comprendre ses mécanismes de formation, de dégradation, ...

Le bois peut être caractérisé de nombreuses façons mais on peut les diviser en quatre catégories :

- Les caractérisations chimiques
- Les caractérisations physiques
- Les caractérisations mécaniques
- Les caractérisations anatomiques

Ces caractérisations peuvent être effectuées de diverses manières, c'est pourquoi ici on ne verra que les méthodes utiles à notre étude, c'est-à-dire celles utilisées pour la caractérisation des bois restés immergés dans l'eau ou pour des bois archéologiques.

2.1. Caractérisation chimique

2.1.1. Préparation des échantillons

Les échantillons doivent être préparés de façon identique pour limiter la variabilité des résultats qui peut facilement être élevée. Pour cela les protocoles dressés par les normes TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) sont généralement utilisés. Même si toutes les conditions ne sont pas toujours entièrement suivies, il faut essayer de rester proche de ces protocoles pour pouvoir comparer ses valeurs avec celles des publications.

Les deux normes utilisées sont :

- T 257 (Sampling and preparing wood for analysis)
- T 264 (Preparation of wood for chemical analysis)

La première décrit la procédure à suivre pour préparer la sciure de bois (cas utile ici) nécessaire aux tests chimiques, tout en limitant la variabilité au sein de la matière première et entre chaque lot. (Qualité similaire, ...)

La seconde explique la manière dont il faut extraire le bois de ses extractibles pour qu'ils ne faussent les résultats des études suivantes. Une extraction au soxhlet de 6 à 8 heures avec de l'acétone est pratiquée, puis l'échantillon est mis dans de l'eau en ébullition durant 1H et filtré.

Remarque :

Dans la précédente version de cette norme T 264, une extraction à l'éthanol/benzène (1/2) était pratiquée mais elle a été jugée dangereuse pour la santé. On obtient moins d'extractibles avec l'acétone mais l'eau chaude extrait la plupart des composés non extraits par l'acétone. Alors les extractions à l'acétone puis eau et éthanol/benzène puis eau sont dans la plupart des cas similaires.

2.1.2. Extraction et quantification des composants

Une des manières les plus précises pour caractériser un bois est de quantifier les différentes proportions de ses composés. Ces manipulations sont souvent longues et assez laborieuses, de nombreuses erreurs peuvent être faites et fausser les résultats. D'autant plus qu'il faut suivre des protocoles normés pour pouvoir comparer ses valeurs à la bibliographie, qui est déjà assez conséquente sur ce sujet.

Les différents composés extraits sont :

- **Les extractibles**

Comme expliqué au 2.1.1, les extractibles peuvent être seulement extraits à l'acétone puis à l'eau pour pouvoir effectuer les autres extractions sans fausser leurs valeurs. Mais cette méthode ne donne pas une quantification précise des extractibles. En effet, les extractibles étant de natures très différentes, ils ont des affinités chimiques qui le sont aussi. Ceux-ci peuvent alors être quantifiés par catégorie, en effectuant des extractions successives avec des solvants de plus en plus polaire.

Voici les composés extraits (tableau 1) avec quelques solvants couramment utilisés :

Tableau 1 : Lien entre solvant et extractibles

Solvant	Extractibles majoritairement extraits
Ether de pétrole / Cyclohexane	Terpènes
	Hydrocarbones
	Cires / Acides gras
Ether diéthylique	Cires / Acides gras
	Résines
	Stérols
Alcool	Flavonoïdes
	Tannins
	Stilbènes
Acétone	Tannins
	Phénols (Flavonoïdes)
eau	Hydrates de Carbone
	Protéines / Alcaloïdes
	Inorganiques

Dans le cas de l'étude des bois archéologiques, les solvants d'extractions généralement utilisés sont l'éthanol/benzène (1/2) et l'eau chaude mais quelques études sont plus précise et rajoutent des extractions à l'éthanol et à la soude diluée (1% NaOH). Cette dernière extraction permettant d'extraire les hémicelluloses les plus fragiles, les tannins et une partie de la cellulose dans un état de

dégradation avancée. (Uçar, Yilgör 1995) Toutes ces extractions suivant toujours les standards des normes TAPPI.

- **La lignine**

Pour évaluer l'indice de lignine du bois, il faut évaluer le résidu restant après hydrolyse complète des polysaccharides (cellulose et hémicellulose) par de l'acide sulfurique concentré. Il existe deux principales méthodes :

- La méthode de Klason qui est normalisée TAPPI 222 (voir partie 2, 4.2)
- La méthode de Noll qui est plus rapide mais n'est pas normalisée. (Fredon, Duret 2011)

La lignine de Klason ou aussi nommée lignine insoluble dans l'acide est celle qui est utilisée dans tous les ouvrages. Cette lignine contient une partie des minéraux, il est alors conseillé d'effectuer le taux de cendres pour pouvoir prendre du recul sur cette valeur.

De plus, cette valeur peut être ajustée en analysant le filtrat par spectroscopie UV/Visible. En effet, une partie de la lignine est soluble dans l'acide et passe en solution. La valeur est alors sous-estimée mais on peut quantifier ces lignines solubles en observant l'absorbance à 205 nm. On retrouve alors la quantité de lignine soluble par la formule de Beer-Lambert. (Laboratory Analytical Procedure #004)

- **L'holocellulose**

L'holocellulose est un mélange des constituants cellulosiques et hémicellulosiques : c'est le résidu solide d'une délignification. La délignification du bois est réalisée avec du chlorite de sodium, NaClO_2 , plus connu sous le nom « d'eau de javel ». En effet, le chlorite de sodium forme en milieu acide in situ, du chlore, l'acide hypochloreux et du dioxyde de chlore. Il y a oxydation des parties phénoliques et non phénoliques de la lignine, ce qui provoque une dépolymérisation de celle-ci et ces fragments deviennent solubles dans le milieu réactionnel. (Fredon, Duret 2011)

- **La cellulose**

La cellulose que l'on trouve dans les publications est généralement sous l'appellation « alpha-cellulose » mais on peut aussi effectuer la cellulose de Kurschner et Hoffner. Cette dernière s'effectuant directement sur de la poudre de bois extraite à l'éthanol/benzène est plus rapide mais moins précise. Le dosage de l'alpha-cellulose se fait à partir d'holocellulose par une hydrolyse basique des hémicelluloses qui passent alors en solution.

La cellulose étant le composé le plus important du bois, de nombreuses études vont plus loin qu'une simple quantification. En effet, même si aucune perte de cellulose n'est apparente, celle-ci peut être dégradée. Elle peut avoir commencé à être dépolymérisée sans qu'une perte soit remarquable. Sa cristallinité peut aussi changer et la rendre plus vulnérable pour une future dégradation ou encore changer ses propriétés chimiques, la résistance de la cellulose provenant en partie de sa structure cristalline. (Esteban, Palacios, Fernandez, Guindeo, Conde, Baonza 2008)

Le degré de polymérisation de la cellulose peut être déterminé par nitration de l'alpha-cellulose et mesure de la viscosité. (Uçar, Yilgör 1995)

La cristallinité peut être déterminée par diffraction aux rayons X (XRD-technique). On mesure alors l'index de cristallinité et la longueur des cristallites.

• **Les pentosanes**

Les hémicelluloses sont constituées de pentoses et d'hexoses, respectivement sucres à 5 et 6 carbones. Le dosage des pentosanes extrait les xylanes, les arabinanes et les acides uroniques. Les feuillus, sont composés majoritairement de sucres de chaînes de type xylane, qui sont des pentoses.

Ce taux de pentosanes est très intéressant car il représente une grande partie des hémicelluloses, qui sont les composés les plus fragiles du bois dans beaucoup de domaines.

Leur dosage est possible par formation du furfural suivi de sa condensation sur un agent coloré. Pour ce faire, on va tout d'abord former le furfural, le distiller puis le précipiter par la dinitro 2,4-phénylhydrazine comme sur la figure 1. (Fredon, Duret, 2011) (figure 2).

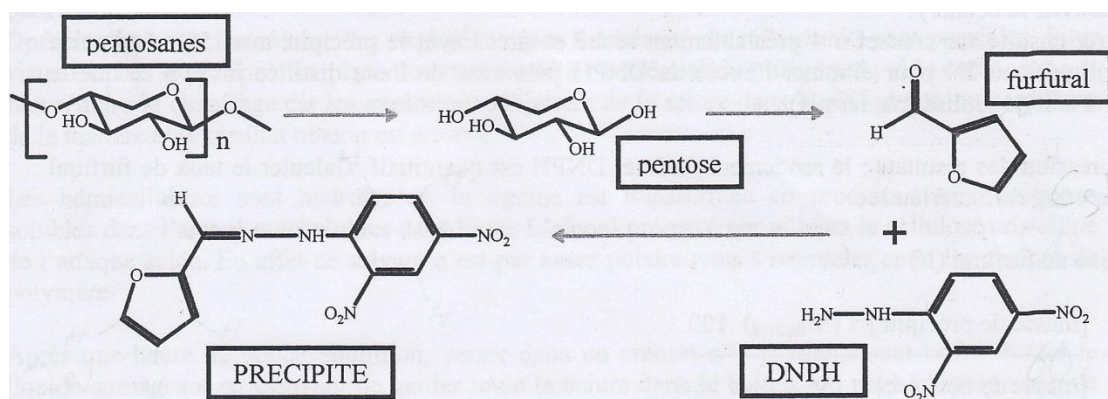


Figure 2 : schéma réactionnel du dosage du furfural

• **Les minéraux**

On analyse le taux de résidu carboné restant après carbonisation complète de la matière organique. Cela nous permet de connaître la quantité de minéraux du bois. Cette quantité peut varier d'une façon non négligeable d'un bois à un autre et peut aussi augmenter lors d'un contact prolongé avec de l'eau ou le sol.

Cela peut aussi permettre de corriger les valeurs des autres composants extraits comme la lignine, l'hémicellulose et la cellulose car une partie des minéraux reste dans les extraits secs lors des extractions.

• **Les sucres simples**

L'analyse des sucres simples contenus dans le bois peut être effectuée par hydrolyse complète des sucres complexes puis chromatographie ionique haute performance à échange d'ions (HPAEC). Cela permet de connaître les concentrations de chaque sucre dans un échantillon et ainsi de remonter à leur concentration dans le bois. On peut ainsi observer précisément toute dégradation ayant lieu sur les hémicelluloses ou la cellulose et voir si celle-ci est spécifique à un type de sucre.

Cette analyse demandant des moyens assez poussés, peu d'études ont été pratiquées sur les bois archéologiques. Les deux seules trouvées, étudient un conifère : *Abies bornmülleriana* M. (Uçar, Yilgör 1995, Yilgör, Köse 2005)

2.2. Caractérisation physique et mécanique

2.2.1. Caractérisation physique

La caractérisation physique des bois immergés se fait généralement par une détermination de l'humidité maximale et à l'équilibre, la densité basale (qui correspond à la masse de bois séché à l'étuve sur le volume gorgé d'eau) et le retrait longitudinal. Il a en effet été montré qu'une dégradation avancée du bois est accompagnée d'un accroissement du retrait longitudinal. (Babinski et al., 2006)

2.2.2. Caractérisation mécanique

Les seuls tests mécaniques pratiqués sur des bois immergés dans les publications sont :

- Test de compression axiale
- Test de Flexion (à la rupture et détermination du module d'élasticité)

Ces tests sont effectués à une humidité de 12% en suivant les normes.

3. CARCTERISATION DE LA DEGRADATION DU BOIS

3.1. Différents types de dégradations

Le bois se dégrade de façon bien différentes selon l'environnement dans lequel il se trouve. Le bois étant un matériau biologique, il va être attaqué par des organismes et son environnement va déterminer par quel organisme il peut l'être comme décrit dans le tableau 2 (Waterlogged wood Guidelines 2010)

Tableau 2 : Agents biologiques contribuant à la dégradation du bois

Organisme	Environnement	effets
bactérie	Bactérie aérobie Condition humide et oxygène	Perte de matière de la paroi cellulaire
	Bactérie anaérobie Sans oxygène	Dépôt de sulfites de fer dans les cellules pouvant entraîner la désintégration de la lignine
Champignons	Oxygène et H%>18%	Perte de matière de la paroi cellulaire, décoloration, qui mène à une perte de résistance et une lente décomposition
Insectes	Oxygène. Peuvent survivre dans un bois avec seulement H%=8%	Trous et cavités, suivis par une rapide décomposition

Quasiment tous les organismes ayant besoin d'oxygène pour se développer, les seuls organismes qui vont dégrader le bois immergé, outre de possible mollusques, sont les bactéries anaérobies, qui correspondent aux bactéries dites d'érosion pour la dégradation du bois. Elles dégradent les polysaccharides comme source de nutriments mais leur effet sur le bois est cependant assez lent comme on le retrouve dans les travaux de Björdal et al., 1998. Et comme le montre l'étude de Babinski et al., 2006, le milieu anaérobie va diminuer de ce fait la vitesse de dégradation du bois.

Le bois va aussi subir un vieillissement physique à cause d'un lessivage permanent par l'eau, qui va extraire des molécules et en déposer d'autres (minéraux).

3.2. Dégradation des bois immergés en eau douce

3.2.1. Caractérisation chimique

Des résultats assez probants ont déjà été trouvés pour des bois restés immergés en eau douce durant plusieurs centaines d'années.

Un classement de la résistance au vieillissement en milieu immergé de quelques composés du bois a été déterminé, par résistance décroissante. On a selon Hoffmann et Jones 1989 :

- P-hydroxyle et vanilline (unités structurales de la lignine)
- Syringyle (unité structurale de la lignine)
- Pectines
- α -cellulose
- hémicellulose

La dégradation du bois va donc débuter par celle des hémicelluloses, puis de la cellulose mais la lignine devrait rester intacte dans le cas de courte immersion.

Un tableau (tableau 3) récapitulatif des différentes dégradations du bois resté immergé durant 300 ans a été dressé, d'après deux études effectuées sur du *Abies bornmülleriana* (Uçar, Yilgör 1995, Yilgör, Köse 2005).

Tableau 3 : Dégradations du bois immergé

Composé	Evolution	Causes possibles
extractibles	Diminuent	lessivage par l'eau
holocellulose	Diminue	Dégradation
hémicellulose	Diminue (fortement)	Dégradation
α -cellulose	Augmente un peu DP diminue Cristallinité diminue	Commencement de dégradation et proportion plus grande par diminution des autres composés
lignine	Augmente	Sa proportion augmente par diminution des autres composés

Sucres simples	Diminution forte du xylane et arabinose et faible du galactose Augmentation du glucose	Dégradation Et proportion du glucose augmente par diminution des autres sucres
minéraux	Augmentent	Dépôt de minéraux lors du lessivage

Ces mêmes études confirment des faits constatés dans la littérature comme :

- les taux d'extractibles avec l'eau sont plus importants quand la dégradation est importante, à moins qu'il y ait un lessivage des extractibles solubles
- une diminution des groupements acides dans le bois et une augmentation du pH des extractibles à l'eau
- une augmentation de la proportion de parties amorphes dans la cellulose, due à la baisse de cristallinité

De plus, il a été montré qu'une immersion de 300 ans n'affecte pas les propriétés du bois du point de vue de la durabilité et de la résistance aux termites. (Yilgör, Köse 2005)

Ces évolutions ont été constatées sur du sapin mais on peut s'attendre à avoir un comportement similaire pour du chêne. Une différence est cependant à noter : les hémicelluloses des feuillus et des résineux étant différents, l'évolution de celles-ci peut différer même si elles restent les composés les plus facilement dégradables.

3.2.2. Caractérisation physique

Suite à la caractérisation chimique, on sait que le bois immergé perd des hémicelluloses et aussi des extractibles lorsqu'il est lessivé. De plus, sa cellulose devient plus amorphe et est dépolymérisée. Cela permet d'expliquer l'évolution de ses propriétés hygroscopiques car celles-ci sont en grande partie dues à l'absorption d'eau sur les groupements OH des micro-fibrilles de cellulose qui vont alors gonfler. (Hill, 2006) On peut alors dire que :

- La perte d'hémicellulose et d'extractibles provoque une plus grande accessibilité à la cellulose et augmente l'absorption d'eau mais aussi une diminution de la masse sèche
- La perte de cristallinité de la cellulose crée plus de groupements OH (plus présents dans la cellulose amorphe) et donc augmente l'absorption d'eau

Une baisse de la stabilité hygroscopique a effectivement été constatée pour du bois resté immergé dès 103 ans (Esteban, Palacios, Fernandez, Guindeo, Conde, Baonza 2008) et ce résultat a été conforté sur des bois plus anciens.

L'humidité maximale et à l'équilibre augmente, la masse volumique basale diminue faiblement et le retrait longitudinal augmente faiblement aussi avec le temps immergé dans l'eau.

Le retrait plus important correspond à la perte de matière. Et la diminution de la masse basale correspond à une perte de matière (extractibles et hémicellulose) et une augmentation du volume gorgée d'eau (les fibrilles absorbant plus d'eau)

3.2.3. Caractérisation mécanique

On n'observe qu'une très faible diminution des propriétés mécaniques du bois dans la littérature. L'étude sur le sapin montre que les diminutions de la contrainte à la rupture en compression axiale (1,6%) et en flexion (5,3%), ainsi que du module d'élasticité en flexion ne sont pas significatives. Elles restent dans les limites acceptables d'un bois récent.

Ceci s'explique facilement par le fait que seules les hémicelluloses, qui n'ont pas un rôle mécanique important, ont été vraiment dégradées. La dépolymérisation de la cellulose est responsable de la perte un peu plus élevée en flexion. (Uçar, Yilgör 1995)

- PARTIE 2 - MATERIAU ET PROTOCOLE

1. MATERIAU UTILISE

1.1. Histoire et provenance.

Le bois étudié provient de pieux en chêne (figure 3) provenant de l'ancienne digue sur la Saône datant de 1673. Ils ont été trouvés lors du creusement d'un port de plaisance entre le Bastion Royal et le Bastion du Béchaux à Auxonne en Côte d'or). Le bois est ainsi resté immergé pendant un peu plus de 300 ans dans de l'eau douce.



Figure 3 : Pieux anciens

1.2. Caractéristiques visuelles.

La longueur et la géométrie des pieux ne sont pas les mêmes pour tous les pieux. Les plus gros semblent avoir été équarris alors que sur d'autres, on peut supposer que l'écorce est encore présente. De plus, les pieux semblent avoir été munis d'un casque métallique en pointe.

Nous avons tronçonné les pieux afin d'en obtenir des morceaux de 40 cm de longueur. C'est alors que nous avons remarqué que les pieux étaient de couleurs différentes au niveau du duramen. En effet, plus on est vers le bas du pieu comme on peut le voir sur les figures 4, 5, 6 et 7, plus le duramen de celui-ci devient gris foncé-violet jusqu'à être totalement noir pour la pointe. L'aubier quant à lui est de couleur gris-noir.



Figure 4 : Partie haute du pieu



Figure 5 : Partie centrale du pieu



Figure 6 : Partie basse du pieu



Figure 7 : Pointe du pieu

La différence de couleur peut être une indication de changements des propriétés chimiques, mécaniques et physiques du bois. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier des éprouvettes du haut et du bas des pieux pour les expériences mécaniques et chimiques.

2. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.1. Echantillons pour les tests mécaniques.

- **Mode opératoire :**

- 1) Tronçonner 2 échantillons de 40cm à chaque extrémité du pieu (une partie enterrée et l'autre immergée)
- 2) Fendre un échantillon en 4 quartiers
- 3) Dégauchir les quartiers, puis les déligner avec la déligneuse à commande numérique. On obtient 2 sortes d'échantillons (figures 8 et 9):

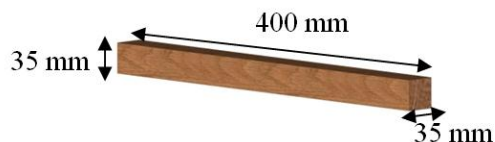


Figure 8 : Echantillon longitudinal



Figure 9 : Echantillon radial

- 4) Mettre les éprouvettes à sécher dans l'enceinte climatisée, température de 20°C humidité relative de 65%. Attendre la stabilisation en masse.
- 5) Après stabilisation, raboter les éprouvettes afin d'obtenir les échnatillons suivants (figures 10 et 11) :



Figure 10 : Echantillon longitudinal



Figure 11 : Echantillon radial

- 6) Tronçonner

2.2. Echantillons pour les tests chimiques.

La norme « Tappi t 257 » est une norme concernant la préparation des échantillons de bois pour tests chimiques. Nous nous en sommes inspirés afin de préparer plus rigoureusement nos échantillons.

- **Mode opératoire :**

- 1) Rechercher un billon de chêne ayant les mêmes caractéristiques (écarts des cernes, rayons ligneux..) que celui de notre étude. Nous appellerons par la suite ce billon, le billon « contrôle ».
- 2) Tronçonnez-en 1 échantillon de 20 cm.
- 3) Fendre l'échantillon en 4 quartiers.
- 4) Dégauchir les quartiers, puis les déligner avec la déligneuse à commande numérique. Nous obtenons 4 échantillons de 400*35*35.
- 5) Prendre 2 échantillons, préalablement usinés pour les essais mécaniques, de 400*35*35 du pieux (un dans la partie immergée, l'autre dans celle enterrée).
- 6) Prendre les 2 échantillons du pieux et 1 échantillon « contrôle » et les tronçonner tous les 1cm afin d'obtenir des échantillons de 35*35*10 (cf. figure 12). Les échantillons ne doivent pas être trop épais pour que dans l'étape suivante, le broyeur (*figure 13*) ne se bloque pas. En effet, les pieux étant gorgés d'eau, le broyeur risque de peiner.

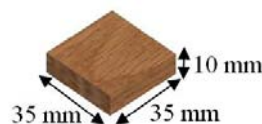


Figure 12 : Echantillons tests chimique

- 7) Broyer les échantillons en fine sciure. Pour ce faire, nous avons utilisé la plus petite grille (*figure 14*) du broyeur, ainsi, nous avons obtenu une sciure très fine.



Figure 13: Broyeur



Figure 14 : Grilles broyeur

2.3. Echantillons pour les tests physiques.

- **Mode opératoire :**

- 1) Tronçonner un échantillon de 40 cm de long au milieu d'un pieux.
- 2) Dessiner l'endroit où l'on veut prélever des éprouvettes (autant dans l'aubier que dans le duramen) voir *figure 15*.

MATERIAU ET PROTOCOLE

- 3) L'échantillon de 40 cm est fendu afin d'obtenir 4 quartiers contenant les éprouvettes de notre choix.
- 4) Passage à la dégauchisseuse afin d'obtenir une surface plane.
- 5) Délignage des éprouvettes à l'aide de la déligneuse en inclinant la lame afin d'obtenir des orientations convenables dans le sens tangentiel, radial et longitudinal.
- 6) Les éprouvettes sont ensuite passées à la raboteuse pour obtenir la largeur et l'épaisseur demandées par la norme.
- 7) Tronçonnage des éprouvettes pour obtenir la longueur demandée par la norme.
- 8) Nous obtenons ainsi deux types d'échantillons normés de dimensions :
 - 20 × 20 × 20 mm (*figure 16*),
 - 50 × 50 × 10 mm (*figure 17*).

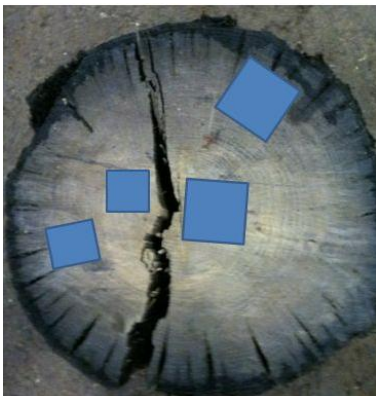


Figure 15 : Emplacement des éprouvettes



*Figure 16 : Eprouvettes 20*20*20 mm*



*Figure 17: Eprouvettes 50*50*10 mm*

3. ESSAIS MECANQUES.

3.1. Essais en compression axiale.

Pour des pieux utilisés comme fondation, une des caractéristiques mécaniques la plus importante est la compression. En effet, si la résistance à la compression n'est pas suffisante, les pieux vont se comprimer jusqu'à rupture ce qui entraînerait l'écrasement de la structure qu'ils supportent. Il est donc très important de vérifier la résistance à la compression des pieux. Les essais ont été réalisés suivant la norme NF B 51 007.

• Mode opératoire :

- 1) Positionner l'éprouvette droite suivant son axe sur le banc d'essais de la machine « INSTRON 4467 » (*Figure 18*).
- 2) Application d'un chargement de 20 kN avec une vitesse d'avance de 0,05mm/s jusqu'à rupture de l'éprouvette.



Figure 18 : Positionnement de l'éprouvette sur le banc d'essais

4. EXPERIENCES CHIMIQUES.

Nous avons réalisé les expériences suivantes sur 8 échantillons de bois :

- 3 échantillons de sciure du haut du pieu
- 3 échantillons de sciure du bas du pieu
- 2 échantillons de sciure du bois « contrôle »

4.1. Extractions solide-liquide au soxhlet.

Dans cette étude, les extractibles ayant pour vocation d'être analysés, le bois a été extrait à l'éther de pétrole, à l'éthanol/Toluène (Toluène moins toxique) puis à l'eau. Cela permet une séparation et quantification plus précise des extractibles.

4.1.1. Extraction à l'éther de pétrole (Norme Tappi t 264).

Nous avons réalisé cette première extraction à l'éther de pétrole afin d'extraire les résines du bois, autrement dit on a « dégraissé le bois ». Pour réaliser cette expérience, nous avons suivi la méthode décrite dans la norme « TAPPI t 264 ».

• Mode opératoire :

- 1) Mettre à l'étuve une cartouche de cellulose ainsi qu'un ballon de 500 ml et les peser à l'état anhydre.
- 2) Remplir jusqu'à 1cm du haut la cartouche de cellulose, avec la sciure de bois anhydre. Peser le tout.
- 3) Ajouter du coton de verre afin de boucher la cartouche, peser de nouveau la cartouche.
- 4) Insérer la cartouche de cellulose dans le soxhlet.
- 5) Dans le ballon de 500ml, mettre 400 ml d'éther de pétrole et emboîter le soxhlet sur le ballon.
- 6) Assembler le tout au système de refroidissement et lancer l'extraction sans oublier de mettre en marche le chauffe ballon et le système de refroidissement (figures 19 et 20). Laisser extraire 6 à 8h.
- 7) A la fin de l'extraction, mettre la cartouche de cellulose à l'étuve et évaporer à l'évaporateur rotatif la solution du ballon. Lorsque l'évaporation est finie, peser le ballon.

- 8) Après 24h dans l'étuve, peser la cartouche de cellulose anhydre.
- 9) On obtient donc le taux de résines du bois.

- **Montage :**

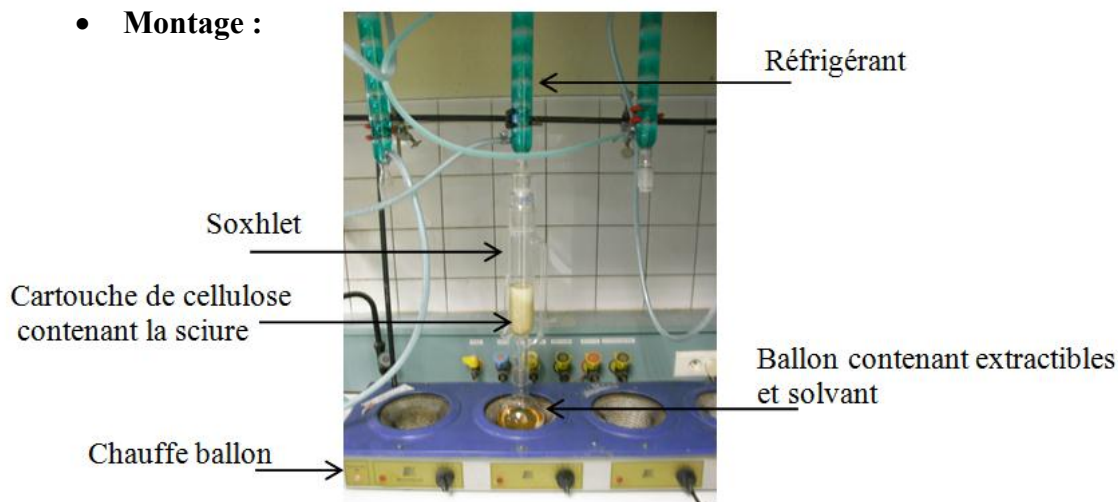


Figure 19 : Montage extraction

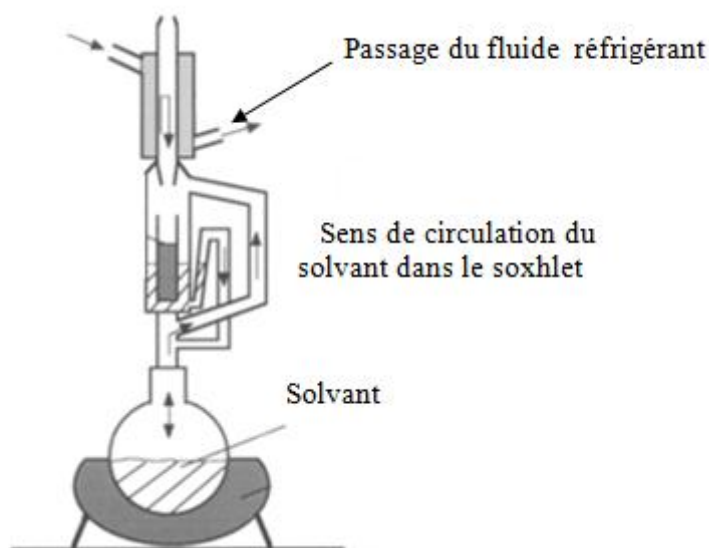


Figure 20 : Sens de circulation du solvant dans le soxhlet

4.1.2. Extraction à l'éthanol/toluène (Norme Tappi t 204).

L'extraction au toluène et à l'éthanol permet d'extraire les tanins, flavonoïdes et les stilbènes. Autrefois cette extraction était réalisée non pas avec du toluène mais avec du benzène. Aujourd'hui on utilise le toluène pour des raisons de toxicité.

Nous avons réalisé cette extraction en suivant la norme « TAPPI t 204 » c'est-à-dire en utilisant 2 volumes de toluène pour 1 d'éthanol. Ce qui représente environ 134 ml d'éthanol pour 266 ml de toluène.

Le protocole est le même que celui pour l'extraction à l'éther de pétrole excepté le temps d'extraction qui lui est plus court : de 4 à 5h.

4.1.3. Extraction à l'eau (Norme Tappi t 264).

Nous avons réalisé cette extraction sur la moitié de nos échantillons :

- 1 échantillon de haut du pieu
- 2 échantillons du bas du pieu
- 1 échantillon du bois « contrôle »

Pour cette extraction, on utilise 400 ml d'eau distillée et réalise l'extraction suivant le même protocole que celui de l'éther de pétrole. Les sciures de bois sont extraites pendant 12h. Cette expérience nous permet d'obtenir un bois sans carbohydrates, protéines/alcaloïdes et les molécules inorganiques.

4.2. Indice de lignine (Norme Tappi 222).

Ici, la méthode de Klason est utilisée. Le dosage de la lignine est réalisé selon la norme TAPPI.

• Mode opératoire :

- 1) Mise à l'étuve d'un creuset filtrant n°3 que l'on pèsera très précisément une fois refroidi.
- 2) Pesé d'un échantillon de 0.1g de nos échantillons dans un tube à vis.
- 3) Ajouter 1,5 mL d'une solution de H₂SO₄ à 72% et laisser agir 2 h à 20°C.
- 4) Diluer le mélange par l'ajout de 56,2 mL d'eau dans le but d'obtenir une solution à 3% massique d'acide sulfurique.
- 5) Mettre la solution dans une bouteille résistante aux faibles pressions, veiller à bien récupérer toutes les particules. Pour ce faire, rincer à l'aide de l'eau de la dilution.
- 6) Filtrer le mélange sous vide en utilisant le creuset préalablement pesé, laver à l'eau distillée et sécher à l'étuve ventilée.

• Expression des résultats :

$$\%_{\text{lignine}} = \frac{\text{Masse du résidu}}{\text{Masse de la prise d'essai}} \times 100$$

Avec : Masse du résidu = Masse creuset avec résidu – Masse creuset anhydre

4.3. Dosage de l'holocellulose.

Le dosage de l'holocellulose est effectué comme ci-dessous :

• Mode opératoire :

- 1) 1 g de sciure est inséré dans un tube à vis en plastique (tube pouvant être fermé).
- 2) Ajouter 32 mL d'eau distillée dans le tube à vis.
- 3) Introduire 0,4 g de chlorite de sodium puis à la pipette 0,2 mL d'acide acétique.
- 4) Placer le mélange dans un bain marie à 75°C pendant 1h puis toute les heures (cf. figure 21), rajouter 0,4g de chlorite de sodium et 0,2 mL d'acide acétique.
- 5) Procédez au minimum à quatre ajouts de réactifs. Le solide doit avoir un aspect blanchâtre (cf. figure 22), si ce n'est pas le cas, continuez le traitement.
- 6) Séchez un creuset filtrant n°4 et le peser une fois refroidi.
- 7) Filtrer le mélange sous vide à l'aide du creuset, une fiole et une pompe à vide (cf. figure 23). Laver le précipité à l'eau distillée chaude puis sécher le creuset contenant le précipité à l'étuve.

MATERIAU ET PROTOCOLE

- **Expression du résultat :**

Le résultat s'exprime en pourcentage :

$$\%_{holocellulose} = \frac{\text{masse du précipité sec}}{\text{matériau initial sec}}$$

- **Montages :**



Figure 21 : Tubes réactionnels dans le bain marie



Figure 22 : Résultat de la délignification avant filtration



Figure 23 : Filtration du résidu

4.4. Dosage des pentosanes (Norme Tappi T 223 cm-84).

Le dosage des pentosanes est possible par formation du furfural suivi de sa condensation sur un agent coloré. Pour ce faire, on va tout d'abord former le furfural, le distillé puis le précipité par la dinitro 2,4-phénylhydrazine.

- **Mode opératoire :**

- 1) Dans un ballon de 500 ml est introduite une masse de 0,5 g de sciures avec quelques grains de pierre ponce et 100 ml d'acide chlorhydrique à 131g/L.
- 2) Le mélange est distillé doucement en évitant toute pyrogénéation due à des surchauffes, la distillation est réglée afin d'obtenir 30 mL de distillat en 10 min (figures 24 et 25).

MATERIAU ET PROTOCOLE

- 3) Dès que 30 mL de distillat sont recueillis, les remplacer par 30 mL d'HCl à 131 g/L que l'on introduit lentement afin de ne pas interrompre l'ébullition.
- 4) Dès obtention de 300mL de distillat, les verser dans un bécher de 600 mL.
- 5) Continuer la distillation et garder les deux distillats de 30 mL suivants dans deux petits béchers de 100mL. Ajouter, simultanément dans ces deux petits béchers, 15 mL de dinitro 2,4-phénylhydrazine (appelé aussi : DNPH). Si la couleur est la même dans les deux béchers, cela signifie que la réaction est finie, sinon, continuer la distillation jusqu'à obtention de la même couleur.
- 6) Dans le bécher contenant les 300 mL de distillat, introduire 150 mL de DNPH et agiter vigoureusement.
- 7) Le bécher est recouvert pas du « parafilm » et on laisse reposer la solution une nuit à température ambiante.
- 8) Une nuit s'est écoulée, la solution est ensuite filtrée sur un creuset n°4 que l'on a préalablement séché et pesé. Le précipité est lavé avec 50 mL d'acide chlorhydrique 2N pour éliminer l'excès de DNPH. On le lave ensuite avec de l'eau distillé jusqu'à neutralisation du filtrat (utilisation d'un papier pH).

- **Expression des résultats :**

Indice de furfural :

$$I_f = \frac{[\text{Masse de précipité}] \times (M_{\text{furfural}}) \times 100}{[\text{Masse de bois sec}] \times (M_{\text{précipité}})}$$

Le pourcentage de pentosanes est calculé de la façon suivante :

$$\%_{\text{pentosanes}} = I_f \times 1,7$$

Avec : 1,7 un facteur multiplicatif qui tient compte du rendement de la réaction

- **Montage :**

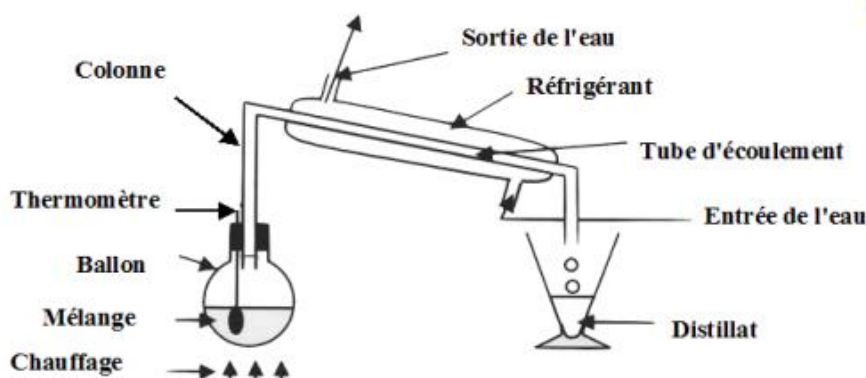


Figure 24 : Description d'un montage de distillation



Figure 25 : Notre montage de distillation

4.5. Dosage de l'alpha cellulose (Norme TAPPI T 203 OM-88).

Le dosage de l'alpha cellulose a été réalisé comme ci-dessous à partir des échantillons d'holocelluloses :

- **Mode opératoire :**

- 1) 2g d'holocellulose sont introduits dans un béccher de 250 mL
- 2) Prélever 25 mL de NaOH à 17,5% dans une éprouvette graduée et la laisser à 20°C
- 3) Ajouter 10 mL de NaOH à 17,5% dans le béccher
- 4) Mélanger doucement la solution avec une baguette de verre
- 5) Après 2 min séparer méticuleusement les particules avec la baguette de verre
- 6) 5 min après le premier ajout, reverser 5 mL de NaOH à 17,5%
- 7) Bien mélanger jusqu'à ce que tout le NaOH disparaisse
- 8) Couvrir le béccher avec du « parafilm » pour éviter toute évaporation
- 9) Laisser reposer pendant 30 min
- 10) Ajouter 33 mL d'eau distillée
- 11) Bien mélanger et laisser reposer 1H
- 12) Filtrer tout le contenu du béccher à l'aide d'un creuset N°3 préalablement séché puis pesé
- 13) Laver le résidu avec 100 mL de NaOH à 8,3%
- 14) Rincer avec de l'eau distillée : Couper l'aspiration, remplir le creuset jusqu'à environ 1 cm du bord, bien mélanger et remettre l'aspiration, répéter 2 fois cette opération
- 15) Relâcher l'aspiration, ajouter 15 mL d'acide acétique à 10% dans le creuset, bien mélanger, puis remettre l'aspiration
- 16) Rincer comme précédemment avec de l'eau distillée en répétant l'opération jusqu'à ce que le filtrat s'écoulant du creuset devienne neutre (pH=7 avec un papier pH)
- 17) Faire un rinçage final avec 250 mL d'eau distillée

18) Mettre le creuset à l'étuve à 103°C pendant 1 nuit

19) Laisser refroidir le creuset pendant 1H avant de peser

- **Expression du résultat :**

Le résultat s'exprime en pourcentage :

$$\%_{\alpha\text{-cellulose}} = \frac{\text{masse du précipité sec}}{\text{masse holocellulose sèche}} \times 100$$

4.6. Taux de cendres (Norme TAPPI T 211 CM-86).

Le taux de cendres est le résidu restant après ignifugation à 575°C +/- 25°C pendant au minimum 3h. Parfois, il faut plus de 3h pour brûler toute la matière carbonée.

- **Mode opératoire :**

- 1) 1 g de sciure est introduit dans un creuset en platine ou en silice.
- 2) Introduire le creuset dans le système de digestion BUCHI et ignifuger à 575°C afin de brûler tout le carbone et ce pendant 3h.
- 3) Après ignifugation, il ne doit plus rester de particule noire, puis le creuset et retirer du système BUCHI, le laisser refroidir puis le placer au dessiccateur pour complet refroidissement à température ambiante.
- 4) Peser à nouveau le creuset en platine.

- **Expression du résultat :**

$$\%_{\text{cendres}} = \frac{\text{masse de cendre}}{\text{masse de sciure initiale}} \times 10$$

Avec : Masse de cendre = masse finale du creuset - Masse initiale du creuset

4.7. Caractérisation Infrarouge de la sciure de bois et des extractibles à l'eau

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) constitue un outil adéquat pour l'étude fonctionnelle des composés lignocellulosiques. Elle permet de distinguer, au sein d'un même spectre, les nombres d'onde de vibration des liaisons caractéristiques de polysaccharides et des lignines. On peut utiliser la méthode des rapports des intensités relatives ou des rapports des aires pour l'étude qualitative des taux relatifs de lignine et de polysaccharides du bois.

La caractérisation a été effectuée sur 3 échantillons (Haut et bas du pieu, ainsi qu'un de contrôle), directement sur les sciures non extraites et sur les résidus solides des extractions à l'eau.

- **Mode opératoire :**

L'analyse est effectuée sur de la poudre et du KBr broyés très finement puis pressée pour faire une pastille (figure 28), qui est fixée sur le porte échantillon de la machine. Le rayonnement infrarouge traverse cette pastille et est récupéré puis analysé de l'autre côté. L'interférogramme obtenu, qui mesure l'intensité en fonction du déphasage « Blanc », donne alors le spectre d'absorption par transformée de Fourier.

MATERIAU ET PROTOCOLE

Avant de faire une analyse, il faut effectuer le « Background ». C'est-à-dire passer une pastille de KBr seule pour avoir le spectre du KBr et de l'air et ainsi le déduire du spectre des autres échantillons.

➤ Préparation des pastilles

- 1) Peser 3 mg de poudre de bois et 150 mg de KBr (2% de poudre de bois), préalablement séchées à l'étuve. Si les poudres sont humides, l'eau interfèrera sur le spectre, notamment au niveau des groupes OH.
- 2) Broyer très finement les poudres avec le mortier et pilon en agate (Figure 26).
- 3) Monter le système de la presse et verser les poudres dans les cylindres (Figure 27).
- 4) Mettre sous pression jusqu'à environ 900 psi (environ 62 bars) et attendre quelques minutes.
- 5) Retirer délicatement la pastille sans la toucher avec les mains.

➤ Analyse des pastilles

- 1) Ouvrir le capot de la machine (figure 29), prendre le porte-échantillon et le refermer aussitôt. *Attention à ne pas laisser le capot ouvert longtemps pour ne pas changer les conditions de l'analyse entre deux échantillons (humidité et température)*
- 2) Mettre la pastille sur le porte-échantillon et le remettre dans la machine.
- 3) Vérifier que le nombre de scans est à 50 et la résolution à 1 puis lancer l'analyse.

• Montages :



Figure 26 : Broyage des poudres dans le Mortier en agate



Figure 27 : Cylindre où l'on verse la poudre pour ensuite être pressé

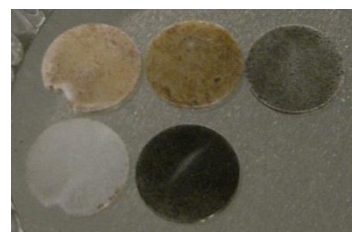


Figure 28 : Pastilles avec différentes poudres



Figure 29 : Spectromètre infrarouge à de Fourier

4.8. Caractérisation des extractibles par GC/MS (figure 30).

La chromatographie en phase gazeuse (figure 31), couplée avec un spectromètre de masse permet de séparer, d'identifier et/ou de quantifier les composés d'un mélange. Son principe est basé sur la distribution des espèces entre deux phases non miscibles, une phase mobile (gaz vecteur) et une phase stationnaire (silice greffée). Les composés ont ainsi des temps de rétention dans la colonne différents et sont alors séparés. Cette séparation s'effectue ici dans une colonne HP5 de 60 m avec un capillaire de diamètre interne de 0,25 mm et un film de (5% Diphenyl) Dimethylpolysiloxane greffé sur la silice fondue. Le gaz vecteur est de l'hélium. Toutes les injections ont été réalisées ici en split, le liquide injecté est vaporisé, dilué dans le gaz vecteur puis une partie est rejetée avant d'être injectée dans la colonne. Cela permet de diluer la solution.

Le détecteur est un spectromètre de masse qui ionise les espèces et les sépare/quantifie selon leur rapport masse/charge. Les analyses ont été effectuées sur les extractibles de la partie basse du pieu, issus de l'extraction à l'eau.



Figure 30 : GC/MS

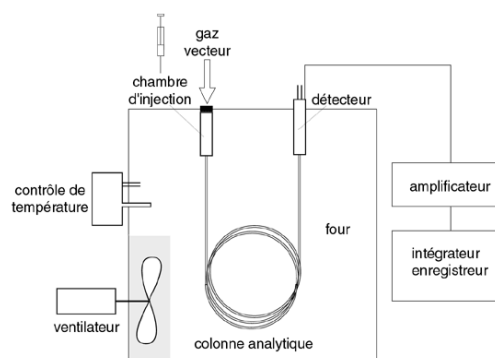


Figure 31 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

• Mode opératoire :

Deux méthodes ont été utilisées pour la préparation des échantillons.

Tout d'abord une solubilisation du résidu présent au fond du ballon de l'extraction par quelques millilitres de méthanol, puis filtration avec une seringue à filtre jetable (figure 32) et concentration de la solution sous flux d'azote.

Puis on choisit une méthode d'analyse appropriée et on injecte 1 μ L de la solution à travers le septum de la machine. (Figure 34)

Caractéristiques de la méthode :

- Balayage en masse : 20 – 550 m/z
- Température initiale 35°C pendant 6 min puis augmentation de 10°C/min jusqu'à 335°C et reste ainsi pendant 14 min
- Injecteur à 250°C
- Flux du gaz vecteur à 1 mL/min

Ensuite, une dérivation ou silylation a été effectuée. C'est une méthode utilisée pour rendre les molécules trop lourdes plus volatiles, car celles-ci restent bloquées dans la chambre de vaporisation et n'apparaissent donc pas sur les spectres. On utilise du bis-(trimethylsilyl) trifluoroacétamide ou BSTFA pour substituer les groupements OH par des $Si(CH_3)_3$. Cela va changer les rapports de masses mais cela rend les composés plus volatiles.

MATERIAU ET PROTOCOLE

➤ Protocole de la dérivation :

- 1) Peser 5mg de poudre d'extractibles dans un petit flacon avec bouchon à vis (figure 33)
- 2) Ajouter 0,5 mL de pyridine (catalyseur + solvant)
- 3) Ajouter 0,25 mL de BSTFA (attention de ne pas laisser le flacon à l'air trop longtemps, le BSTFA est très sensible à l'eau)
- 4) Mettre le flacon 20 à 30 min dans l'étuve à 80°C pour laisser réagir
- 5) Evaporer tout le liquide à l'azote
- 6) Diluer le résidu solide avec 200 μ L d'acétonitrile et utiliser un bain à ultrasons si le résidu a du mal à se dissoudre

La méthode d'analyse est différente de la première analyse mais on injecte toujours 1 μ L de la solution à travers le septum de la machine.

Caractéristique de la méthode :

- Balayage en masse : 35 – 550 m/z
- Température initiale 90°C pendant 6 min puis augmentation de 7,5°C/min jusqu'à 330°C et reste ainsi pendant 12 min
- Injecteur à 250°C
- Flux du gaz vecteur à 1 mL/min

• Montages :



Figure 4 : Seringue avec filtre jetable



Figure 5 : Solution avec BSTFA à injecter

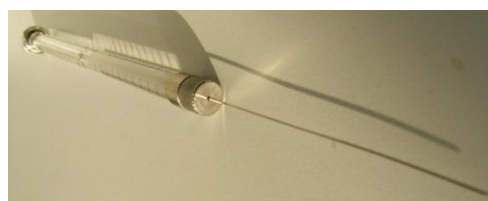


Figure 34 : Seringue d'injection pour GC

5. CARACTERISATION PHYSIQUE

Toutes les manipulations suivantes permettant de caractériser physiquement le bois ont été réalisées selon les normes françaises datant de 1985 :

- NF B 51 003: “Wood. General requirements for physical and mechanical tests”.
- NF B 51 004: « Bois, Détermination de l'humidité »
- NF B 51 005: « Détermination de la masse volumique du bois »
- NF B 51 006

5.1. Mesure de l'humidité et de la masse volumique.

Les mesures de l'humidité et de la masse volumique (basale et anhydre) du bois sont des essais normés comme tout autre essai. Afin de réaliser ces essais dans les meilleures conditions, les normes ont été suivies très précisément.

- **Protocole :**

- 1) Pesée et mesure (figures 35 et 36) du volume des échantillons à l'humidité initiale.
- 2) Mise à saturation des échantillons (figure 37).
- 3) Pesée et mesure du volume des échantillons à saturation.
- 4) Placement des éprouvettes à l'étuve à 103°C pour obtenir des échantillons à l'état anhydre.
- 5) Pesée et mesure du volume des échantillons à l'état anhydre.



Figure 35 : Pesée



Figure 36 : Mesure



Figure 37 : Mise à saturation

- **Expression des résultats :**

Détermination de l'humidité du bois :

$$H(\%) = \frac{m_h - m_o}{m_o} \times 100$$

Les masses sont exprimées en g.

Détermination de la masse volumique basale :

$$\rho_b = \frac{m_o}{V_{sat}}$$

La masse est exprimée en kg et le volume en m^3 .

Détermination de la masse volumique anhydre :

$$\rho_o = \frac{m_o}{V_o}$$

Même unités que précédemment.

5.2. Détermination de la masse volumique du bois à 12% d'humidité.

Pour cet essai, les barreaux initialement usinés n'ont pas besoin d'être tronçonnés en éprouvette de plus petite taille.

- **Mode opératoire :**

- 1) Les échantillons (figure 38) sont préalablement mis en salle climatisé (T=20°C et H= 65 %) afin d'obtenir la masse du bois à 12% d'humidité. Cette étape peut durer plusieurs semaines, il faut peser l'échantillon tous les jours jusqu'à stabilisation de la masse.
- 2) Viennent ensuite la pesée et la mesure du volume des échantillons pour une humidité de 12%.
- 3) Les éprouvettes ont ensuite été placées dans une étuve à 103°C dans le but d'obtenir des échantillons à l'état anhydre.
- 4) Peser et mesurer le volume des éprouvettes à l'état anhydre.



Figure 38 : Echantillons étudiés

- **Expression des résultats :**

$$\rho_{12\%} = \frac{m_{12\%}}{V_{12\%}}$$

La masse est exprimée en kg et le volume en m³.

5.3. Détermination du retrait du bois.

Ces essais ont été réalisés avec les éprouvettes de 20 × 20 × 20 mm et de 50 × 50 × 10 mm.

- **Protocole :**

- 1) Les échantillons sont mis à saturation.
- 2) Puis on mesure ces échantillons dans les directions radiales, tangentielles et axiales à l'état saturé.
- 3) Les échantillons sont ensuite placés à l'étuve à 103°C pour obtenir des échantillons à l'état anhydre.
- 4) Mesure des échantillons dans les directions radiales, tangentielles et axiales à l'état anhydre.

- **Expression des résultats :**

Retrait tangentiel :

$$R_T(\%) = \frac{L_{T,S} - L_{T,0}}{L_{T,S}} \times 100$$

Les longueurs sont exprimées en mm.

Retrait radial :

$$R_r(\%) = \frac{L_{r,S} - L_{r,0}}{L_{r,S}} \times 100$$

Les longueurs sont exprimées en mm.

Retrait volumique :

$$R_v(\%) = \frac{L_{v,S} - L_{v,0}}{L_{v,S}} \times 100$$

Les longueurs sont exprimées en mm.

Coefficient de retrait tangentiel :

$$r_t = \frac{L_{t,S} - L_{t,0}}{L_{t,S} \times H_s}$$

Les longueurs sont exprimées en mm et l'humidité en %.

Coefficient de retrait radial:

$$r_r = \frac{L_{r,S} - L_{r,0}}{L_{r,S} \times H_s}$$

Les longueurs sont exprimées en mm et l'humidité en %.

Coefficient de retrait volumique:

$$r_v = \frac{V_S - V_0}{V_S \times H_s}$$

Les longueurs sont exprimées en mm et l'humidité en %.

- PARTIE 3 - RESULTATS ET ANALYSES

1. CARACTERISATION CHIMIQUE

Toutes les valeurs bibliographiques du chêne sont tirées de « Near infrared spectroscopy as a tool for archaeological wood characterization » (Sandak,Zborowska, 2010).

1.1. Extraction solide-liquide.

1.1.1. Extraction à l'éther de pétrole.

Avec cette extraction à l'éther de pétrole, les molécules extraites sont : les terpènes, les hydrocarbures, les cires et acides gras. Le tableau ci-dessous (tableau 4) montre les différents taux de ces extractibles présents dans le bois. Ce taux est calculé de la façon suivante et ce pour toute les extractions solide-liquide :

$$\%extractibles = \frac{\text{masse de bois finale} - \text{masse de bois initiale}}{\text{masse de bois initiale}} \times 100$$

Tableau 4 : Résultats de l'extraction à l'éther de pétrole

	Masse de bois inséré initialement dans la cartouche (g)	Masse totale de la cartouche avant extraction (g)	Masse totale de la cartouche après extraction (g)	Taux d'extractibles (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	6,2163	13,3739	13,241	2,14	Haut du pieu
2	12,8428	19,455	19,3193	1,06	Bas du pieu
3	14,0281	20,7913	20,6194	1,23	Bas du pieu
4	6,7258	13,0444	12,9133	1,95	Haut du pieu
5	18,8032	24,9327	24,8485	0,45	Contrôle
6	12,8687	20,0293	19,9171	0,87	Bas du pieu
7	7,8099	14,3825	14,3042	1,00	Haut du pieu
8	17,633	23,9661	23,9301	0,20	Contrôle

Avec ces résultats, nous pouvons faire une moyenne des taux d'extractibles en haut du pieu, en bas et de l'échantillon contrôle.

Tableau 5 : Moyennes des taux d'extractibles (éther de pétrole)

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle
Moyenne (%)	1,70	1,05	0,33
Ecart type	0,61	0,18	0,17

Les expériences ont été réalisées en deux temps ; en effet, nous avons d'abord extrait les échantillons 1 à 4 puis 5 à 8 (limité par le nombre de soxlhets).

Il est bon de remarquer qu'il existe une différence remarquable entre ces deux groupes d'expériences. En effet, les valeurs des échantillons 5 à 8 (tableau 4) sont plus faibles. Une possible surévaluation des premières valeurs est ainsi à prendre en compte, d'autant que les échantillons de contrôle ont été uniquement traités dans la deuxième série.

Quoiqu'il en soit les taux d'extractibles à l'éther de pétrole des pieux sont plus élevés que ceux des échantillons de contrôle. De plus, les taux du haut du pieu sont plus élevés que ceux du bas (environ 1,6 fois plus) même si la précision sur ses valeurs est moindre avec un écart-type de 0,61 (tableau 5).

D'après la bibliographie, les bois restés immergés plusieurs centaines d'années ont été lessivés de leurs extractibles par l'eau. Leurs taux d'extractibles sont donc inférieurs à ceux du bois frais. On obtient donc des résultats étonnants, afin d'en savoir plus, on fera une analyse chromatographique des extractibles.

1.1.2. Extraction à l'éthanol-toluène.

Comme vu dans la bibliographie, l'extraction à l'éthanol-toluène permet d'extraire les tanins et les flavonoïdes.

Tableau 6 : Résultats de l'extraction à l'éthanol-toluène

	Masse de bois inséré initialement dans la cartouche (g)	Masse totale de la cartouche avant extraction (g)	Masse totale de la cartouche après extraction (g)	Taux d'extractibles (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	6,1839	13,7195	13,5132	3,34	Haut du pieu
2	12,8884	20,7782	20,3553	3,28	Bas du pieu
3	11,9426	19,5274	18,9251	5,04	Bas du pieu
4	5,9762	13,7286	13,5356	3,23	Haut du pieu
5	18,2475	25,9154	24,7222	6,54	Contrôle
6	13,2162	20,6817	20,3041	2,86	Bas du pieu
7	6,3881	14,7008	14,6896	0,18	Haut du pieu
8	18,0246	18,0246	24,8303	5,84	Contrôle

De même que pour l'extraction à l'éther de pétrole, nous faisons la moyenne des taux d'extractibles. On remarque une valeur absurde pour l'échantillon 7 (tableau 6), on ne la prendra donc pas en compte pour le calcul de la moyenne du taux d'extractible du haut du pieu. Cette erreur peut être due à une mauvaise mise à zéro de la balance.

Tableau 7 : Moyennes des taux d'extractibles (éthanol/toluène)

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle
Moyenne (%)	3,28	3,73	6,19
Ecart type	0,08	1,16	0,49

Les résultats de l'extraction semblent cohérents (tableau 7) ; en effet, les taux d'extractibles du haut et bas du pieu sont inférieurs à celui des échantillons de contrôle. Ce qui semble logique puisque les pieux ont été lessivés durant 300 ans et que les flavonoïdes et les tanins sont solubles dans l'eau. De plus, les mouvements de l'eau ont facilité leur extraction.

1.1.3. Extraction à l'eau.

L'extraction à l'eau est une expérience très longue et sûrement d'une utilité moindre pour notre bois car il a été durant 300 ans lessivé par de l'eau. Nous pouvons donc supposer que tous les extractibles extraits par l'eau ont déjà été extraits. C'est pourquoi nous avons décidé de faire cette extraction sur seulement quatre éprouvettes différentes.

Tableau 8 : Résultats de l'extraction à l'eau

	Masse de bois inséré initialement dans la cartouche (g)	Masse totale de la cartouche avant extraction (g)	Masse totale de la cartouche après extraction (g)	Taux d'extractibles (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	2,384	9,531	9,0887	18,55	Haut du pieu
3	6,123	13,19	12,1145	17,56	Bas du pieu
5	6,018	13,589	13,0115	9,60	Contrôle
6	6,036	14,065	12,7652	21,53	Bas du pieu

Pour cette extraction, la moyenne à partir du tableau 8 sera beaucoup moins significative, on peut l'appliquer seulement sur l'échantillon du bas du pieu :

Tableau 9 : Moyennes des taux d'extractibles (eau)

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle
Moyenne (%)	18,55	19,55	9,60
Ecart type	-	2,81	-

Ici encore les valeurs sont contraires aux résultats des publications. Le taux d'extraction à l'eau qui devrait être plus faible pour les bois restés immergés est ici deux fois plus important (tableau 9). Au vu de l'écart type de la valeur du bas du pieu (2,81), les taux d'extractibles du bas et du haut du pieu sont quasiment similaires.

Ces extractibles correspondent à des :

- Hydrates de carbone qui correspondent à la dégradation du bois et à la perte de molécules organiques telles que les hémicelluloses.
- protéines/alcaloïdes qui proviennent des organismes ayant vécu dans le bois tels que les bactéries. La présence abondante de cloportes lors de la conservation du bois à l'extérieur n'est pas à négliger. En effet, leur présence dans le bois a des conséquences non négligeables (déjections, ponte...).
- sels inorganiques. Le taux de cendre élevé (cf. 1.2. Dosage des cendres) montre qu'un taux non négligeable de minéraux se retrouve dans ces extractibles.

1.2. Dosage de la lignine de KLASON.

D'après nos références bibliographiques, le taux de lignine du bois immergé durant des centaines d'années ne varie pas ou peu. En effet, la lignine se situe sur la paroi secondaire du bois et est un des composants les plus durables de celui-ci. Le taux de lignine des pieux, devrait donc être proche de celui de l'échantillon de contrôle et de la valeur donnée par la bibliographie.

Tableau 10 : Résultats du dosage de la lignine

	Masse de bois initiale (g)	Masse creuset anhydre (g)	Masse creuset après expérience (g)	Masse du précipité sec (g)	Taux de lignine (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	0,1008	50,5883	50,6118	0,0235	23,3	Haut du pieu
2	0,1004	50,7129	50,7366	0,0237	23,6	Bas du pieu
3	0,1011	50,8929	50,9178	0,0249	24,6	Bas du pieu
4	0,1003	50,4645	50,4916	0,0271	27,0	Haut du pieu
5	0,1011	50,7845	50,8124	0,0279	27,6	Contrôle
6	0,101	50,6748	50,6908	0,016	15,8	Bas du pieu
7	0,1006	49,888	49,9141	0,0261	25,9	Haut du pieu
8	0,101	48,7966	48,8226	0,026	25,7	Contrôle

La moyenne du taux de lignine à partir du tableau 10 dans le haut, bas du pieu et de l'échantillon contrôle est donnée dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Moyennes des taux de lignine

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle	Bibliographie
Moyenne (%)	25,4	24,1	26,7	26,0
Ecart type	2,62	0,72	1,31	-

Comme il avait été suggéré, les taux de lignine des échantillons haut et bas du pieu (tableau 11) sont très proches de celui de l'échantillon de contrôle et même encore plus proches de la valeur

bibliographique. De plus, les écarts types sont faibles, les valeurs sont donc fiables. On peut ainsi penser que la différence entre les valeurs provient des imprécisions lors des expériences.

Il semble donc que l'immersion du bois dans de l'eau douce pendant 300 ans n'a pas eu de conséquence sur la lignine.

1.3. Analyse des sucres contenus dans le filtrat du dosage de la lignine de KLASON.

L'analyse des sucres a été réalisée par le LERMAB, le protocole de réalisation de l'expérience est en annexe (protocole de dosage des sucres). Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau 12 : Résultats de l'analyse des sucres

	Rha (mg/L)	Ara (mg/L)	Gal (mg/L)	Glc (mg/L)	Xyl (mg/L)	Man (mg/L)	GalUA (mg/L)	GlcUA (mg/L)	Position des échantillons dans le pieu
5	3,9	7,4	13,1	219,7	322,7	5,5	2,2	0,6	Contrôle
5	4,0	7,4	12,9	220,9	329,2	4,7	2,3	0,4	Contrôle
6	3,1	3,2	9,2	223,2	285,1	16,5	2,3	2,2	Bas du pieu
6	3,1	3,2	8,9	220,7	286,3	16,8	2,7	2,2	Bas du pieu
7	4,1	3,4	13	255,4	316	27,2	3,2	0,6	Haut du pieu

Moyenne des résultats à partir du tableau 12:

Tableau 13 : Moyenne de l'analyse des sucres

	Rha (mg/L)	Ara (mg/L)	Gal (mg/L)	Glc (mg/L)	Xyl (mg/L)	Man (mg/L)	GalUA (mg/L)	GlcUA (mg/L)
Contrôle	3,9	7,4	13,0	220,3	326,0	5,1	2,2	0,5
Bas du pieu	3,1	3,2	9,0	221,9	285,7	16,7	2,5	2,2
Haut du pieu	4,1	3,4	13	255,4	316	27,2	3,2	0,6

Les hémicelluloses de feuillus sont constitués principalement de glucuronoxylane (15-30%) et de glucomannane (2-5%).

Les compositions de ces composés sont :

- **Glucuronoxylane :**

Tableau 14 : Composition du glucuronoxylane

Unité structurale	Ratio molaire
β -D-xylopyranose	10
4-O-Me- α -D-glucopyranose A	1
Groupements acétyles	7

- **Glucomannane :**

Tableau 15 : Composition du glucomannane

Unité structurale	Ratio molaire
β -D-Mannopyranose	1
β -D-Glucopyranose	2

Le glucuronoxylane étant le composé majoritaire (environ 6 fois supérieur au glucomannane) et étant lui-même principalement composé de β -D-xylopyranose (tableau 14), il est normal de trouver une forte proportion de xylose dans le dosage des sucres (tableau 13).

On peut remarquer que nous obtenons une plus faible proportion de glucose comparé au xylose ; ceci est anormal car le glucose est le sucre le plus présent dans le bois. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une plus faible saccharification (transformation des sucres complexes en sucres plus simples) de la cellulose. La saccharification de la cellulose n'est pas complète lors du dosage : en effet l'analyse a été faite sur le filtrat de la lignine de klason et ce protocole n'est pas prévu à cet effet. Durant le dosage des sucres, seuls les sucres simples sont pris en compte, ce qui est probablement la cause de la sous-estimation du glucose par rapport au xylose.

Les hémicelluloses pour leur part sont faciles à saccharifier, on obtient ainsi une forte proportion de sucres simples et donc de xylose.

Les valeurs résultantes de cette analyse n'étant pas comparables entre chaque échantillon, il faut les comparer à l'aide de ratios.

Le xylose ayant une valeur qui semble cohérente (saccharification facile), il est choisi comme référence. Ainsi, pour chaque sucre, on calcule le rapport :

$$ratio = \frac{\text{sucre étudié}}{\text{xylose}} \times 100$$

Tableau 16 : Ratios

	Xyl (mg/L)	Glc/Xyl	Rha/Xyl	Ara/Xyl	Gal/Xyl	Man/Xyl	GalUA/Xyl	GlcUA/Xyl
Contrôle	326	67,6	1,2	2,3	4,0	1,6	0,7	0,2
Bas du pieu	285,7	77,7	1,1	1,1	3,2	5,8	0,9	0,8
Haut du pieu	316	80,8	1,3	1,1	4,1	8,6	1,0	0,2

Avec ces ratios, on confirme l'erreur faite sur le glucose car le ratio glucose/xylose devrait être supérieur à 100%. De plus on observe une forte baisse du xylose pour les échantillons du bas et haut, ainsi qu'une diminution de moitié de l'arabinose/xylose par rapport à l'échantillon de contrôle. Les ratios rhamnose/xylose diminuent eux aussi. Ces sucres correspondants aux hémicelluloses, on observe une fois de plus leur dégradation.

On peut aussi observer une augmentation du galactose, mannose et des acides uroniques.

1.4. Dosage de l'holocellulose.

L'holocellulose est l'ensemble des polysaccharides cellulose et hémicellulose constituant le bois.

Tableau 17 : Résultats dosage de l'holocellulose

	Masse de bois initiale (g)	Masse du creuset anhydre (g)	Masse du creuset après expérience (g)	Masse du précipité sec (g)	Taux holocellulose (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	1,006	44,6355	45,2812	0,6457	64,2	Haut du pieu
2	0,991	52,4097	52,9595	0,5498	55,5	Bas du pieu
3	1,0002	51,3573	51,9051	0,5478	54,77	Bas du pieu
4	1,003	50,0318	50,6759	0,6441	64,2	Haut du pieu
5	0,991	47,7111	48,3444	0,6333	63,9	Contrôle
6	1,005	49,9776	50,5237	0,5461	54,3	Bas du pieu
7	1,003	48,6622	49,3081	0,6459	64,4	Haut du pieu
8	1,006	49,962	50,5926	0,6306	62,7	Contrôle

Moyennes à partir du tableau 17 des taux d'holocellulose dans le haut et bas du pieu ainsi que dans l'échantillon contrôle :

Tableau 18 : Moyennes des taux d'holocellulose

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle	Bibliographie
Moyenne (%)	64,3	54,8	63,3	66,4
Ecart type	0,11	0,58	0,86	-

Le taux d'holocellulose (tableau 18) du bois du bas des pieux est bien inférieur aux autres. Ceci était à prévoir : en effet, les hémicelluloses du bois sont les premières à être attaquées lors de la dégradation du bois. Le taux d'holocellulose en est affecté et diminue, le bas du pieu est plus atteint car étant enterré dans la terre, il a subi plus d'attaques que le haut.

On pourra par la suite calculer le taux d'hémicellulose à partir des taux d'holocellulose et de cellulose du bois. Ainsi, l'hypothèse de l'attaque de l'hémicellulose pourra être vérifiée.

1.5. Dosage de l'alpha cellulose.

Le dosage de l'alpha-cellulose va nous permettre d'obtenir le taux de cellulose des pieux et indirectement le taux d'hémicelluloses.

Tableau 19 : Taux d'alpha cellulose

	Masse holocellulose (g)	Masse de cellulose (g)	% (m cellulose)/ (m holocellulose) (%)	Taux de cellulose (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	0,4018	0,23	57,64	37,0	Haut du pieu
2	0,4033	0,44	109,69	60,9	Bas du pieu
3	0,4	0,31	78,5	43,0	Bas du pieu
4	0,4026	0,23	56,46	36,3	Haut du pieu
5	0,401	0,1275	31,8	20,3	Contrôle
6	0,4017	-0,014	-3,49	-1,9	Bas du pieu
7	0,4016	0,1959	48,78	31,4	Haut du pieu
8	0,402	0,1552	38,61	24,2	Contrôle

Afin d'obtenir les moyennes du taux de cellulose, nous avons supprimé les valeurs absurdes, nous obtenons ainsi une seule valeur pour les échantillons du bas du pieu c'est-à-dire 43 % (tableau 19).

Tableau 20 : Moyenne des taux d'alpha cellulose

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle	Bibliographie
Moyenne (%)	34,9	43	22,3	38,5
Ecart type	3,03	-	2,74	-

Les résultats de cette expérience ne sont pas très concluants. En effet, lors du filtrage de la solution, quelques problèmes ont été rencontrés pour les échantillons du bas du pieu.

Le contenu du bécher ne voulant pas s'écouler (trop visqueux) dans le creuset N°3 pour les échantillons correspondants au bas du pieu, un creuset N°2 a été utilisé sans succès non plus. Puis finalement, la filtration a été effectuée sur un papier filtre préalablement séché et pesé. Le papier filtre a donc été utilisé pour les échantillons 2 et 3, puis l'opération répétée sur toute la seconde moitié des échantillons (5 à 8) pour avoir la même base de comparaison.

Cette technique pose de gros problèmes car on ne peut mélanger correctement sans casser le papier filtre et perdre de la matière par cette occasion. Et si la soude ou l'acide ne réagit pas correctement, il restera des hémicelluloses dans le résidu de cellulose.

Après étude de ces résultats, nous avons envisagé de doser une nouvelle fois la cellulose mais cette fois ci, en suivant la méthode de KURSCHNER et HOFFNER protocole en annexe 1. Or, après réflexion, nous n'avons pas réalisé ce dosage pour des raisons de filtration de la cellulose. En effet, ce n'est pas parce que l'on va changer la méthode d'obtention de la cellulose que celle-ci sera moins dense et donc plus facile à filtrer. Donc même si nous avons utilisé la méthode de KURSCHNER et HOFFNER, lors de la filtration de la cellulose, nous aurions rencontré les mêmes problèmes que pour la méthode de l'alpha-cellulose.

Par comparaison avec les données bibliographiques (tableau 20), on peut remarquer que même si nous obtenons une seule valeur pour le bas du pieu, elle n'est pas très éloignée de celle de la littérature. Le taux d'alpha-cellulose du haut du pieu semble lui aussi ne pas être trop faussé.

A partir des taux d'holocellulose et de cellulose, calculons les taux d'hémicellulose :

Tableau 21 : Taux d'hémicellulose

	Taux d'holocellulose (%)	Taux de cellulose (%)	Taux d'hémicellulose (%)
Haut du pieu	64,3	34,9	29,4
Bas du pieu	54,8	43	11,8
Contrôle	63,3	22,3	41
Bibliographie	66,4	38,5	27,9

On constate (tableau 21) que les hémicelluloses du bas du pieu ont été quasiment divisées par deux. Ce qui confirme l'hypothèse faite au paragraphe 3.1.4. Dosage de l'holocellulose. Les hémicelluloses sont les premières à disparaître lors de la dégradation du bois.

L'échantillon contrôle lui est à laisser de côté, en effet, sa valeur est totalement absurde.

On constate que la valeur du haut du pieu a été sur évaluée, et celle du bas du pieu, sous-évaluée. En effet, d'après la bibliographie, les taux d'hémicelluloses du bois diminuent et n'augmentent en aucun cas. Ces surévaluations et sous-évaluation proviennent sûrement des problèmes rencontrés lors du dosage de la cellulose.

On ne peut donc encore rien conclure, quant à la variation des hémicelluloses.

1.6. Dosage des pentosanes.

Le tableau 22 nous présente les résultats du dosage des pentosanes :

Tableau 22 : Résultats du dosage des pentosanes du bois

	Masse de bois Initiale (g)	Masse du creuset anhydre (g)	Masse du creuset après expérience (g)	Taux de pentosanes (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	0,529	49,78	49,944	18,33	Haut du pieu
2	0,549	49,959	50,0976	14,93	Bas du pieu
3	0,515	49,3608	49,479	13,57	Bas du pieu
4	0,5021	44,9065	45,1014	22,95	Haut du pieu
5	0,5028	50,413	50,5954	21,45	Contrôle
6	0,504	49,8141	49,9655	17,76	Bas du pieu
7	0,5028	49,9507	50,1314	21,25	Haut du pieu
8	0,5051	49,7757	49,9623	21,84	Contrôle

La moyennes à partir du tableau 22 des taux de pentosanes du haut et du bas du pieu, ainsi que des échantillons contrôle :

Tableau 23 : Moyennes des taux de pentosanes

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle	Bibliographie
Moyenne (%)	20,84	15,42	21,65	22-25
Ecart type	2,34	2,14	0,28	-

Les pentosanes sont des sucres à 5 carbones, contenus dans les hémicelluloses. Ils sont constitués d'arabinoses, de xyloses, d'acides galacto-uronique et gluco-uronique. Ce qui constitue une grande partie des hémicelluloses ; on peut ainsi extrapoler l'évolution des hémicelluloses par l'évolution des pentosanes.

Les résultats (cf. tableau 23) montrent une forte diminution du taux de pentosanes dans le bas du pieu, ainsi qu'une diminution moindre pour le haut du pieu. Cette différence est peut être due au fait que le pieu se trouvait enterré et de plus dans la vase, il a ainsi dû être moins lessivé que le haut. De ce fait, les bactéries ont pu s'y développer plus facilement.

Le haut lui étant lessivé régulièrement, il est peut-être plus difficile pour les bactéries de s'y développer.

En comparant les taux de pentosanes aux taux d'hémicelluloses (cf. tableau 18), on remarque que la diminution des hémicelluloses du bas du pieu a été surévaluée et celle du haut du pieu sous-évaluée.

1.7. Dosage des cendres.

Le tableau 24 présente les résultats du dosage des cendres :

Tableau 24 : Résultats taux de cendres

	Masse coupelle anhydre (g)	Masse de bois Initiale (g)	Masse totale après expérience (g)	Taux de cendre (%)	Position des échantillons dans le pieu
1	20,9455	1,0067	20,9626	1,70	Haut du pieu
2	20,4101	1,0021	20,4446	3,44	Bas du pieu
3	20,7917	1,002	20,8249	3,31	Bas du pieu
4	20,137	1,0048	20,1553	1,82	Haut du pieu
5	20,9379	1,0029	20,9492	1,13	Contrôle
6	20,7863	1,0027	20,8261	3,97	Bas du pieu
7	20,132	1,0037	20,1507	1,86	Haut du pieu
8	20,4025	1,0032	20,4126	1,01	Contrôle

Calculs des moyennes du taux de cendres par catégorie d'éprouvette :

Tableau 25 : Moyennes des taux de cendres

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle
Moyenne (%)	1,79	3,38	1,07
Ecart type	0,09	0,35	0,08

On remarque ici que le taux de cendres (tableau 25) des éprouvettes provenant du bas du pieu est environ 2 fois supérieur à celui du haut du pieu et 3 fois supérieur à celui des échantillons de contrôle. De plus après l'expérience, nous avons remarqué que les cendres des échantillons du bas du pieu avaient une couleur brun orange (oxyde de fer) (figure 38). Ceci est peut-être dû à des minéraux qui se seraient introduits dans le bois au cours des années, ce qui expliquerait aussi le taux de cendre élevé de ces échantillons.

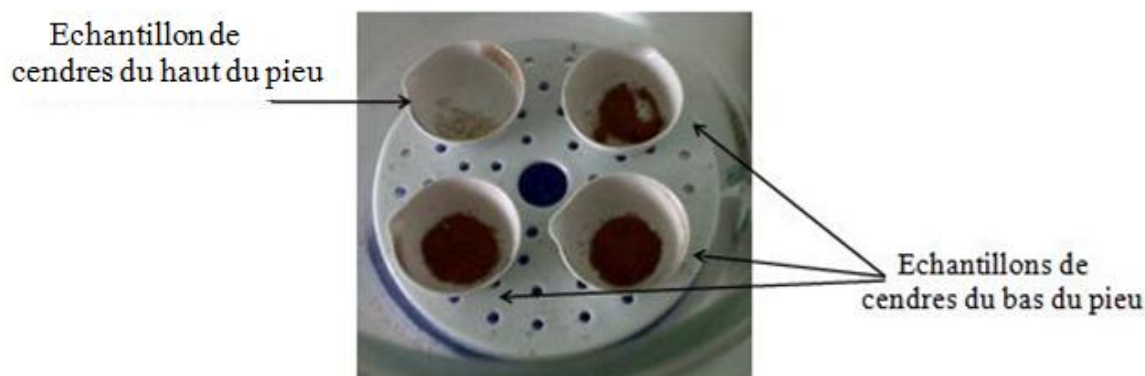


Figure 38 : Echantillons de cendres du haut et bas du pieu

Les taux de cendres se retrouvent dans les taux d'holocellulose, de lignine et de cellulose, on a donc une augmentation de ces taux due aux minéraux se trouvant dans les cendres.

Afin d'obtenir plus de détails sur ces minéraux, nous avons envoyé nos cendres dans un laboratoire de Nancy pour faire une analyse plus poussée des composants des cendres.

1.8. Caractérisation infrarouge des poudres de bois et d'extractible

Comme décrit dans la partie 2, le haut, le bas des pieux et un échantillon de contrôle ont été étudiés directement sur la poudre de bois non extraite. Et il a été fait de même sur 3 poudres correspondantes aux résidus solides de l'extraction à l'eau.

Les spectres ont été retraités pour être plus lisibles et avoir une meilleure base de comparaison. La ligne de base (le zéro), le lissage de la courbe et l'annotation des pics d'intensité ont été ajustés. (Annexe 3)

L'analyse des bandes d'absorption correspondants aux différents composants du bois (annexe 3) permet d'observer des différences intéressantes entre les poudres de bois mais difficilement interprétables pour les poudres d'extractibles.

- **Analyse des spectres des poudres de bois** (annexe 3)

On s'intéresse tout particulièrement aux bandes vers 1740 cm⁻¹ correspondants aux carbonyles (C=O) présents principalement dans les lignines et hémicelluloses. En effet, après les études précédentes, on peut s'attendre à voir une diminution des intensités de ces bandes sur les spectres correspondants au pieu comparé à l'échantillon de contrôle.

De plus, les pics vers 1505 cm⁻¹ (cycle aromatique) et vers 1235 cm⁻¹ (liaison C-O de la lignine) ne semblent pas varier. On peut donc penser que les lignines ne sont pas dégradées mais que la baisse des composés carbonyles correspond à une dégradation des hémicelluloses.

Mais il faut faire attention lors de la comparaison car l'absorption est relative à différents paramètres. Selon la loi de Beer Lambert on a : $A = \varepsilon * l * c$

Avec A l'absorbance à une longueur d'onde donnée, ε le coefficient d'extinction molaire du composé et c la concentration de ce composé

La concentration correspond à celle dans la poudre mais aussi dans la pastille de KBr. De plus, la pastille n'étant pas complètement homogène. Il est alors conseillé de faire des rapports entre les différents composés pour éliminer cette imprécision. (Méthode des intensités relatives)

On prend la bande des alcools (vers 3300 cm⁻¹) comme référence et on compare les bandes des différents spectres comme ci-dessous :

$$\frac{A_{C=O}}{A_{OH}} = \frac{\varepsilon_{C=O} * L * C_{C=O} * C_{\text{échantillon}}}{\varepsilon_{OH} * L * C_{OH} * C_{\text{échantillon}}} = \text{Constante} * \frac{C_{C=O}}{C_{OH}}$$

On trouve alors les résultats suivants pour les pics vers 1740 cm⁻¹ (carbonyles) et vers 1505 cm⁻¹ (aromatiques).

Tableau 22 : Comparaison des intensités relatives des pics des carbonyles et des aromatiques

Echantillon / ratio	Ac=O / AOH	Aaromatiques / AOH
Bas	0.61	0.55
Haut	0.66	0.54
Contrôle	1.03	0.65

On peut remarquer (tableau 26) la faible variation du ratio A aromatiques / AOH, qui est imputable aux imprécisions de la méthode. (Machine et mesures)

Mais le ratio Ac=O / AOH montre bien une nette diminution des groupements carbonyles qui est plus accentuée pour la partie bas du pieu. (Intensité environ 40% plus faible)

Cette méthode confirme bien les observations faites précédemment, les hémicelluloses sont dégradées mais pas la lignine.

- **Analyse des spectres des poudres d'extractibles (annexe 3)**

On observe des différences qualitatives en comparant les spectres mais il est difficile de les interpréter car les extractibles sont de natures très différentes.

On peut tout de même constater qu'il n'y a pas de pic qui diffère grandement (en terme de nombre d'onde) entre les spectres des échantillons du pieu, mais leurs intensités varient.

Cependant les pics du spectre de l'échantillon de contrôle ont des intensités différentes mais il y a aussi des pics différents. (Principalement à 1451 cm⁻¹ et 1183 cm⁻¹)

1.9. Caractérisation des extractibles par GC/MS

Les analyses des extractibles de la partie basse du pieu, issus de l'extraction à l'eau, ont été effectuées suivant les deux méthodes décrites précédemment. L'une par une simple dilution du résidu solide dans le méthanol et l'autre par silylation de celui-ci. Ces deux analyses devraient nous permettre d'observer la plupart des composés extractibles qui ont été extraits à l'eau (qui est le taux d'extractible le plus grand) Cela peut ainsi permettre d'expliquer pourquoi ce taux d'extractibles est si grand alors que le bois a été lessivé durant plusieurs centaines d'années.

La chromatographie gazeuse nous donne des chromatogrammes où on peut observer les temps de rétentions des différents composés séparés et leurs proportions. (annexe 4) Chaque pic correspond à un composé qui sort de la colonne et passe dans le spectromètre de masse. En sélectionnant un pic on peut ainsi avoir le spectre de masse de ce composé, qui correspond à tous les ions qui ont été détectés. En se référant à la base de données interne du logiciel qui compile un grand nombre de spectres de composés, on peut essayer de déterminer celui-ci par comparaison.

Cette détermination est relativement complexe. En effet, il faut que les pics soient bien résolus pour avoir un spectre de masse correct (concentration assez élevée et pas de chevauchement de pics) et la silylation complique l'analyse car elle change la masse des ions formés.

Et même sans cela, de nombreuses molécules parasites sont présentes dû à toutes les manipulations qu'a pu subir l'échantillon (solvants, ...).

Les composés déterminés par la première méthode (au méthanol) sont regroupés dans le tableau 27. Ils correspondent pour une grande part à des extractibles classiques présents dans le bois de chêne, de types Gaiacol, Syringaldéhyde, Acide Syringique, et vanilline. Cela montre bien que ces extractibles sont toujours présents dans le bois et qu'ils n'ont pas été lessivés ou du moins de façon non virulente au vu de leurs proportions non négligeables.

Tableau 23 : Liste des composés identifiés par l'analyse au méthanol

Composé	Temps de rétention
Guaiacylacétone	25.79
Vanilic Acid	26.42
Acetyl Vanalin	26.45
Dodecyl Acrylate	27.25
Syringaldehyde	27.33
Acetosyringone	28.99
Syringic Acid	29.14
Oleic Acid	31.65
Stearin, 1, 3 –di	31.82
Abietic Acid	36.31
Vanilin (2,4-dinitropheny)hydrazone	39.72

Les composés de la seconde méthode étant plus complexes à analyser de par leurs grandes masses et la silylation, il est difficile de déterminer précisément leurs natures de ceux-ci. Mais un grand nombre d'acides gras de fortes masses moléculaires sont présents et on peut aussi observer de faibles quantités de polysaccharides (représentées par des pics de faibles intensités aux alentours de 31,7 min). Ces derniers ne sont pas identifiables mais pourraient être de type galactopyranosyle ou encore sous forme d'acide glucopyran-uronique. Quoiqu'il en soit ces composés peuvent provenir d'une dégradation des hémicelluloses. La présence d'acides gras montre que l'extraction à l'éther de pétrole n'a pas extrait tous les corps gras et cela entraîne une surestimation du taux d'extractibles à l'eau.

Ces analyses confirment au moins en partie les grandes valeurs des taux d'extractibles à l'eau trouvées pour les échantillons relatifs au pieu. En effet, on constate que les extractibles classiques du chêne sont toujours présents dans le bois (contrairement à ce que l'on peut trouver dans la littérature) et que l'on retrouve aussi d'autres molécules de types acides gras en grande quantité.

La possible présence de polysaccharides de type hémicellulose va aussi dans le sens de ce qui a été trouvé précédemment, c'est à dire vers une dégradation de ces dernières.

1.10. Conclusion générale sur la caractérisation chimique et ratios.

Afin de conclure quant à la caractérisation chimique des pieux, on peut réaliser quelques ratios. Ceux-ci permettent de réduire la variabilité de résultat des échantillons et nous renseignent sur l'avancement de la dégradation du bois.

Le tableau ci-dessous nous expose les ratios :

Tableau 24 : Ratio holocellulose/ lignine

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle	Bibliographie
$\frac{\text{taux d'holocellulose}}{\text{taux de lignine}}$	2,53	2,27	2,37	2,55

Tableau 25 : Ratio pentosanes/lignine

	Haut du pieu	Bas du pieu	Contrôle	Bibliographie
$\frac{\text{taux de pentosanes}}{\text{taux de lignine}}$	0,82	0,64	0,81	0,85

On observe bien une forte diminution du ratio (tableau 28) pour le bas du pieu comparé à l'échantillon de contrôle et à la bibliographie. Ce qui est cohérent avec la diminution des hémicelluloses qui a pu être observée lors du dosage des pentosanes et des sucres simples. En effet, le ratio des pentosanes/lignine montre bien une dégradation avancée des pentosanes et donc des hémicelluloses du bas du pieu.

Le ratio holocellulose/lignine du haut du pieu paraît aberrant, il devrait être inférieur à celui du contrôle. La lignine ne variant pas, on en déduit donc qu'il y a sûrement eu des erreurs lors des manipulations. Mais le ratio du haut du pieu reste inférieur à celui de la bibliographie et même si cela est faible, les ratios de pentosanes confirment aussi une faible dégradation (tableau 29).

2. CARACTERISATION ANATOMIQUE

La caractérisation chimique des pieux, nous a révélé quelques changements dans la composition chimique de ceux-ci. Etudions maintenant au microscope électronique à balayage la structure interne des pieux.

Cette étude a été réalisée par un groupe de première année.

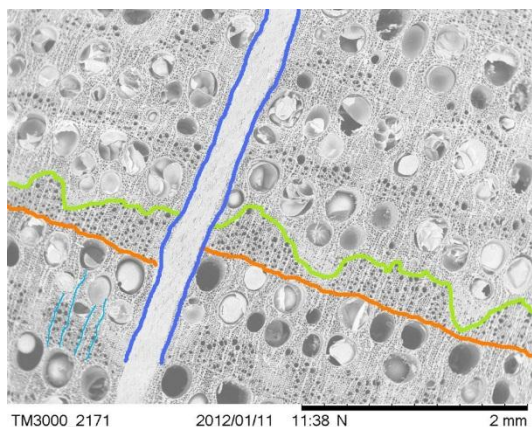


Figure 39 : Chêne

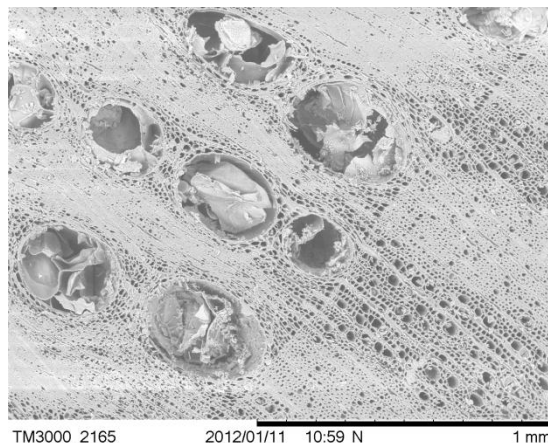


Figure 40 : Chêne des pieux

Si on compare le chêne des pieux (figure 39) à celui à un chêne normal (figure 40), on remarque que les cellules du chêne des pieux ont l'air compacté surtout au niveau des fibres, on ne distingue plus aucun lumen. Les vaisseaux du bois de printemps semblent étirés dans le sens radial et possèdent une très grosse quantité de thylles qui semblent très ramifiés et désordonnés.

- **Détail d'un vaisseau de bois de printemps :**

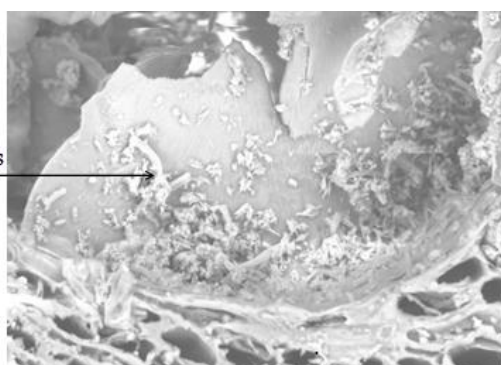


Figure41 : Coupe transversale d'un vaisseau du bois de printemps

Sur cette photographie (figure 41), on peut distinguer des micros galeries sur le thylle. Elles ont probablement été creusées par des bactéries. De plus, les cellules de parenchymes semblent étirées.

On remarque ici (figure 42), que les vaisseaux sont extrêmement obstrués par des thylles. On observe une fois encore les galeries creusées par les bactéries.

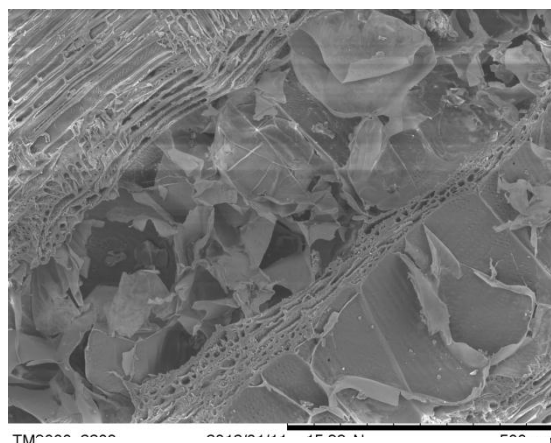
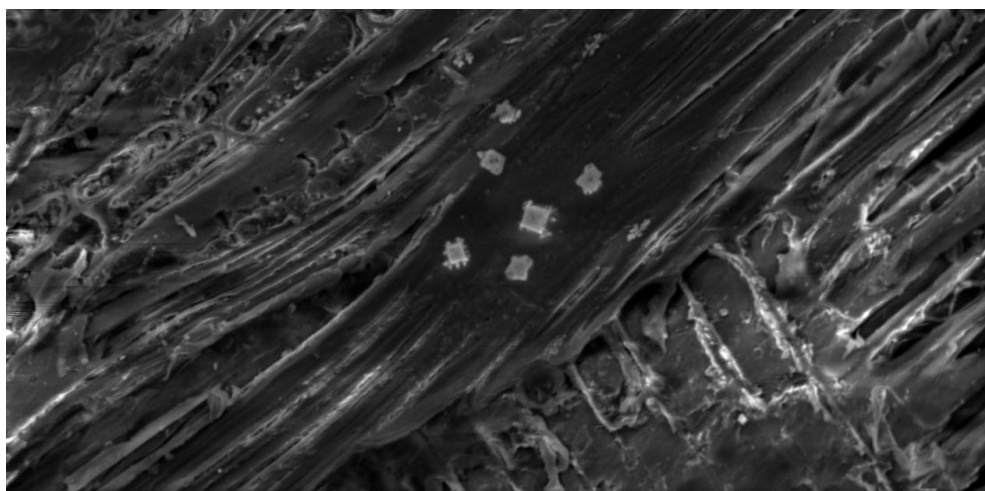


Figure 42 : Coupe radiale d'un vaisseau du bois de printemps



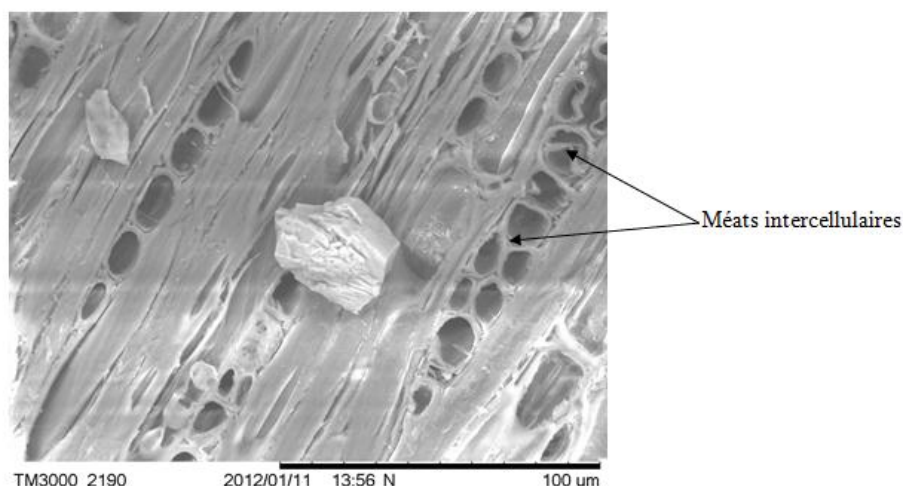
TM3000_2214

2012/01/11 16:00 N

100 um

Figure 43 : Coupe radiale

Sur la figure 43, on distingue 6 cristaux au niveau du parenchyme longitudinal. Ces cristaux se sont probablement formés au cours du temps et sont probablement d'origine végétale.



TM3000_2190

2012/01/11 13:56 N

100 um

Figure 43 : Coupe tangentielle

Sur la figure 43, on remarque au premier plan un cristal posé sur les cellules. De plus, les cellules de parenchyme longitudinal ainsi que les fibres paraissent très compactées et les cellules des rayons ligneux ne semblent pas parfaitement accolées. On distingue à certains endroits des méats intercellulaires, ce qui indique que le bois a subi des contraintes mécaniques.

- **Conclusion :**

On peut donc conclure qu'il y a eu quelques changements notables au niveau de la compacité des cellules et de leur forme. On remarque également la présence de cristaux. On a par ailleurs pu remarquer que les thylles étaient largement présents dans les vaisseaux du bois de printemps et qu'ils étaient comme creusés à certains endroits. Ces changements anatomiques vont avoir un impact sur les propriétés physique du bois.

3. CARACTERISATION PHYSIQUE

Les expériences ayant été faites par 4 groupes de TP différents, nous afficherons seulement les valeurs moyennes qui nous ont été communiquées par chaque groupe de TP, et ce dans le but de ne pas avoir trop de valeur.

3.1. Humidité initiale et masse volumique.

3.1.1. Humidité initiale.

Le tableau 30 introduit les résultats de l'humidité initiale du bois :

Tableau 26 : Humidité initiale du bois

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4
H_i moyenne (%)	76,8	64,5	65,63	60,8
Ecart type	1,09	1.10	2,37	12,6

Toutes les valeurs (cf. tableau 30) se situent entre 77% et 60 % d'humidité relative, il n'y a donc pas d'écart trop important. Si on fait encore une moyenne de ces quatre valeurs, on obtient une humidité relative d'environ 67%. Cette valeur semble correcte. En effet, les pieux ont été immergés pendant 300 ans puis stockés à l'extérieur, ce qui sous-entend une humidité relative élevée.

3.1.2. Masses volumiques.

Le tableau 31 introduit les valeurs des masses volumiques :

Tableau 27 : Masses volumiques du bois

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Bibliographie
ρ_0(kg/m³)	720	670	716	730	650
Ecart type	22,95	23,3	32,4	13,67	-
$\rho_{12\%}$ (kg/m³)	843	730	743	760	685,26
Ecart type	23,65	0,89	26,15	10,45	-
ρ_b(kg/m³)	566	551	570	560	550
Ecart type	19,27	9,90	8,84	8,88	-

Remarquons ici que les écarts types des valeurs des groupes 1 et 3 sont toujours très élevés, on peut soupçonner des imprécisions lors des pesées ou des mesures. Si on compare les résultats expérimentaux (cf. tableau 31) aux valeurs bibliographiques, même en tenant compte des erreurs expérimentales, nos valeurs sont toujours plus élevées.

Comme on a pu le voir dans la partie bibliographie, une des conséquences de l'immersion du bois est la variation des propriétés hygrométriques. D'où les différences entre les valeurs expérimentales et celles de la bibliographie. En effet, le bois des pieux a perdu de l'hémicellulose, ce qui va diminuer sa masse anhydre puisqu'il y a perte de composé. De plus, cette perte d'hémicellulose engendre aussi une augmentation de la masse humide du bois. Ce phénomène est dû au fait que la perte d'hémicellulose va créer de nouveaux pores où l'eau va pouvoir s'infiltrer (gonflement des parois cellulaires du bois par l'absorption d'eau). De plus, il y a diminution de la cellulose cristalline et augmentation de la cellulose amorphe. Or la cellulose amorphe absorbe très facilement les molécules d'eau, on a donc lors d'une augmentation de l'humidité, une prise de masse du bois plus importante. D'où l'augmentation du volume saturé du bois engendrant une diminution de la masse volumique basale et une augmentation de la masse volumique à 12% d'humidité.

3.2. Retraits du bois.

Tableau 28 : Retraits du bois

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Moyenne	Bibliographie
R_t (%)	14,7	12,83	11,67	12,6(0,44)	12,95	Entre 7,5 et 12
R_r (%)	6,6	6,92	5,69	6,1 (0,29)	6,33	Entre 3,5 et 6
R_v (%)	22,2	19,35	17,53	23 (0,75)	20,52	Entre 11 et 18
r_t (%)	-	-	0,39	0,42	0,405	Entre 0,25 et 0,3
r_r (%)	-	-	0,19	0,20	0,195	Entre 0,10 et 0,13
r_v (%)	-	-	0,58	0,78	0,68	0,4

Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types.

Les résultats du retrait du bois (tableau 32) sont aussi supérieurs à ceux de la littérature et ce toujours à cause des variations hygrométrique apportées par la perte d'hémicellulose et la baisse de la cristallinité de la cellulose. En effet, comme il y a une plus grande absorption d'eau, les dimensions du pieu augmentent. Et en même temps, les dimensions anhydres sont plus faibles puisqu'on a perdu une partie d'un composant du bois. D'où l'augmentation des retraits et des coefficients de retrait.

3.3. Conclusion générale quant à la caractérisation physique des pieux.

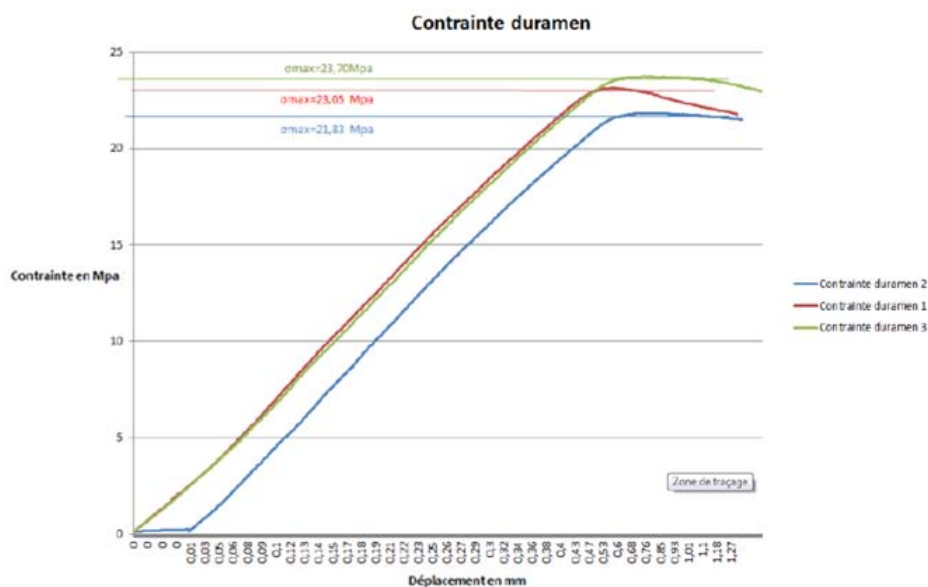
Comme on l'a vu dans cette partie, l'immersion du bois dans de l'eau douce pendant plusieurs centaines d'années a de faibles conséquences sur les propriétés physiques de celui-ci. De plus, les pieux utilisés en tant que fondation restent immergés la plupart du temps ainsi, son hygrométrie et donc ses dimensions varient faiblement.

4. CARACTERISATION MECANIQUE

Les tests de compression axiale ont été réalisés par deux groupes de première année dans le cadre de leurs travaux pratiques d'anatomie du bois. Ces deux groupes n'ayant pas réalisé les tests de la même façon, nous allons donc séparer les résultats des tests en compression axiale en deux parties.

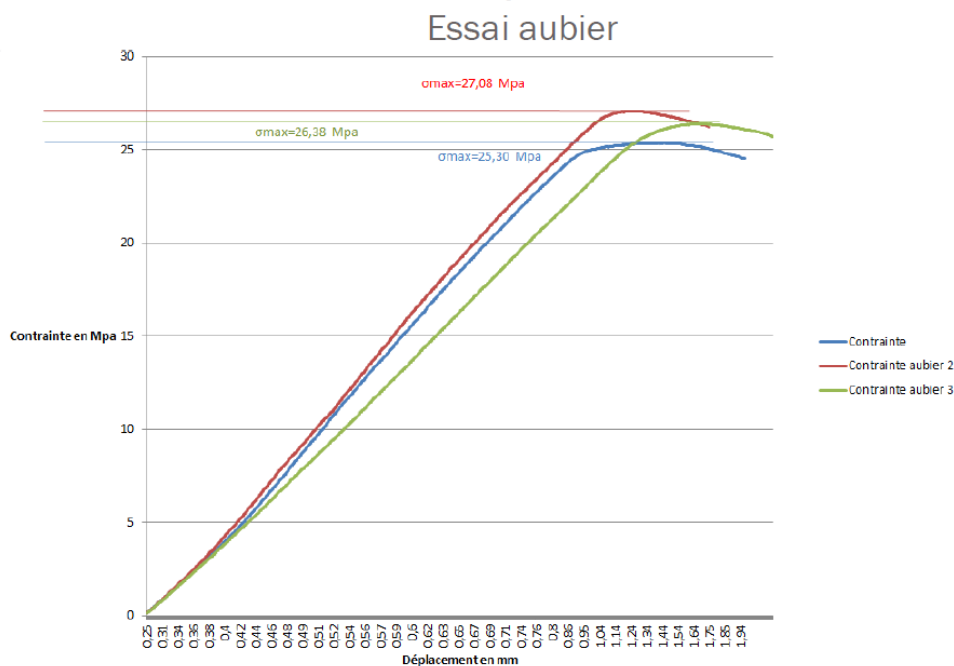
4.1. Tests de compression axiale groupe 2.

4.1.1. Compression axiale du duramen.



Graphique 1 : Contrainte de compression axiale du duramen en Mpa.

4.1.2. Compression axiale de l'aubier.



Graphique 2 : Contrainte de compression axiale de l'aubier en Mpa

Afin d'obtenir une valeur type pour notre bois, nous avons fait la moyenne des valeurs précédentes :

Tableau 29 : Moyenne des contraintes de compression

	Duramen	Aubier	Bibliographie chêne à 12%
Moyenne (Mpa)	23	26	58
Ecart type	0,95	0,73	-

Une différence considérable est remarquable dans le tableau 33 entre la valeur donnée par la bibliographie et les résultats obtenus. En effet la valeur donnée par la bibliographie est deux fois supérieure à celles mesurées. Cet écart est dû au fait que les éprouvettes utilisées pour les tests mécaniques, n'étaient pas à une humidité de 12% mais leur humidité saturées c'est-à-dire environs 65 %. Or la valeur donnée dans la bibliographie est celle d'un chêne à une humidité de 12%

• **Transformation des résultats pour une humidité de 65 % à une humidité de 12 % :**

La démarche d'obtention de la contrainte à la rupture d'un bois pour une humidité donnée est décrite dans le Wood Handbook 4 ,1999.

$$P = P_{12} \left(\frac{P_{12}}{P_g} \right)^{\left(\frac{12-M}{M_p-12} \right)}$$

Figure 6 : formule calcul de la contrainte de compression du bois pour une humidité donnée (Wood Handbook 4,1999)

Avec : P_{12} le module de rupture du bois pour une humidité relative de 12% en Mpa
 P_g le module de rupture du bois vert en Mpa
 M_p humidité donnée par les abaques en %
 M humidité relative du bois en %

Il a été décidé de calculer la contrainte de compression à la rupture à 65% d'humidité relative du bois donné par la bibliographie. Les valeurs P_{12} , P_g et M_p ont été obtenues à l'aide d'abaques ou de courbes, celle-ci sont en annexe 5.

De plus, sachant qu'au point de saturation des fibres, les propriétés physiques d'un bois ne changent plus, la contrainte de compression axiale sera donc étudiée pour une humidité relative du bois de 30%, valeur correspondant au PFS du Quercus petraea (Edith GUILLEY, 2000).

Application numérique :

$$P = 58 \times \frac{58}{22,7} \left(\frac{12-25}{25-12} \right) = 22,7 Mpa$$

La contrainte à la rupture en compression axiale du chêne sessile à 65 % d'humidité relative est donc de 22,7 Mpa.

En comparant cette valeur aux résultats trouvés précédemment (tableau 33), il en est déduit que les résultats des tests de compression axiale sont cohérents. Et ainsi que le chêne n'a en aucun cas perdu ces propriétés de compression axiale.

4.2. Tests de compression axiale du groupe 3.

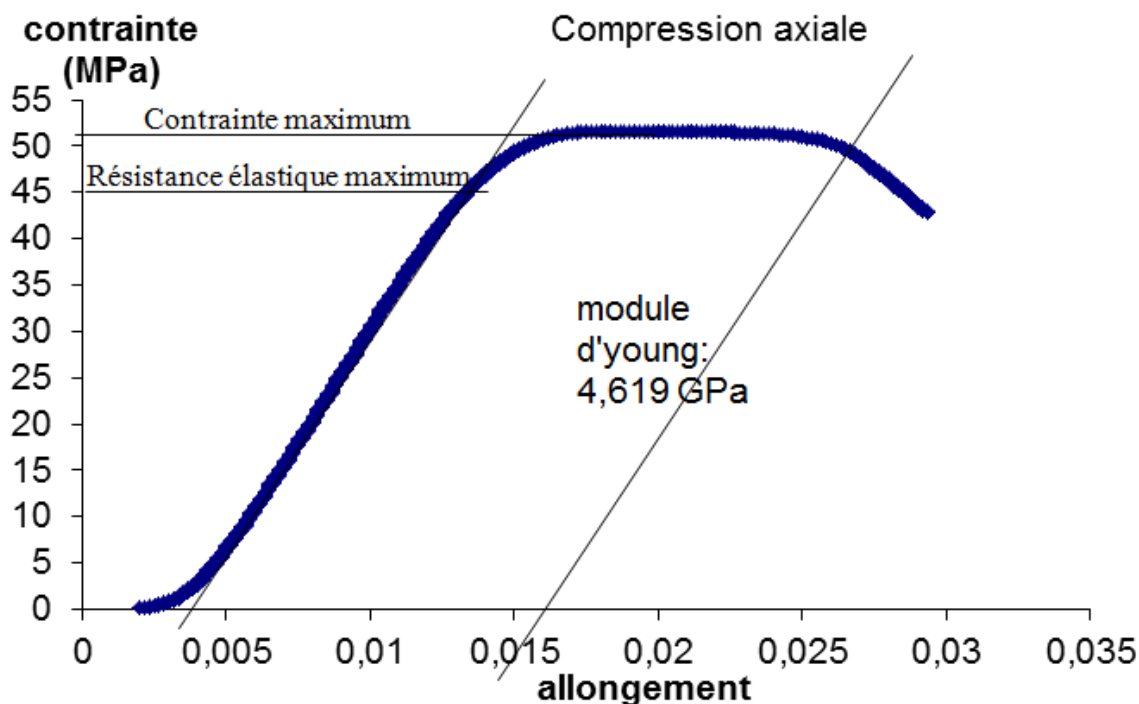
Pour ce groupe, les essais ont été réalisés sur 14 éprouvettes de dimension 20×20×60 mm à 12 % d'humidité. Il n'y a donc pas lieu de recalculer la contrainte de compression axiale du chêne sessile à 65%.

De plus, ce groupe lui, n'a pas différencié l'aubier du duramen pour ces essais. Une fois encore, afin de simplifier l'étude, une moyenne sera calculée.

4.2.1. Analyse des résultats.

Tableau 30 : Contrainte de compression à la rupture et module de Young

N° d'éprouvettes	Résistance élastique maximum (Mpa)	Contrainte à la rupture (Mpa)
1	37,55	46,975
2	45,6	51,575
3	42,1	51,075
4	43,65	50,225
5	47,675	54,375
6	43,6	51,15
7	44,175	53,175
8	48,6	53,95
9	40,475	48,5
10	45,35	53,3
11	47,225	51,3
12	47,525	53,575
13	46,9	52,525
14	43,125	50,175
Moyenne	45	52
Ecart type	3,1	2,13



Graphique 3 : Compression axiale de l'échantillon 2

La bibliographie nous donne une contrainte à la rupture de 58 Mpa, les résultats nous donnent une valeur moyenne de 52 Mpa avec un écart type de 2,13 (cf. tableau 26). Les valeurs expérimentales et la valeur bibliographique sont très proches. On peut donc supposer que la contrainte de compression des pieux n'a pas varié avec le temps.

L'étude du graphique 3, nous laisse paraître que pour la contrainte maximum de compression axiale, on a un allongement d'environ 0,015 mm. Cette valeur est faible et pourrait être négligée : en effet, pour l'utilisation de pieux comme fondation, une variation de dimension de 0,015 mm est négligeable. De plus cette valeur est une valeur maximale, et en général, le bois n'est jamais utilisé au maximum de ses capacités, on joue toujours la sûreté, ce qui est compréhensible.

4.3. Conclusion générale sur les propriétés mécanique des pieux.

D'après les résultats vus précédemment (tableaux 33 et 34), la contrainte de compression axiale des pieux n'a pas ou très peu varié. Or, la compression est une des propriétés mécaniques les plus importantes pour l'utilisation de pieux comme fondation. Ce qui laisse entendre que même après 300 ans d'immersion dans de l'eau douce, les pieux sont aptes mécaniquement à être utilisés comme fondation.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de caractériser chimiquement, physiquement, anatomiquement et mécaniquement les pieux.

Ainsi, si on reprend le tableau 3 cité dans la partie bibliographie, on peut maintenant constater que presque tous les résultats de la caractérisation chimique concordent avec ceux de la bibliographie :

- Le taux d'holocellulose diminue,
- Les hémicelluloses diminuent fortement surtout pour le bas du pieu.
- Les taux de lignine et de cellulose restent stables puisque nous sommes dans le cas d'une immersion courte.
- Les minéraux augmentent.

Par contre, nos taux d'extractions ne sont pas du tout en concordance avec ceux de la bibliographie, En effet, d'après la bibliographie, ils devraient diminuer mais nos taux eux, augmentent pour des raisons que nous ignorons. C'est pourquoi des recherches plus approfondies sur ce problème seraient à envisager. (Utilisation de la RMN).

L'étude des sucres quant à elle, n'a pas été totalement prometteuse, elle serait aussi à approfondir.

En ce qui concerne la caractérisation physique, les résultats sont en concordances avec ceux de la bibliographie, on remarque une variation des propriétés hygroscopiques du bois.

La caractérisation anatomique nous donne quelques informations supplémentaires sur la face interne du bois, l'attaque de bactéries dans le bois est confirmée.

Pour ce qui est de la caractérisation mécanique, on constate que la contrainte de rupture à la compression a très peu varié. Cette variation est quasiment négligeable, les propriétés mécaniques du bois n'ont donc pas été affectées par l'immersion du bois 300 ans durant.

On peut donc conclure que du chêne immergé pendant 300 ans dans de l'eau douce a toujours les propriétés nécessaires pour être utilisé comme fondation. Même après une immersion de 300 ans, les propriétés du chêne ne varient quasiment pas.

BIBLIOGRAPHIE

BABINSKI, L., ZBOROWSKA, M., GAJEWSKA, J., WALISZEWSKA, B., PRADZYNSKI, W. *Decomposition of the contemporary oak wood (Quercus Sp.) in conditions of the wet archeological site in Biskupin.*

BJÖRDAL, C., NILSSON, T., DANIEL, G. *Microbial decay of waterlogged archeological wood found in Sweden. International biodeterioration and biodegradation. 1998*

ESTEBAN, L., PALACIOS, P., FERNANDEZ, F., GUINDEO, A., CONDE, M., BAONZA, V. *Sorption and thermodynamic properties of juvenile Pinus sylvestris L. wood after 103 years of submersion. Holzforshung. 2008, Vol. 62, p. 745-751*

FOREST PRODUCTS LABORATORY. *Wood handbook -Wood as an engineering material.* Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service. Livre 4, mechanical properties, p. 34-35.

FREDON, E., DURET, X. *Travaux pratiques de chimie du bois 2010-2011. ENSTIB Université de Lorraine.*

GUILLEY, E. *LA DENSITE DU BOIS DE CHENE SESSILE (Quercus petraea Liebl.) : Elaboration d'un modèle pour l'analyse des variabilités intra- et inter-arbre; Origine et évaluation non destructive de l'effet « arbre »; Interprétation anatomique du modèle proposé. Thèse de doctorat. Sciences forestières et Sciences du bois. Nancy : Institut National de la Recherche Agronomique, 2000. Disponible sur <http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/50/05/80/PDF/GUILLEY-Edith.pdf>*

[Consulté le 22 décembre 2011]

HILL, C. *Wood modification: chemical, thermal and other processes.*, John Wiley & Sons. 2006.

HOFFMANN, JONES, M., *Structure and degradation process for waterlogged archeological wood.* Avril 1989,

SANDAK, A., SANDAK, J., ZBOROWSKA, M., *et al.* Near infrared spectroscopy as a tool for archaeological wood characterization. *Journal of Archaeological Science.* 2010, n°37, p.2093-2101.

TAPPI. *Sampling and preparing wood for analysis.* T 257 cm-02, 2002.

TAPPI. *Acid-insoluble lignin in wood and pulp.* T 222 om-02, 2002.

TAPPI. *Preparation of wood for chemical analysis.* T 264 cm-97, 2007.

TAPPI. Solvent extractives of wood and pulp. T 204 cm-97, mars 2007.

TAPPI. Pentosans in wood and pulp. T203 OM-88.

TAPPI. Ash in wood and pulp. T 211 CM-86.

TECHNIQUE DU BOIS ET DE L'AMEUBLEMENT (C.T.B.A.). Le chêne structure, juin 2007. CTBA 75012 Paris.

UÇAR, G., YILGÖR, N. Chemical and technological properties of 300 years waterlogged wood (Abies bornmülleriana M.). Holz als Roh- und Werkstoff. 1995, Vol. 53, n°2, p.129-32

YILGÖR, N., KÖSE, C., NAMI KARTAL, S. Effect of 300 years water-logging on chemical properties and natural decay and termite resistance of wood Abies bornmülleriana M.. Wood Research. 2005, Vol. 50, n°4, p.35-42

ANNEXES

ANNEXE 1 : Dosage de la cellulose dans un végétal suivant la méthode de KURSCHNER et HOFFNER.

Le bois est composé de lignine qui est elle-même composé de cellulose et d'hémicellulose. Ici, nous nous intéressons au pourcentage de cellulose que contient notre bois, nous allons donc doser la cellulose de notre bois. Pour ce faire, on va attaquer la lignine par de l'acide nitrique.

- **Mode opératoire :**

- 1) Dans un ballon de 500 mL est introduit 2 g de végétal.
- 2) On verse 40 mL d'éthanol à 96% puis 10 mL d'acide nitrique à 13,5M dans un bécher.
- 3) La solution contenue dans le bécher est versée rapidement dans le ballon contenant le bois. Porter à reflux (douce ébullition) au bain marie.
- 4) L'ébullition est réalisée sous hotte fermé car il y a risque d'explosions par l'extrémité du réfrigérant. Ces explosions peuvent entraîner la perte de sciures, en effet, celle-ci sont projetées dans le réfrigérant ; ce qui fausse le résultat de l'expérience. C'est pourquoi, on place du coton à l'extrémité du réfrigérant, si celui-ci saute, le chauffage est immédiatement réduit.

La lignine est transformée en produits nitrophénoliques solubles dans l'alcool et les hémicelluloses sont hydrolysées.

- 5) Après une heure de douce ébullition, un creuset filtrant n°4 est séché et pesé. La solution liquide est versée dans le creuset et filtrée sous vide ; la sciure elle, est laissée dans le ballon.
- 6) 50 mL de mélange d'éthanol 96% et d'acide nitrique 1,35 M (mélange vu précédemment 1)) est versé dans le ballon contenant la sciure. Laisser bouillir pendant 1 heure.
- 7) L'opération est répétée une troisième fois puis filtrer sous vide dans le creuset. Le résidu est lavé avec de l'eau distillée chaude et séché à masse constante (12 h à 103°C).

- **Expression des résultats :**

$$\%_{\text{cellulose}} = \frac{\text{Masse du résidu}}{\text{Masse de la prise d'essai}} \times 100$$

Avec : Masse du résidu = Masse creuset avec résidu – Masse creuset anhydre

L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide, par contre on y trouve quelques inconvénients :

- le mélange d'éthanol 96% et d'acide nitrique à 1,35 M doit être préparé au dernier moment, la cellulose obtenue est impure et dégradée.

ANNEXE 2 : Dosage des sucres par chromatographie ionique

1. Protocole de dosage des sucres :

HPLC-PAD analyses (sucres + acides uroniques sur PA20)

Separation and quantification of neutral sugars and uronic acids were performed using a Dionex ICS-3000 system consisting of a SP gradient pump, an AS autosampler, an ED electrochemical detector with a gold working electrode, an Ag/AgCl reference electrode and Chromeleon version 6.8 (Dionex Corp., USA). A Carbopac PA20 (3 x 150 mm, Dionex) column with a guard column (3 x 50 mm, Dionex) was used as a stationary phase. The mobile phase consisted of water, 250 mM NaOH and 1 M NaOAc/20 mM NaOH. These eluents were prepared by dilution of a 46-48% sodium hydroxide solution (Fisher Scientific) and anhydrous sodium acetate (Sigma-Aldrich) in ultrapure water. Monosaccharides and uronic acids are separated respectively using isocratic conditions and linear gradient elution as described in table 1.

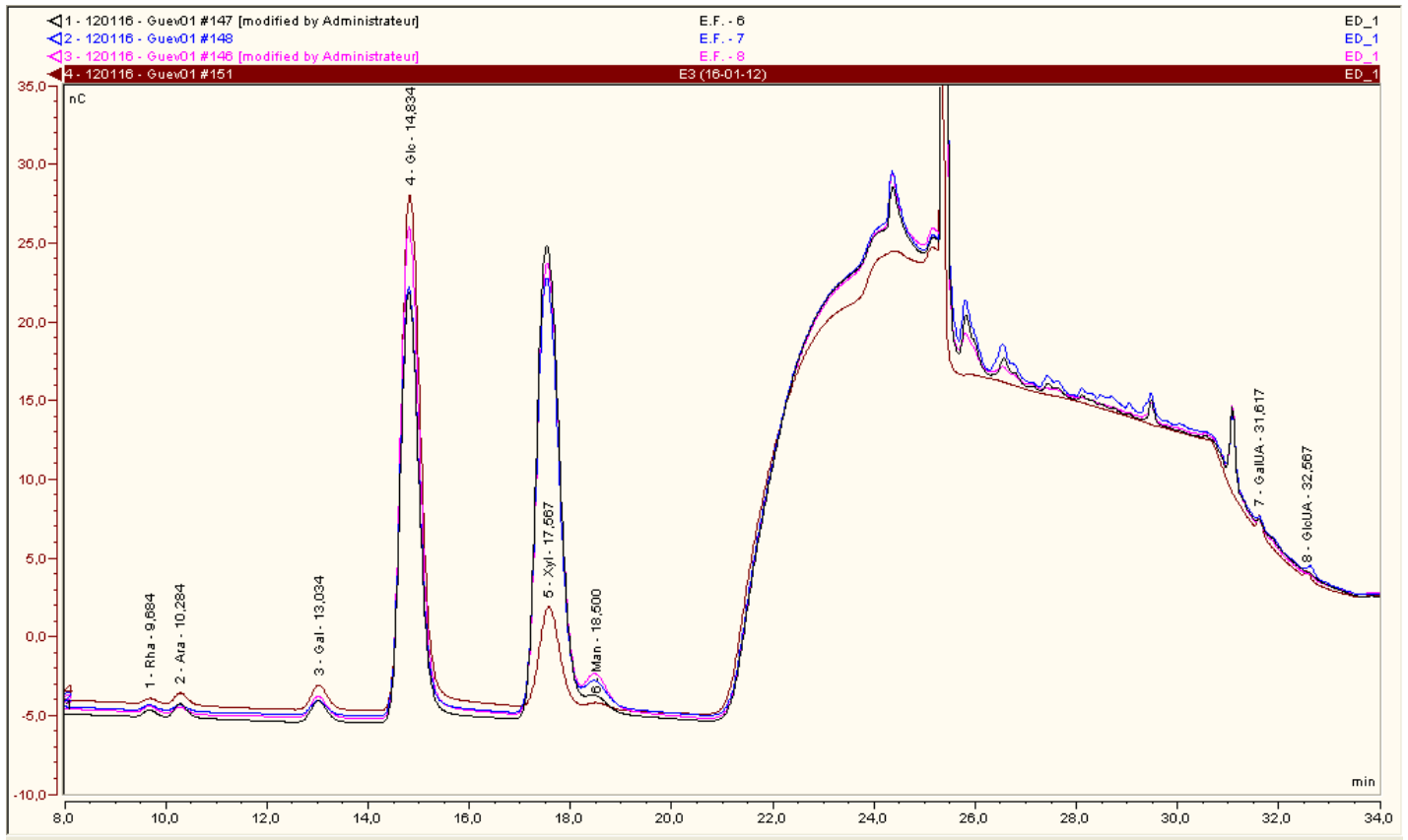
Time (min)	H ₂ O %	250 mM NaOH (%)	1 M NaOAc/20 mM NaOH (%)
-24	0	100	0
-14	0	100	0
-10	99,2	0,8	0
0	99,2	0,8	0
18	99,2	0,8	0
20	75	20	5
23	75	20	5
37	40	20	40
37,1	40	20	40
41	0	100	0

All eluents were degassed before use by flushing helium through for 20 min; subsequently they were kept under a constant helium pressure (eluent degassing module, Dionex). After each run, the column was washed for 10 min with 250 mM NaOH solution and reequilibrated for 10 min with the starting conditions. Samples were injected through a 25 μ L full loop and separations were performed 35 °C at a rate of 0,4 mL/min. The pulse sequence for pulsed amperometric detection consisted of a potential of +100mV (0–200ms), +100mV integration (200–400 ms), -2000mV (410–420 ms), +600mV (430ms), and -100mV (440–500ms).

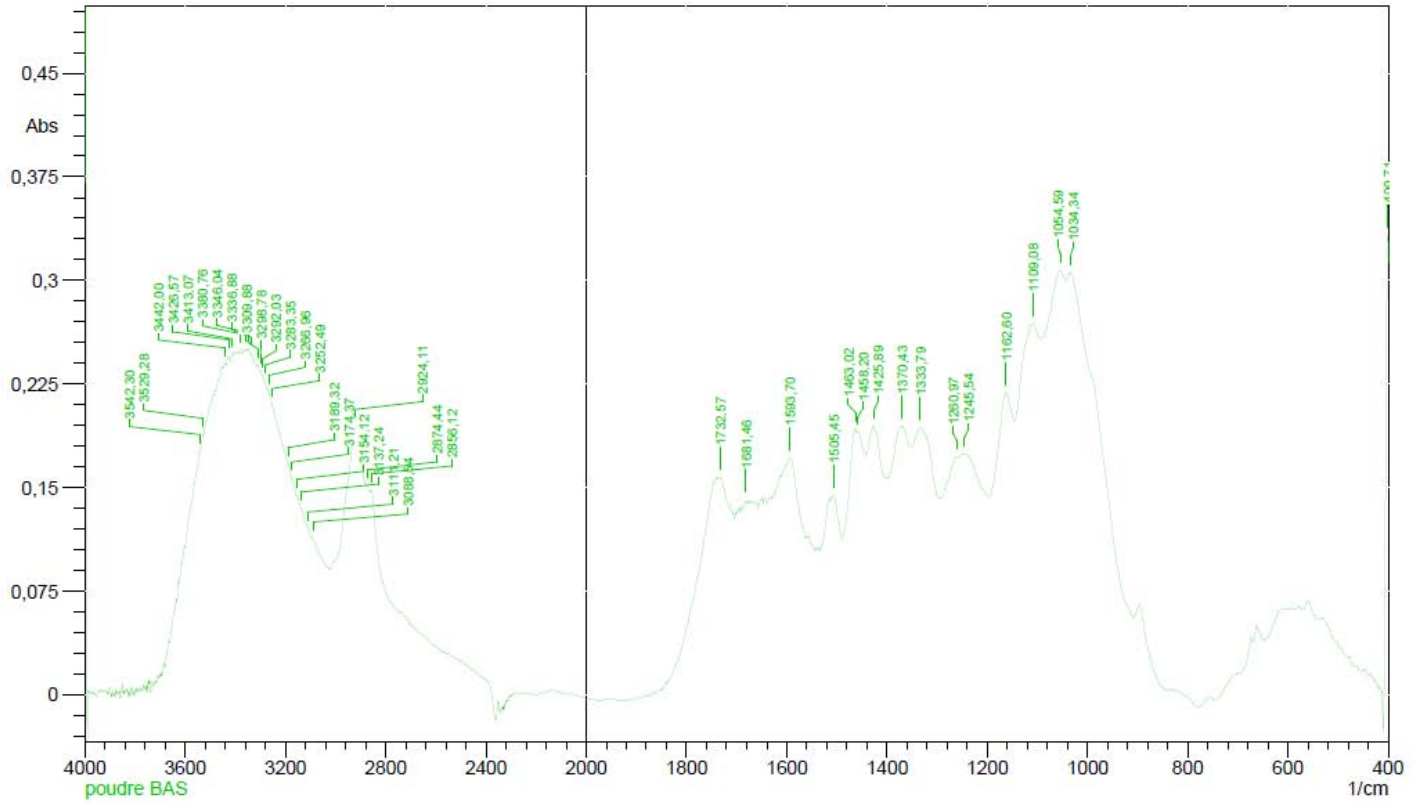


Dionex ICS-3000 system

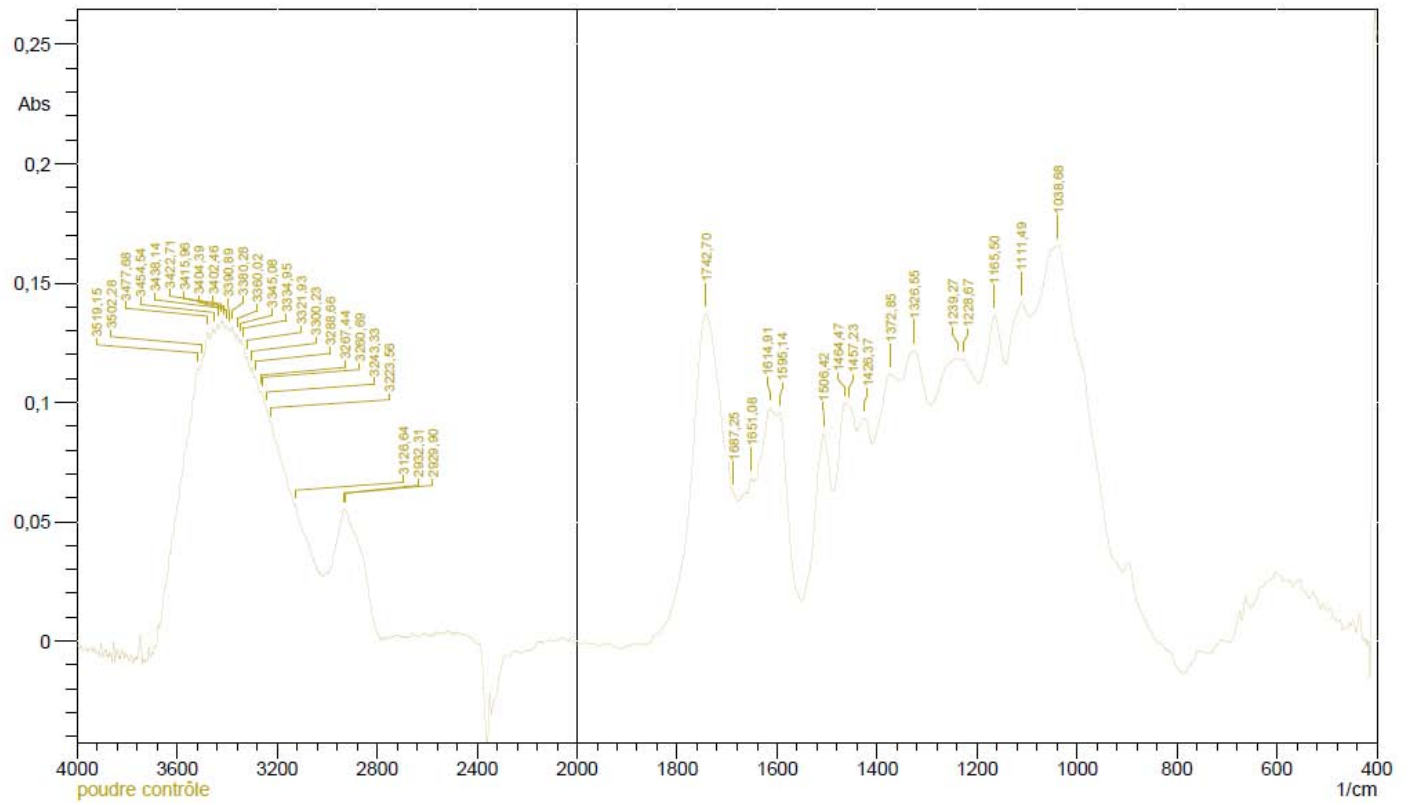
2. Chromatogrammes



Chromatogrammes superposés des échantillons correspondants au haut, bas du pieu et à l'échantillon de contrôle, respectivement 8, 7, 6

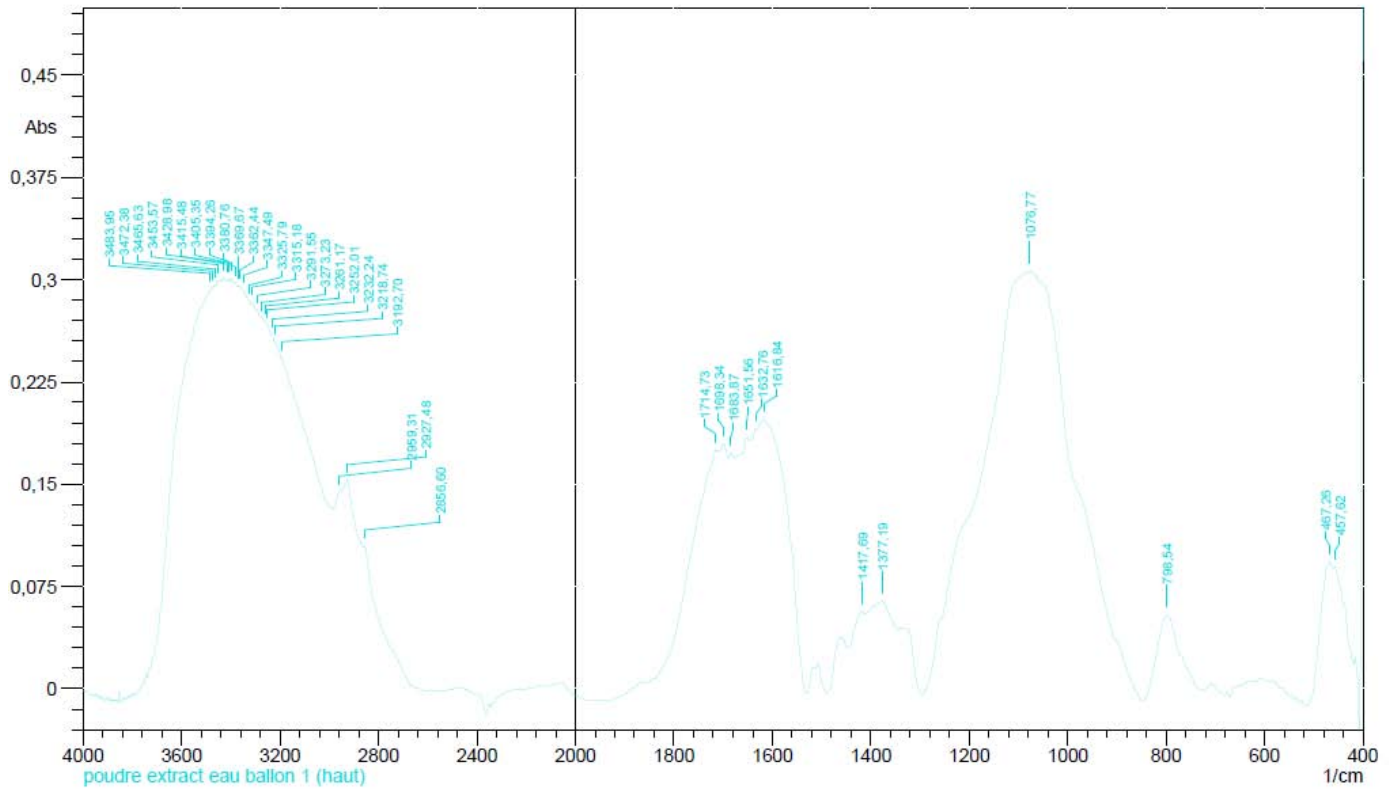


Spectre final, après lissage et annotation des pics (bas)

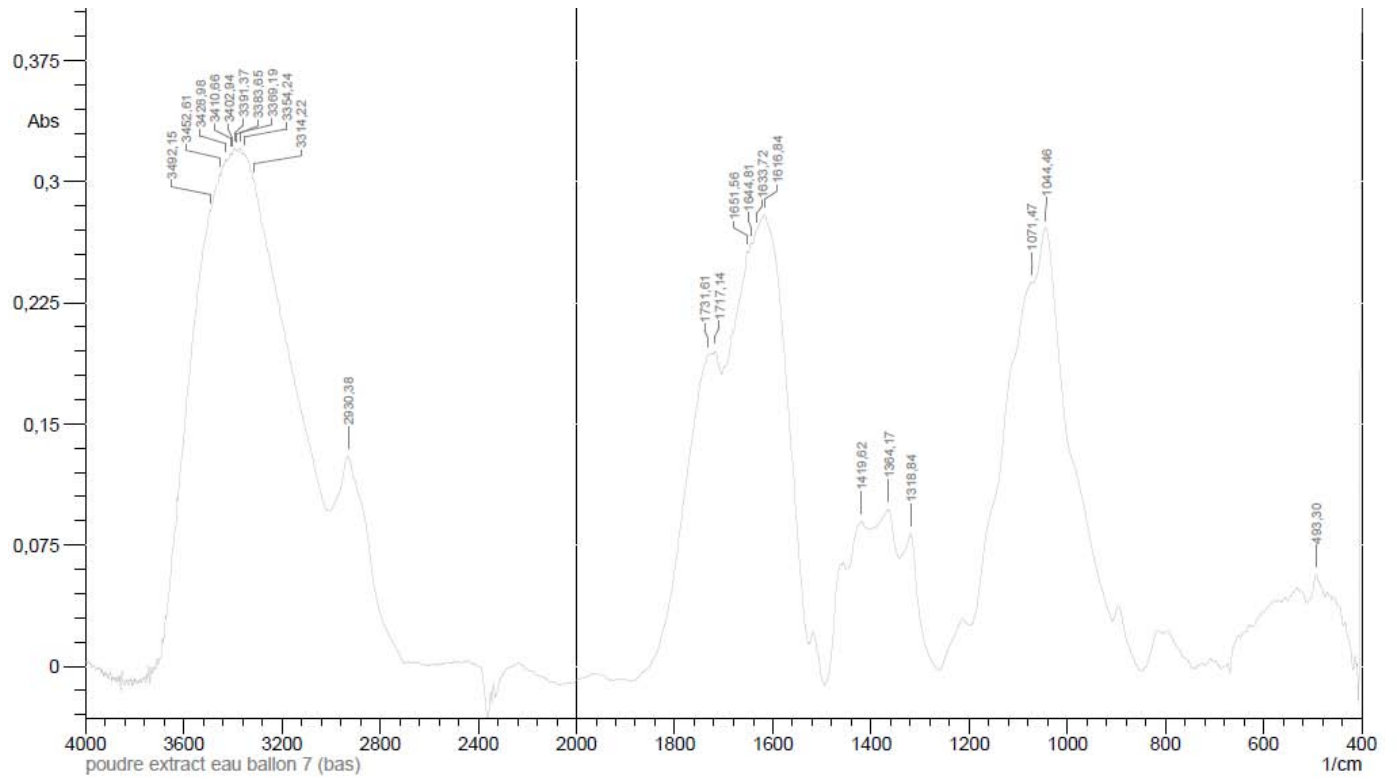


Spectre final, après lissage et annotation des pics (Contrôle)

- Spectres Infrarouge des extractibles à l'eau



Spectre final de la poudre d'extractibles du ballon 1 (haut)



Spectre final de la poudre d'extractible du ballon 7 (bas)

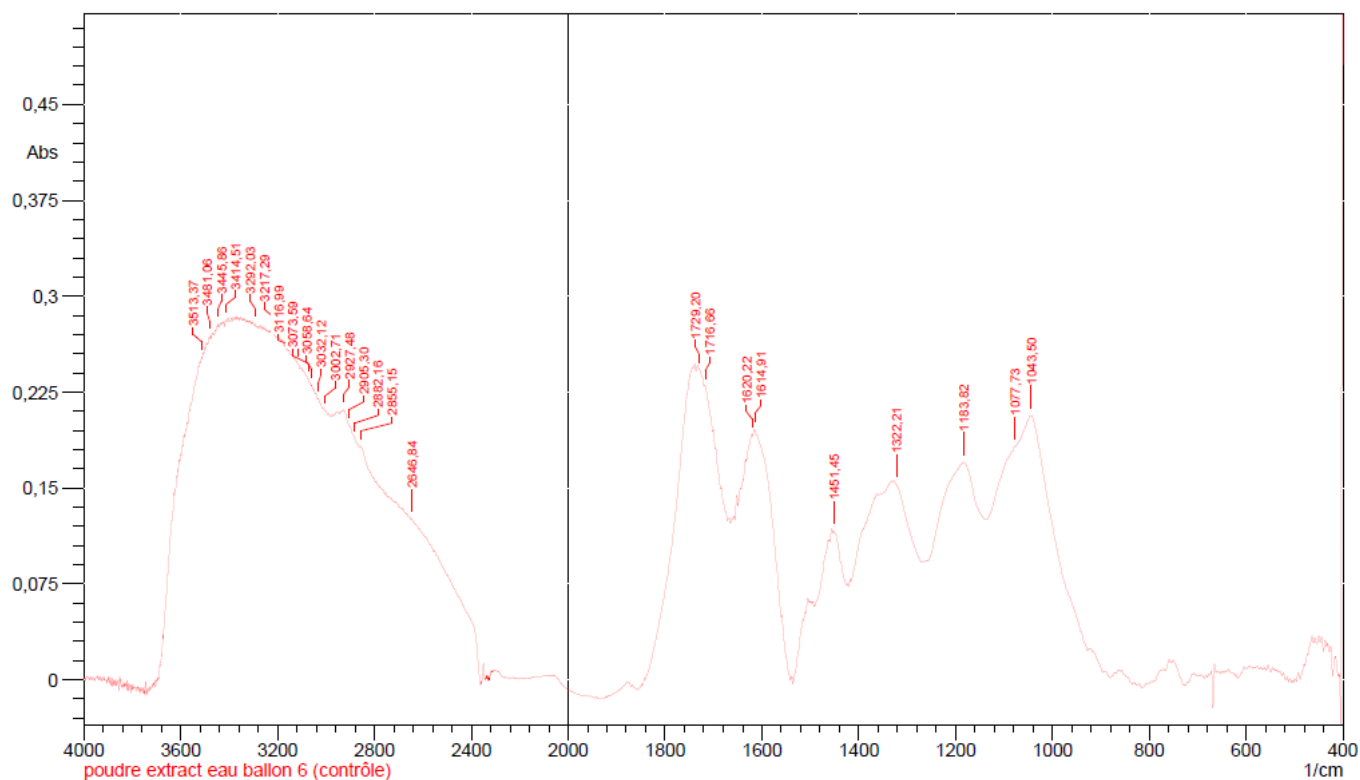


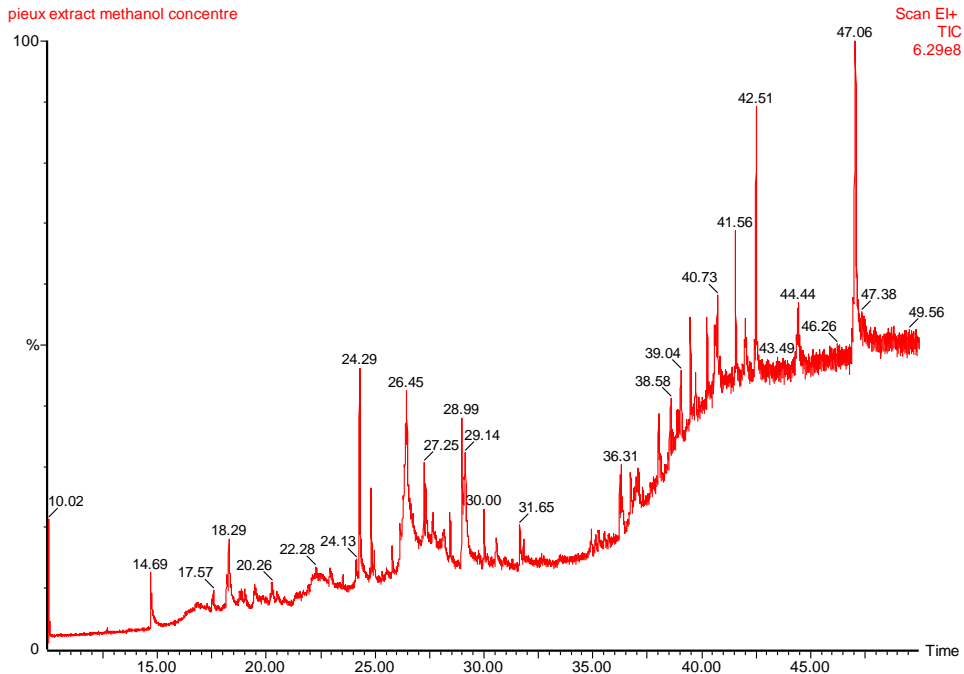
Figure 7 Spectre final de la poudre d'extractible du ballon 6 (contrôle)

<i>Quercus</i> sp. nombre d'onde cm^{-1}	<i>Abies grandis</i> L. nombre d'onde cm^{-1}	ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION
3355	3355	élongations (O-H)
	2933 ^e	élongations antisymétriques (CH ₂)
2906	2900	élongations (C-H) aliphatiques
1734	1734	élongations (C=O)
1650	1650 ^L	élongations massif 1680 (C=O) cétones conjuguées 1638 (H-O-H)
1594	1605	déformations (C=C) dans les cycles aromatiques
1504	1510	déformations (C=C) dans les cycles aromatiques
1461	1455	déformations (CH ₂) et (CH ₃)
1423	1425	cisaillements (CH ₂) principalement et (CH ₃) (lignine)
1370	1371	déformations (C-H) (cellulose et hémicelluloses) déformations symétriques (CH ₃) (lignine)
1328	1335 ^e	'balancements (CH ₂) et (O-H)
	1318	déformations (CH ₂) et (OH)
	1266	élongations (C-O) (lignine et mannanes)
1235	1230 ^e	élongations (C-O) de la lignine
1205 ^e	1200 ^e	déformations (CH ₂) et (OH) élongations antisymétriques (C-O-C)
1162	1163	élongations antisymétriques (C-O-C)
1110	1110	élongations (C-O) et (O-H)
1056	1060	élongations (C-O)
1035	1036	élongations symétriques (C-O-C)
899	898	élongations (C-C) (cycles glucosidiques)
	863 ^e	déformations en dehors du plan des (C-H) aromatiques valence des groupes mannanes
	806	déformations des liaisons (C-C) des cycles Valence des groupes mannanes

Tableau d'attribution des bandes d'absorption pour le chêne

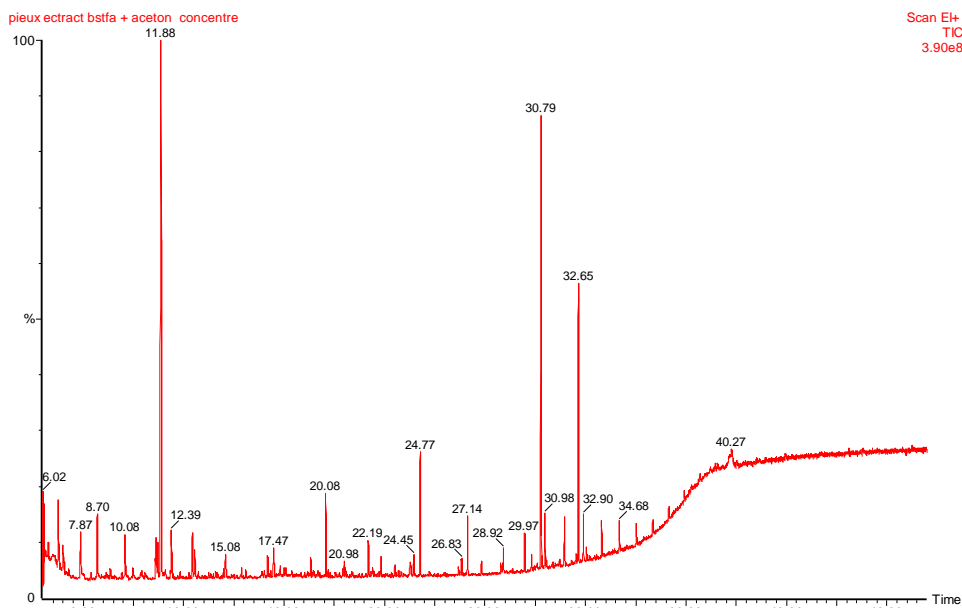
ANNEXE 4 : Caractérisation par chromatographie gazeuse

- Chromatogramme des extractibles provenant de l'extraction à l'eau du bas pieu et analysés par dilution au méthanol



Chromatogramme par la dilution au méthanol

- Chromatogramme et spectre de masse des extractibles provenant de l'extraction à l'eau du bas pieu et analysés par la méthode de dérivation

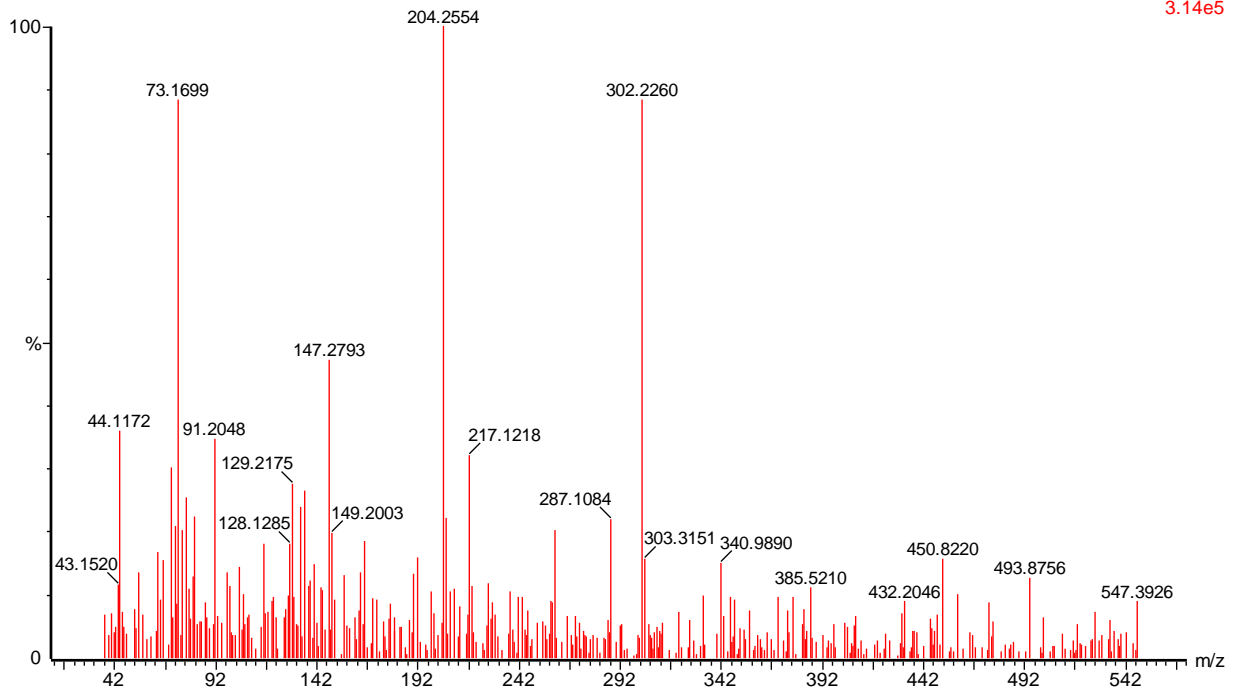


Chromatogramme par la méthode de dérivation

ballon 7 eau

, 3-FEB-2012 + 15:10:35

pieux extract bstfa + acetone concentre 6835 (31.722) Cm (6835-(6789:6826+6844:6876))

Scan EI+
3.14e5

Spectre de masse du composé ayant un pic à 31,722 min

Les 3 premières molécules qui correspondent le plus au composé selon le logiciel sont notées ci-dessous. Le premier nombre correspond à la probabilité que le bon composé soit identifié. (Ce nombre est ici très faible, comme décrit dans la partie 3)

- 1 497 624R 10.1P (R) D-Glucose, 6-O-.alpha.-D-galactopyranosyl-, bis-O-(trimethylsilyl) deriv., cyclic tris(methylboronate)
- 2 491 648R 7.90P (M) .beta.-D-Galactopyranoside, methyl 2,3-bis-O-(trimethylsilyl)-, cyclic methylboronate
- 3 489 580R 7.29P (M) .alpha.-D-Glucopyranosiduronic acid, 3-(5-ethylhexahydro-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinyl)-1,1-dimethylpropyl 2,3,4-tris-O-(trimethylsilyl)-, methyl ester

ANNEXE 5: Caractérisation mécanique

- **Propriétés mécanique du bois :**

Principales propriétés physique du chêne comparées à l'Épicéa et au Douglas (CTBA 2007).

	Chêne	Douglas	Epicéa
Contrainte de rupture de compression axiale (Mpa)	58	55	45
Contrainte de rupture de traction axiale (Mpa)	100	93	85
Module de rupture en flexion (Mpa)	97	85	71
Module d'élasticité longitudinale en flexion (Mpa)	12 500	12 100	11 000
Résistance au choc (Nm/cm ²)	6,2	4,8	4,5
Dureté Monnin (mm ⁻¹)	3,5	2,2	1,4
Dureté Brinell parallèle aux fibres (N/mm ²)	57	44	31
Dureté Brinell perpendiculaire aux fibres (N/mm ²)	32	18	13

Références : C.N.D.B., C.T.B.A.

*(1MPa = 10kg/cm²)

Intersection moisture content values for selected *species*^a

Species	M _p (%)
Ash, white	24
Birch, yellow	27
Chestnut, American	24
Douglas-fir	24
Hemlock, western	28
Larch, western	28
Pine, loblolly	21
Pine, longleaf	21
Pine, red	24
Redwood	21
Spruce, red	27
Spruce, Sitka	27
Tamarack	24

^aIntersection moisture content is point at which mechanical properties begin to change when wood is dried from the green condition.

M_p is the moisture content at the intersection of a horizontal line representing the strength of green wood and an inclined line representing the logarithm of the strength–moisture content relationship for dry wood.

For other species, M_p = 25 may be assumed.

RESUMÉ

Caractérisation chimique, physique et mécanique de pieux anciens

Le développement durable prenant une ampleur de plus en plus grande, les fondations bois subissent actuellement un regain d'intérêt pour des applications en zone immergée. Cette étude porte alors sur la caractérisation des propriétés mécaniques, physiques et chimiques de pieux en chêne restés immergés durant plus de trois siècles dans la Saône près d'Auxonne (21). Le but étant d'observer le vieillissement du bois immergé dans l'eau douce, d'en caractériser ses mécanismes d'un point de vue chimique et ainsi essayer d'expliquer l'évolution de ses propriétés anatomiques, physiques et surtout mécaniques.

Le bois étudié provient de la partie restée immergée, celle qui était émergée s'étant complètement décomposée. Ce bois ayant un aspect différent entre la pointe des pieux (restée dans la vase et entourée d'une armature métallique) et le haut, tous les tests ont été effectués sur des échantillons prélevés dans ces deux parties, puis comparés avec du chêne récent. Ces éprouvettes ont été caractérisées chimiquement (extractibles, lignine, holocellulose, cellulose ...), physiquement (densité, point de saturation des fibres, ...) et mécaniquement (compression). Ces tests vont permettre de connaître plus précisément le vieillissement du bois immergé en eau douce et ainsi de déterminer les paramètres à prendre en compte pour son utilisation en tant que fondation.

Mots clés : pieux anciens, bois immergé, vieillissement, bois archéologique, caractérisation

ABSTRACT

Chemical, physical and mechanical characterization of old poles

Abstract

As sustainable development increases for ever more, wooden foundations are undergoing a regain of interest for underwater application. This study is then on the characterization of mechanical, physical, and chemical properties of oak poles which one remained underwater during more of three centuries in the Saône River near Auxonne (21). The aim is to observe the aging of wood under fresh water, to characterize its mechanisms of ageing from a chemical point of view and thus try to explain the evolution of its anatomical, physical and especially of its mechanical properties.

The wood studied came from the underwater part, the emerged one being completely decomposed. As this wood had a different appearance between the point of the poles (which was in silt and surrounded by a metallic protection) and the top, all the tests have been done on the samples taken in both these two parts, and then compared with the properties of recently produced oak. These samples have been characterized chemically (Extractives, lignin, holocellulose, cellulose ...), physically (density, fiber saturation point ...), and mechanically (compression). These tests allowed to know more precisely the ageing of wood immersed in fresh water and thus to determine the parameters which need to be considered for its use as foundations.

Key words : Old poles, water-logged wood, ageing, archeological wood, characterization