



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>

**Rapport de projet de fin
d'études (PJT6)
- ING 3A-**

Furfurylation du hêtre

**L'HOSTIS Clément
WEGERICH Jean-François
2013 / 2014**

**Enseignant(s) responsable(s) : Arnaud BESSERER
Emmanuel FREDON**

Résumé

Titre : furfurylation du hêtre.

Le marché du hêtre français connaît de nombreuses difficultés. Malgré une forte présence dans les forêts lorraines, cette essence reste sous exploitée. Elle présente en effet certains inconvénients dont les plus notables sont sa faible résistance vis-à-vis de la biodégradation et un fort retrait. Cependant, le hêtre est très imprégnable, offrant ainsi de nombreuses possibilités de traitements et améliorations. La furfurylation pourrait le rendre plus compétitif : l'imprégnation d'une solution d'alcool furfurylique et sa polymérisation *in situ*, déjà employée pour d'autres essences, pourrait ainsi permettre de créer un bois à forte valeur ajoutée et aux propriétés très intéressantes.

Nous avons donc étudié la faisabilité de ce procédé pour cette essence, en réalisant des imprégnations sur différents types d'éprouvettes afin d'étudier les propriétés du hêtre furfurylé.

Nous avons déterminé différentes propriétés du hêtre furfurylé selon différents procédés et mélanges d'imprégnation. Ainsi, la résistance à la biodégradation, les gains de masse obtenus après traitements par différents procédés et formulations de mélanges d'imprégnations ont été mesurés.

La caractérisation physico-chimique de ce bois modifié a été également effectuée. L'hydrophobicité de surface ainsi que la caractérisation pariétale des échantillons de bois modifiés ont été déterminées par microscopie électronique à balayage et de spectroscopie infrarouge. L'ensemble des résultats obtenus a permis une première caractérisation des produits obtenus.

Mots-clefs : hêtre, furfurylation, imprégnation, biodégradation, alcool furfurylique.

Abstract

Title: beech furfurylation.

The French beech market faces a number of difficulties. In spite of its large representation in Lorraine's forests, this species is underexploited. It actually presents some drawbacks, of which poor biodegradation and swelling resistances are the most noticeable. However, beech has good impregnation properties, offering several treatment and improvement possibilities.

Furfurylation may make it more competitive: Furfuryl alcohol impregnation and in situ polymerization, already employed for other species, may thereby create a high value wood product having very interesting properties.

We have also studied the feasibility of this process for this species by impregnating different kinds of samples to study furfurylated beech properties.

We have determined various furfurylated beeches' properties regarding various processes and impregnation formulations. Biodegradation resistance, weight percent gain have also been measured after several processes and impregnation mixture formulations.

The physicochemical characterization of this modified wood has also been realized. The surface hydrophobicity as well as parietal characterization has been made by scanning electron microscope and infrared spectroscopy. The set of results obtained allowed a first characterization of the material.

Keywords : beech, furfurylation, impregnation, biodegradation, furfuryl alcohol.

Avant-propos

Le travail réalisé dans le cadre de ce projet de fin d'études a été particulièrement intéressant, et ce pour plusieurs raisons.

Il nous a tout d'abord permis de réaliser un projet en autonomie, nous laissant décider de la façon de mener à bien nos expérimentations, dans le but d'acquérir des données sur un matériau novateur.

L'ensemble des moyens utilisés nous a également permis d'acquérir de nouvelles connaissances. Ainsi nous avons été amenés à réaliser des spectres infrarouges et des observations au microscope électronique à balayage pour la première fois, en étudiant leurs principes.

Nous avons également pu mettre en œuvre des connaissances déjà vues au cours de notre scolarité, comme par exemple des tests de résistance des bois aux champignons, ou des imprégnations avec différents paramètres. De plus, nous avons dû nous efforcer tout au long de ce projet à faire preuve de rigueur et d'initiative afin d'obtenir des résultats aussi satisfaisants que possible.

Cependant, nous nous sommes aussi confrontés à un certain nombre de désagréments d'ordre technique : notre autoclave d'imprégnation nous a demandé beaucoup d'efforts avant de fonctionner correctement (problème de montage, de pompe à pression, manomètre dont la commande tarde etc.). Une pénurie d'alcool furfurylique, liée à un délai de livraison anormalement long, nous a également empêchés de réaliser des essais initialement prévus.

Malgré ces soucis, l'expérience reste très positive et enrichissante, et restera l'un des enseignements les plus intéressants de notre scolarité à l'ENSTIB.

Remerciements

Nous tenons à remercier tout particulièrement Arnaud Besserer et Emmanuel Fredon, nos enseignants encadrants lors de ce projet de fin d'études, pour leurs conseils, leurs aides techniques ou théoriques et pour leur accessibilité.

Nous remercions également Marie-Laure Antoine et Christelle Perrin pour nous avoir permis de réaliser ce projet par leur disponibilité et leur bonne humeur.

Sommaire

Introduction	1
I. Amélioration des propriétés de bois par furfurylation	2
1. Généralités	2
2. Procédé chimique de furfurylation	4
2.a Polymérisation de l'alcool furfurylique	4
2.b Réticulation du PFA	6
2.c Réaction avec le bois	8
2.d Processus industriels existants	9
3. Procédé industriel	9
3.a Exemple de produits réalisés en bois furfurylé	10
II. La furfurylation appliquée au hêtre	12
1. Pourquoi le hêtre ?	12
2. Réalisation d'éprouvettes de hêtre furfurylé	13
2.a Objectifs	13
2.b Matériels	13
2.c Méthodes	15
3. Synthèse de nos éprouvettes	17
III. Caractérisation de l'imprégnation	18
1. Microscopie à balayage électronique	18
1.a Principe de la microscopie électronique à balayage	18
1.b Résultats et observations	19
2. Spectroscopie infrarouge	21
2.a Principe de la spectroscopie infrarouge	21
2.b Résultats et observations	22
3. Autres techniques de caractérisation	23
3.a Spectroscopie FT-NIR	23
4. Conclusion sur les méthodes de caractérisation	24
IV. Tests sur les éprouvettes de hêtre	24
1. Tests de biodégradation	24
1.a Mode opératoire	24
1.b Résultats	26
1.c Observations	27
1.d Observations des éprouvettes biodégradées au MEB	27
1.e Conclusion	30
2. Caractérisation de l'hydrophobicité	31
2.a Mouillabilité d'une surface	31
2.b Étude de la mouillabilité du bois furfurylé	31
3. Test de dureté Brinell	33
3.a Objectifs	33
3.b Matériels	33
3.c Méthodes	33

3.d	Résultats	34
4.	Résistance au térébrants marins	36
V.	Conclusion	37
	Bibliographie	38
	Annexe A : Résultats de l'essai de biodégradation	A
	Annotations	B

Introduction

Le marché du hêtre en Lorraine, ainsi que dans l'ensemble de l'hexagone connaît actuellement de grandes difficultés. Cette essence qui possède certaines caractéristiques intéressantes, au premier lieu desquelles l'imprégnabilité, possède également certains défauts. Sa faible durabilité naturelle l'empêche d'être utilisée en extérieur sans avoir subi de traitement.

Des recherches de moyens pour valoriser le hêtre sont alors apparues. La furfurylation, procédé encore assez peu répandu, apparaît comme l'une des solutions possible afin de donner au hêtre de nouvelles perspectives. La matière première pour l'obtention des produits nécessaires à sa mise en œuvre pourrait en être extraite, et réutilisée sur ce matériau. Cette technique a déjà été employée pour d'autres essences pour lesquelles elle a fait ses preuves.

Nous avons toutefois dû vérifier la possibilité d'appliquer la furfurylation au hêtre, ainsi que l'intérêt des propriétés du matériau obtenu.

Nous présenterons pour cela les caractéristiques de la furfurylation, ainsi que ses applications actuelles. Nous verrons ensuite en quoi cette technique apparaît comme prometteuse pour le hêtre en particulier et comment elle peut être réalisée au niveau expérimental, par la réalisation d'éprouvettes. Enfin, nous présenterons les résultats de nos essais de caractérisation sur le matériau obtenu, en termes de résistance à la biodégradation, d'hydrophobicité et d'augmentation de la dureté.

I. Amélioration des propriétés de bois par furfurylation

1. Généralités

La mise en œuvre du bois peut se heurter à de nombreuses difficultés. Ce matériau naturel est en effet soumis à des contraintes assez variables. Son caractère hygroscopique impliquant des phases d'absorption et de désorption d'eau va conduire à des phénomènes de retrait et de gonflement, sa structure chimique va également permettre sa biodégradation^[13] etc.

De nombreuses techniques de modification chimique du bois ont été mises en place pour améliorer ses propriétés, qu'elles soient mécaniques, d'hydrophobicité ou encore de résistance vis-à-vis de la biodégradation. Nous pouvons par exemple citer l'acétylation, l'utilisation d'isocyanates, de formaldéhyde et autres aldéhydes^[13].

La furfurylation est l'un de ces procédés. Cette technique a été développée dès 1955 par Goldstein, mettant en avant l'amélioration du bois furfurylé en termes de résistance à l'abrasion, à la flexion ou bien encore vis-à-vis des champignons^[13]. La furfurylation consiste en l'imprégnation et la polymérisation d'alcool furfurylique dans le bois.

L'alcool furfurylique (Fig. 2) est un dérivé furanique obtenu à partir de furfural (Fig. 1), lui-même issu de matière ligno-cellulosique. Le furfural est pour cela mis en réaction avec du dihydrogène^[8].

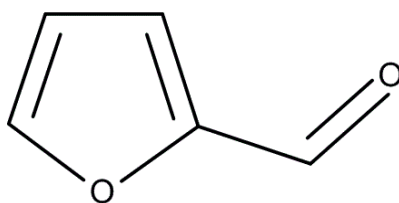


Figure 1 : Molécule de furfural.

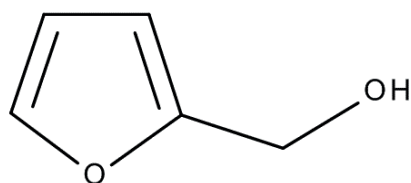


Figure 2 : Molécule d'alcool furfurylique.

La chimie liée du furane est très importante en ce qui concerne les procédés biosourcés (Fig. 3). Elle a d'abord consisté en la réalisation de résines, et a donné lieu à de nombreuses recherches dans les années 1930 et 1940^[13].

Elle permet la réalisation de carburants et de composés chimiques venant remplacer ceux issus de la pétrochimie^[3]. Le furfural peut être produit à partir de nombreuses plantes, et historiquement à partir du son (*furfur* en latin) duquel il tire son nom.

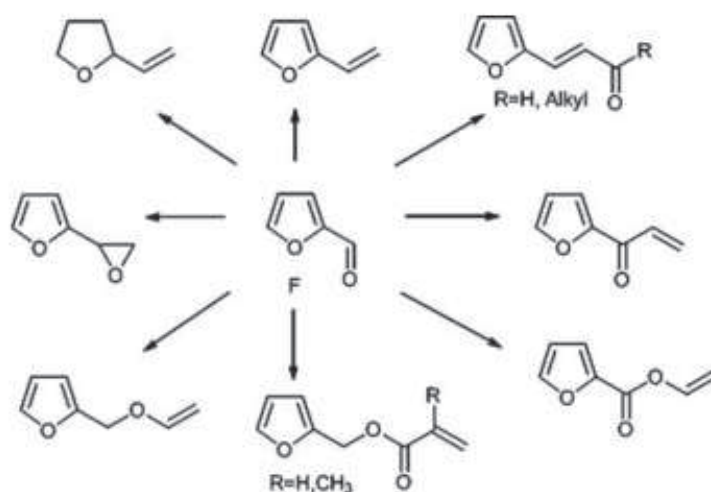


Figure 3 : Exemples de monomères issus du furfural^[8].

La furfurylation du bois permet donc non seulement d'améliorer ses propriétés, mais aussi d'exploiter les coproduits liés à cette industrie en créant des produits à haute valeur ajoutée. Cette méthode présente alors un double avantage quant à la valorisation du bois.

2. Procédé chimique de furfurylation

2.a Polymérisation de l'alcool furfurylique

Le polyalcool furfurylique (PFA) est obtenu par polymérisation de l'alcool furfurylique en catalyse acide à chaud. L'utilisation d'anhydride maléique (Fig. 4) ainsi que d'acide citrique est aujourd'hui répandue pour catalyser la réaction, et remplace le chlorure de zinc dont les attaques sur la cellulose venaient altérer le bois traité. L'utilisation de faibles concentrations de chlorures de zinc pouvait également entraîner une mauvaise catalyse (inhomogène), et donc une furfurylation inégale au sein du bois^{[9][16]}. L'utilisation d'anhydrides carboxyliques cycliques a été développée dans les années 1990 par Westin^[17]. Leur structure proche de l'alcool furfurylique fait que leur miscibilité est bonne. La catalyse est donc hautement améliorée.

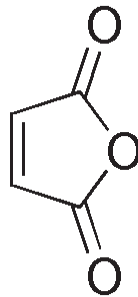


Figure 4 : Molécule d'anhydride maléique, une structure proche de l'alcool furfurylique.

Trois mécanismes réactionnels existent pour créer la première chaîne linéaire de polymère^[8] (Fig. 5, Fig. 6 et Fig. 7).

La réaction d'autocondensation :

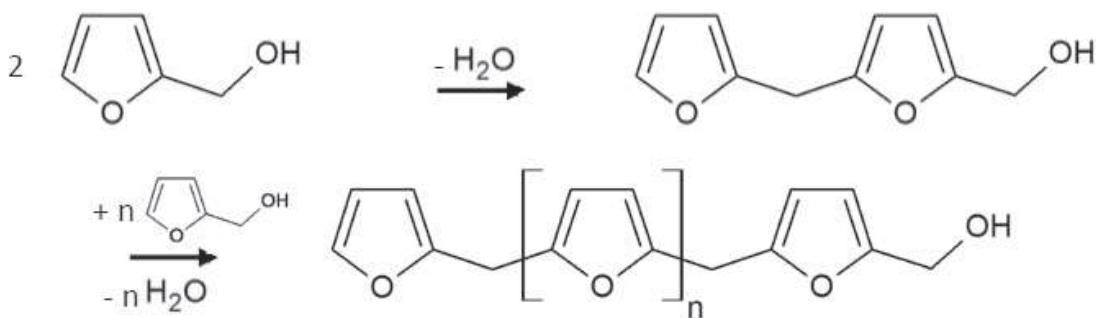


Figure 5 : Autocondensation de l'alcool furfurylique.

La polymérisation en chaîne :

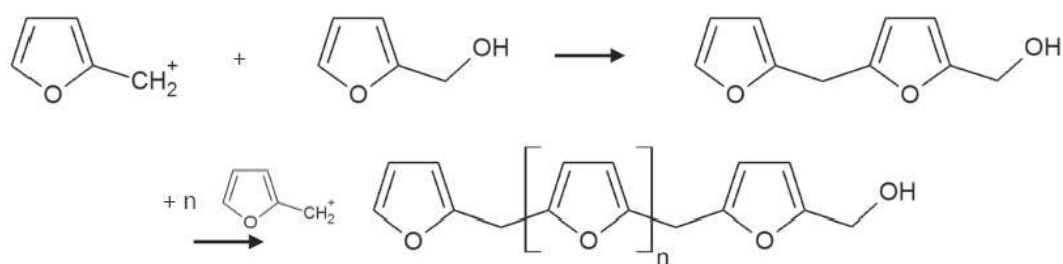


Figure 6 : Polymérisation en chaîne de l'alcool furfurylique.

La réaction « head to head » :

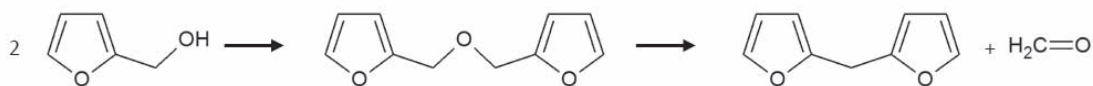


Figure 7 : Polymérisation par réaction « head to head ».

Une déprotonation (Fig. 8) a lieu au niveau du carbone présent entre les deux cycles furaniques engendrant l'apparition de doubles liaisons carbone-carbone.

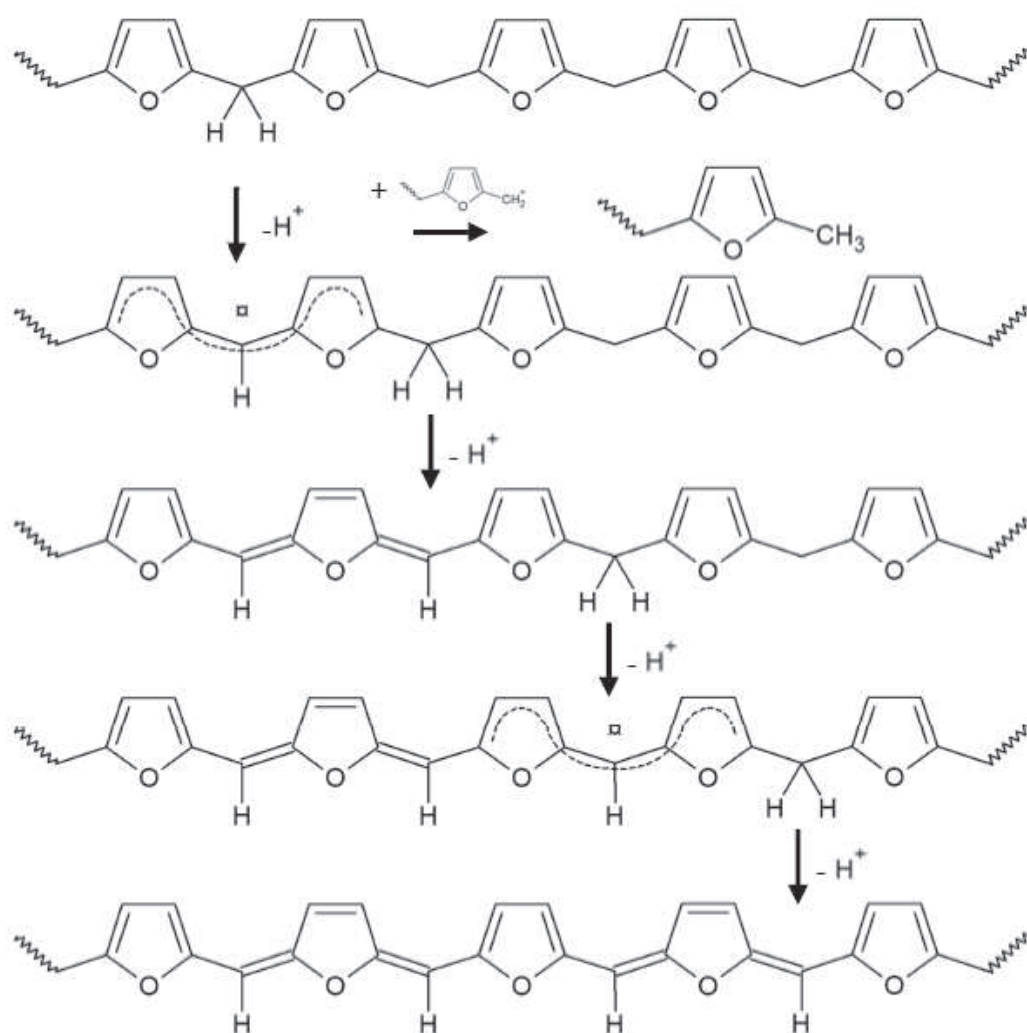


Figure 8 : Déprotonation sur la chaîne linéaire.

La polymérisation linéaire se produit pour un degré de polymérisation inférieur à 30.

2.b Réticulation du PFA

Les chaînes linéaires de polymère ainsi formées vont ensuite se lier les unes aux autres pour former un polymère réticulé. Deux types de réticulations sont possibles d'après Gandini^{[8][10]}. La première consiste en une substitution électrophile ou en des réactions de condensation (Fig. 9).

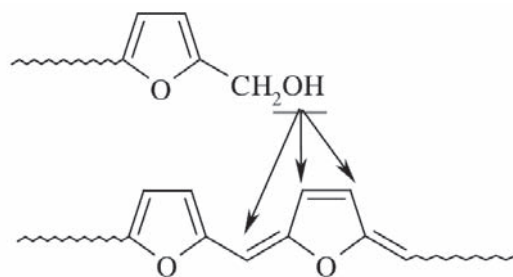


Figure 9 : Réticulation par substitution électrophile.

La seconde possibilité consiste en une réaction de Diels-Alder. Le cycle furanique d'une chaîne de polymère joue alors le rôle de diène, et une séquence dihydrofuranique conjuguée d'une autre chaîne celui de diénophile (Fig. 10).

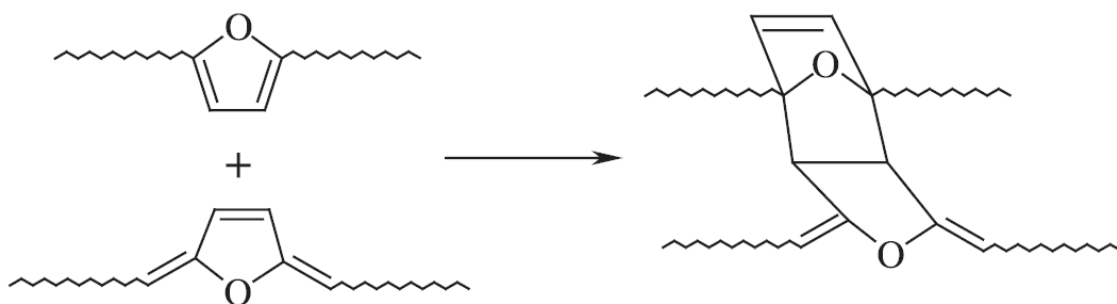


Figure 10 : Réticulation par Réaction de Diels-Alder.

L'une des structures proposées pour le PFA est alors la suivante (Fig. 11).

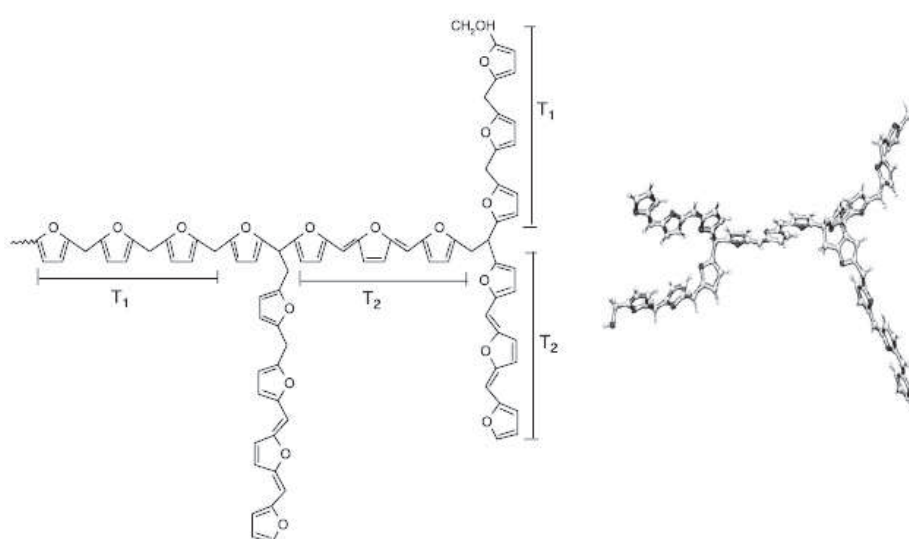


Figure 11 : Structure du PFA représentée en 2D et 3D^[10].

2.c Réaction avec le bois

L'une des caractéristiques de la furfurylation est la création de liaisons entre le polymère et le bois^[10]. Ce facteur va permettre la persistance du traitement dans le temps.

Les monomères d'alcools furfuryliques ou les chaînes de PFA se fixent sur le bois dans des conditions de pH acide et sous une température élevée. La nécessité d'employer des catalyseurs acides et de procéder à une cuisson apparaît alors.

Ces conditions sont dues au fait que la lignine et les holocelluloses qui vont recevoir le polymère se dégradent entre 100 °C et 150 °C, et en milieu acide^[15].

Ce greffage a lieu en trois phases :

- Autocondensation de l'alcool furfurylique pour former des chaînes linéaires.
- Condensation de l'alcool furfurylique sur la lignine.
- Greffage des chaînes de PFA sur la lignine.

L'imprégnation réalisée est alors pariétale. Le polymère va être intimement lié aux parois du bois. Il n'y a alors pas de remplissage du vide cellulaire comme cela peut être le cas avec d'autres traitements^[13].

Les figures suivantes (Fig. 12 et Fig. 13) montrent les lumens de bois de feuillus avant et après imprégnation de polymère (non spécifié).

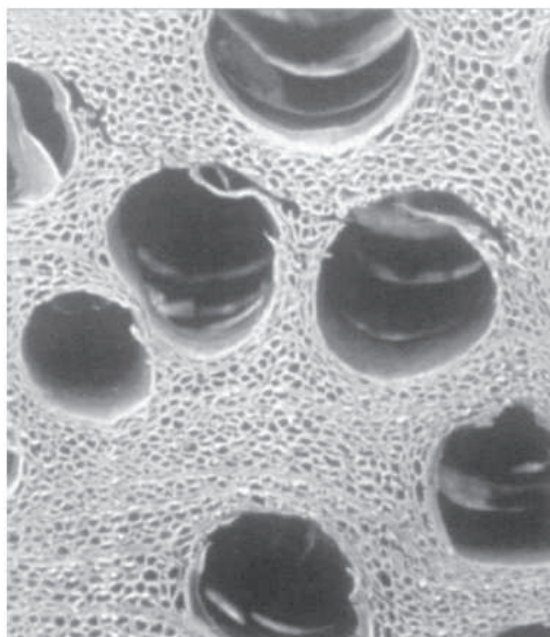


Figure 12 : Lumens de feuillus non imprégné.

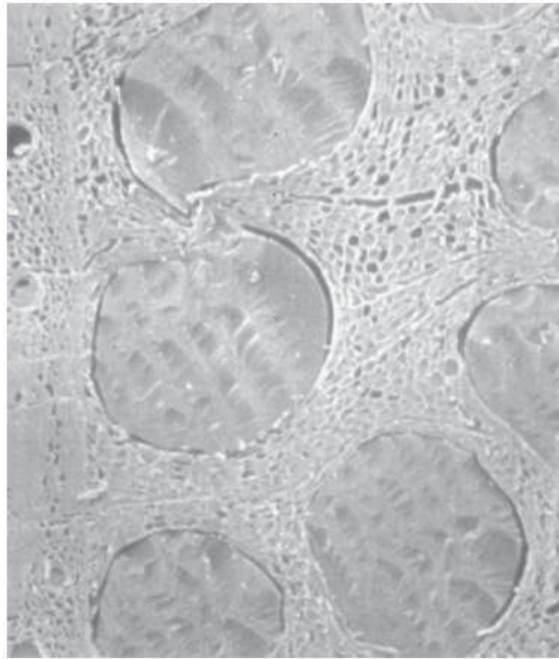


Figure 13 : Lumens de feuillus imprégné de polymère.

2.d Processus industriels existants

L'entreprise commercialisant du bois furfurylé la plus connue est Kebony A.S.A. basée en Norvège^[1]. Elle a été créée sous le nom de Wood Polymer Technologies A.S.A. en 1997 pour commercialiser les produits issus des recherches de Marc Schneider^[9].

Son activité est centrée sur la commercialisation de lames de bardage, de terrasse ou de ponts de bateaux. Il existe deux gammes de produits : le bois VisorWoodTM pour les résineux, avec un WPG allant de 20% à 50% et le bois Kebony[®] pour les feuillus, avec un WPG allant de 30% à 100% ^[9].

Les principales essences utilisées sont l'érable, le pin sylvestre, ainsi que le pin radiata.

3. Procédé industriel

L'ensemble des paramètres du procédé de l'entreprise Kebony n'est pas donné dans la littérature. Il existe cependant un certain nombre de données sur celui-ci^[9]. Le procédé se divise en cinq étapes.

1. Les produits nécessaires à la furfurylation sont au départ conditionnés dans des réservoirs séparés, puis mélangés et pompés dans le réservoir tampon.
2. Le bois est imprégné selon un procédé vide-pression : il est d'abord soumis à

une phase de vide, puis de pression avant un court vide de ressuyage.

3. Le bois imprégné est placé dans un four sous injection de vapeur, avec une température variable selon le produit désiré. La chambre est fermée hermétiquement avant d'être ventilée en fin de cycle. Les vapeurs sont alors recondensées pour permettre la réutilisation ultérieure du produit.
4. Le bois furfurylé est séché. L'humidité du bois VisorWoodTM doit être réduite étant donné son taux de furfurylation inférieur.
5. Les émissions engendrées par le processus sont traitées.

Le schéma du processus est le suivant (Fig. 14).

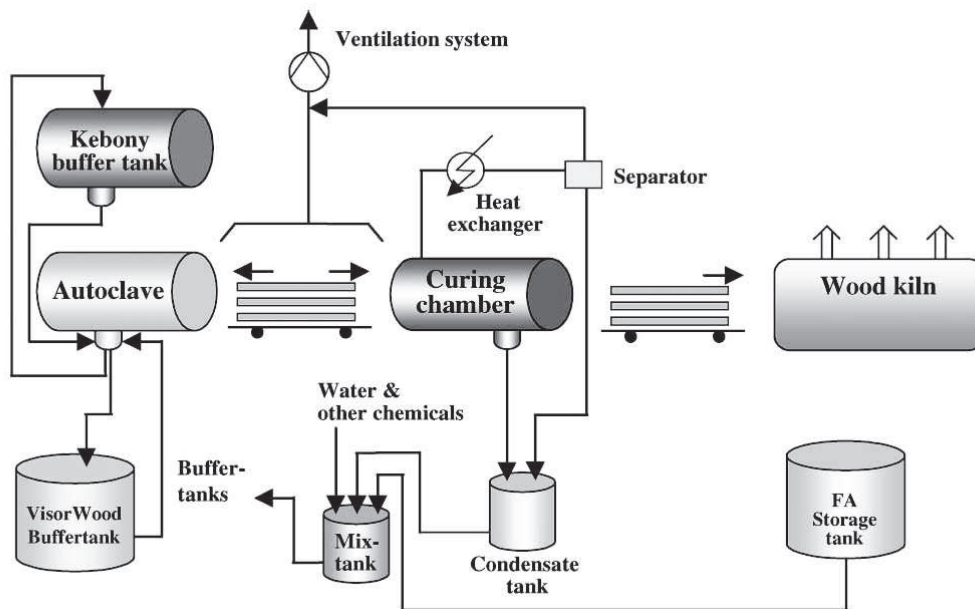


Figure 14 : Schéma du procédé du furfurylation employé par Kebony A.S.A.

3.a Exemple de produits réalisés en bois furfurylé

Les illustrations suivantes présentent quelques usages de bois furfurylé (Fig. 15, Fig. 17 et Fig. ??).



Figure 15 : Projet Kreod situé à Londres^[1].



Figure 16 : Pont de bateau.



Figure 17 : Oslo Boathouse, Oslo.

II. La furfurylation appliquée au hêtre

1. Pourquoi le hêtre ?

La France possède la plus grande surface de feuillus plantée sur l'ensemble de l'Union Européenne^[7]. Le hêtre est l'une des essences les plus représentées avec plus de 250 millions de m³ sur pied. Les sciages de feuillus français sont pourtant deux fois moins importants que l'Allemagne, l'Espagne et la Roumanie, une fois rapportés à la surface forestière. La ressource est donc sous-exploitée.

De plus les sciages de feuillus sont en déclin, et le hêtre est la première essence touchée par ce phénomène^[7]. Il subit la concurrence des bois de feuillus dans le domaine de la construction. Malgré une bonne dureté, il est supplanté par des essences exotiques, ou des essences locales plus durables (chêne, robinier etc.) sur le marché du platelage extérieur. La principale raison à ce phénomène est sa faible durabilité naturelle, et sa faible stabilité dimensionnelle^[5]. Le phénomène identique se produit en ce qui concerne les bardages, et les parquets en raison du manque d'attrait actuel pour les bois clairs^[7].

Il apparait donc essentiel de trouver un moyen de valoriser cette essence. Les autres marchés potentiels pour le hêtre, comme l'ameublement sont en déclin. Améliorer la durabilité de cette essence semble donc primordial pour lui permettre de

devenir compétitif.

Le hêtre possède néanmoins des qualités : l'essence est très présente sur le territoire et constitue donc une ressource fiable. Ses propriétés mécaniques sont satisfaisantes et son imprégnabilité est excellente^[5]. De plus son prix est aujourd'hui très faible, ce qui en fait un matériau de choix pour fournir le furfural nécessaire au procédé de furfurylation développé précédemment (faible coût de la matière première).

En effet, la furfurylation permet, selon la littérature, de conférer des propriétés remarquables en termes de durabilité, d'effet anti-gonflement, d'augmentation de la dureté, et permet d'obtenir des teintes de bois homogènes^[9]. L'ensemble de ces constats montrent l'intérêt d'étudier la faisabilité de la furfurylation sur le hêtre.

2. Réalisation d'éprouvettes de hêtre furfurylé

2.a Objectifs

L'objectif des imprégnations réalisées est d'obtenir des éprouvettes de hêtre furfurylé selon différentes méthodes, afin de pouvoir caractériser leurs performances ainsi que de disposer d'éprouvettes pour réaliser des essais de caractérisation ultérieurs.

2.b Matériels

2.b.i Autoclave d'imprégnation

Nous utilisons un autoclave de taille réduite¹. La cuve d'imprégnation est reliée à une pompe à vide, ainsi qu'à une pompe à pression. Il est ainsi possible d'effectuer différents types d'imprégnations. Les figures suivantes présentent l'installation (Fig. 18 et Fig. 19).

¹contenance maximale de 3,8 L

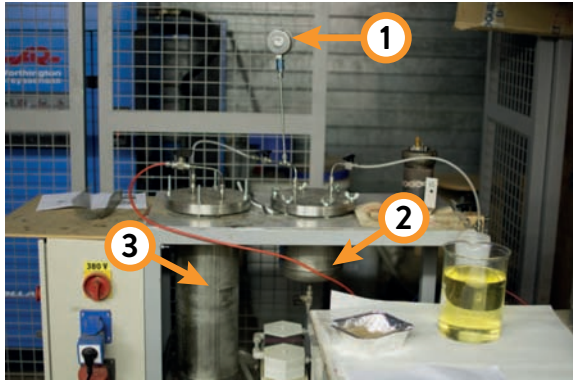


Figure 18 : Vue de profil

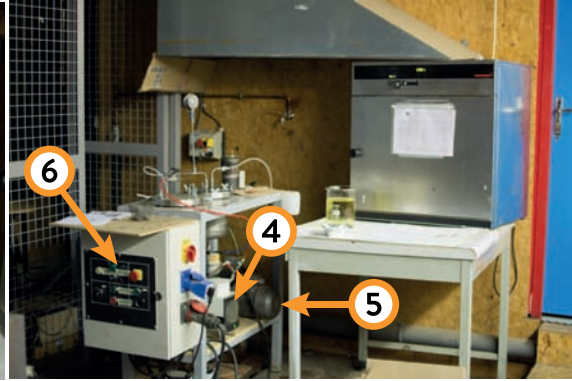


Figure 19 : Vue de face

Le manomètre (1) nous permet de contrôler la pression à l'intérieur de l'autoclave tout au long de l'imprégnation. Afin de respecter les capacités de la cuve d'imprégnation (2), nous n'avons pas effectué de montée en pression au-delà de 5 bars. Une cuve de rétention (3) est positionnée entre la pompe à vide (4) et la pompe à pression (5) afin d'éviter qu'un trop plein de solution n'endommage la pompe à vide.

La mise en marche des pompes se fait manuellement à l'aide du tableau de commande (6).

2.b.ii Solutions d'imprégnation

Deux solutions différentes ont été utilisées pour imprégner les éprouvettes. L'une (solution 1) composée majoritairement d'alcool furfurylique, d'éthanol comme solvant et catalysée par de l'anhydride maléique. L'autre (solution 2) comportant une quantité réduite d'alcool furfurylique, de l'éthanol dans de plus grandes proportions et de faibles quantités d'eau distillée, d'acide citrique et d'anhydride maléique, a été formulée par Venås et Rinnan^[16].

Les formulations sont détaillées dans le tableau suivant (Table 1).

Pour les deux solutions l'anhydride maléique est dissous dans l'alcool furfurylique sous agitation. Pour la deuxième solution l'acide citrique est dissous dans l'eau distillée, sous agitation également, puis les deux solutions sont mélangées. Dans les deux cas, l'éthanol est ensuite ajouté, et la solution est agitée jusqu'à l'obtention d'une seule phase.

2.b.iii Éprouvettes

Les éprouvettes utilisées pour les imprégnations sont des éprouvettes de hêtre de dimensions variables (Table 2).

Composé	% de la masse totale de solution
solution 1	
alcool furfurylique	55,0
éthanol	45,0
anhydride maléique	5,0
solution 2	
éthanol	64,7
alcool furfurylique	22,5
eau distillée	6,8
acide citrique	4,0
anhydride maléique	2,0

Table 1 : Formulations des solutions d'imprégnation.

type 1	$5 \times 15 \times 40\text{mm}^3$
type 2	$20 \times 60 \times 100\text{mm}^3$
type 3	$20 \times 60 \times 200\text{mm}^3$

Table 2 : Dimensions des éprouvettes.

2.c Méthodes

2.c.i Processus d'imprégnation

Deux types d'imprégnations ont été réalisés. Dans un premier temps, l'impossibilité technique de monter en pression nous a limités à la réalisation de cycles de double-vide. Nous avons ensuite pu réaliser des cycles vide-pression. Lors des phases de vide, la pression descend à -0,8 bar et monte à 5 bar dans les phases de pression.

Pour le cycle de double vide, les éprouvettes sont placées dans la cuve d'imprégnation (2) vide (Fig. 18). Le vide est effectué par l'intermédiaire de la pompe à vide, puis la solution d'imprégnation pénètre dans l'autoclave. Le vide est maintenu pendant 20 minutes. Le vide est ensuite coupé, puis un autre vide de ressuyage est effectué.

Pour le cycle vide-pression, On procède de la même manière que précédemment, en actionnant la pompe à pression après le premier vide. La pression monte alors à 5 bar pendant une heure. L'absorption de solution par les éprouvettes faisant baisser la pression au cours de cette phase, il faut relancer périodiquement la pompe à pression pour rester en permanence à 5 bar.

Les cycles sont détaillés dans les graphes ci-dessous (Fig. 20 et Fig. 21).

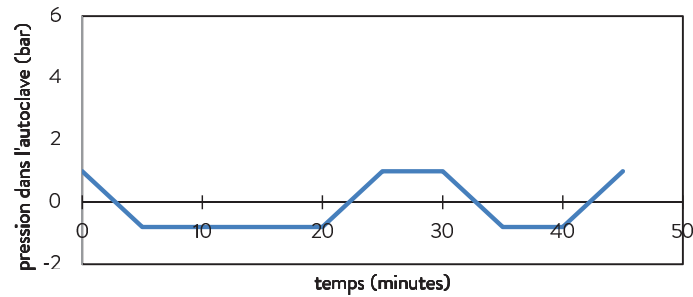


Figure 20 : Cycle d'imprégnation double vide.

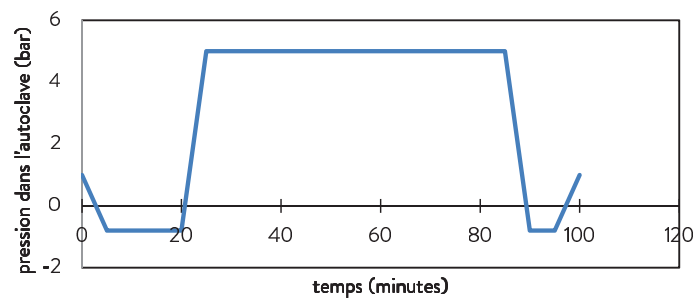


Figure 21 : Cycle d'imprégnation vide-pression.

2.c.ii Polymérisation de l'alcool furfurylique en étuve

Comme nous l'avons vu précédemment, il est nécessaire de porter la solution d'alcool furfurylique à une température élevée pour permettre sa polymérisation en PFA.

Nous avons réalisé plusieurs cuissons différentes. La première et la plus simple consiste à placer directement les éprouvettes tout juste imprégnées dans une étuve à 103 °C pendant 24 h. Nous avons également réalisé un cycle sur une série d'éprouvettes en laissant les éprouvettes à température ambiante pendant 14 heures (une nuit) puis 5 heures à 70 °C et enfin 24 h à 103 °C. Les cycles sont résumés dans le tableau suivant (Table 3).

cycle normal	24 h à 103 °C		
cycle avec rampes	14 h à temp. ambiante	5 h à 70 °C	24 h à 103 °C

Table 3 : Cycles de cuisson des éprouvettes.

Certaines éprouvettes ont été couvertes par du papier aluminium afin d'éviter l'évaporation d'une partie de la solution avant polymérisation lors de la mise en étuve.

3. Synthèse de nos éprouvettes

Différentes séries d'éprouvettes ont été réalisées en vue de nos essais. Les paramètres d'imprégnation et les gains de masse (WPG) sont résumés dans le tableau suivant (Table 4).

série	type d'éprouvette	solution d'imprégnation	procédé d'imprégnation	procédé de cuisson	aluminium	WPG moyen	utilisation
1	type 1	solution 1	double vide	normal	non	24%	biodégradation
2	type 1	solution 1	double vide	normal ²	non	16%	biodégradation
3	type 1	solution 2	vide-pression	rampes	oui	32%	spectro. IR, hydrophobicité
4	type 1	solution 2	vide-pression	rampes	non	24%	spectro. IR, hydrophobicité
5	type 2	solution 2	vide-pression	rampes	oui	18%	térébrants
6	type 2	solution 2	vide-pression	normal	oui	11%	dureté Brinell
7	type 3	solution 1	double vide	normal	non	10%	dureté Brinell

Table 4 : Récapitulatif des imprégnations.

Notons que pour la série 2, l'étuve a été coupée après que nous y ayons mis nos éprouvettes. Ceci n'a pu être constaté que le lendemain.

Pour la série 6, une pénurie d'alcool furfurylique nous a forcé à utiliser une solution réalisée une semaine auparavant et placée au réfrigérateur afin de ralentir la cinétique de réaction. Ce facteur peut être responsable du faible gain de masse étant donné que la polymérisation était alors déjà engagée.

Nous remarquons que des résultats très satisfaisants peuvent être obtenus avec la solution 2 qui contient une quantité restreinte d'alcool furfurylique. La formulation employée doit toutefois être scrupuleusement respectée car une variation de cette formulation va engendrer des WPG inférieurs, d'après Venås et Rinnan^[16]. Elle permet donc néanmoins de faire une économie substantielle d'alcool furfurylique qui reste un produit très onéreux.

La comparaison entre les séries 3 et 4, qui sont identiques excepté le fait d'être entourées de papier d'aluminium montre également qu'empêcher la perte de solution lors de la cuisson permet l'obtention d'un WPG bien supérieur (32% contre 24%). S'il reste difficile d'appliquer ce procédé à une échelle industrielle, les fours actuellement employés pour le bois furfurylé ne sont pas ventilés lors de la polymérisation

²Problèmes d'étuves avec cette série.

pour limiter ce phénomène^[9].

Les éprouvettes de dimensions supérieures (types 2 et type 3) ont des WPG largement inférieurs aux éprouvettes de dimensions réduites. La comparaison des séries 3 et 5 dont seules les dimensions des éprouvettes diffèrent nous permettent de comparer la qualité des imprégnations. On note ainsi une prise de masse en sortie d'autoclave (avant cuisson) de 110% pour la série 3 et de 92% pour la série 5. Les éprouvettes de dimensions supérieures ont donc absorbé une quantité inférieure de solution, ce qui peut expliquer leur WPG final inférieur.

Nous avons réussi à obtenir des éprouvettes possédant un WPG très acceptable (jusqu'à 32%). Le matériel dont nous avons disposé (autoclave, étuve) ne nous a pas permis de réaliser des imprégnations dans les conditions de l'industrie. Il aurait par exemple été intéressant de réaliser des montées en pression supérieures pour observer l'influence de ce phénomène, en ce qui concerne les éprouvettes de plus grandes dimensions notamment.

III. Caractérisation de l'imprégnation

1. Microscopie à balayage électronique

1.a Principe de la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique est un dispositif optique permettant d'obtenir de très forts grossissements d'un échantillon.^[14] Contrairement au microscope optique, la microscopie électronique n'utilise pas le rayonnement visible mais le rayonnement électronique. Cette technique offre donc un pouvoir de résolution supérieur : il est imposé par la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Il existe plusieurs types de microscopie électronique : la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission par balayage (METB) etc. Pour notre étude, nous nous sommes servis de la microscopie électronique à balayage.

Un tel appareil permet d'observer la topographie d'un échantillon massif. Le principe de base est le suivant : un très fin faisceau d'électrons, obtenu via des lentilles électroniques, balaie la surface de l'échantillon considéré. Il s'y produit des interac-

tions électron-matière qui sont détectées par divers capteurs. Après amplification et traitement, le signal généré par ces capteurs permet d'obtenir une image de l'échantillon (Fig. 22).

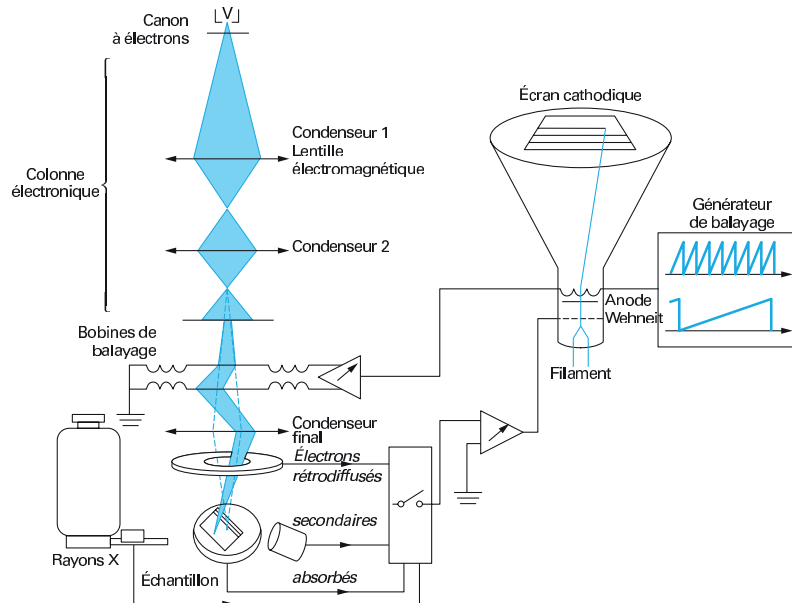


Figure 22 : Principe d'un microscope électronique à balayage.^[14]

La métallisation – dépôt d'une mince couche d'un matériau conducteur (or, carbone etc.) – permet, dans le cas d'un échantillon isolant de limiter les effets de charges à la surface de celui-ci, phénomène pouvant entraîner une observation corrompue.

1.b Résultats et observations

Le but de l'observation d'échantillons furfurylés au MEB était de pouvoir déterminer si la polymérisation serait observable ou non par microscopie.

Nous avons observé différents échantillons : hêtre non traité, hêtre furfurylé et Kebony® (Fig. 23 et Fig. 24). La pompe permettant la métallisation des échantillons étant hors d'usage, nous n'avons donc pu procéder à cette étape. Il en résulte que les images obtenues étaient relativement de mauvaise qualité. Nous n'avons cependant pas pu déterminer la présence ou non d'un quelconque polymère au sein des vaisseaux ligneux, ni pour les éprouvettes imprégnés par nos soins, ni pour les échantillons de Kebony®. On observe en effet aucun réseau ou dépôt dans les tissus ligneux. Cela vient conforter la littérature qui mentionne une polymérisation pariétale, c'est-à-dire au sein de la paroi et non dans les lumens.

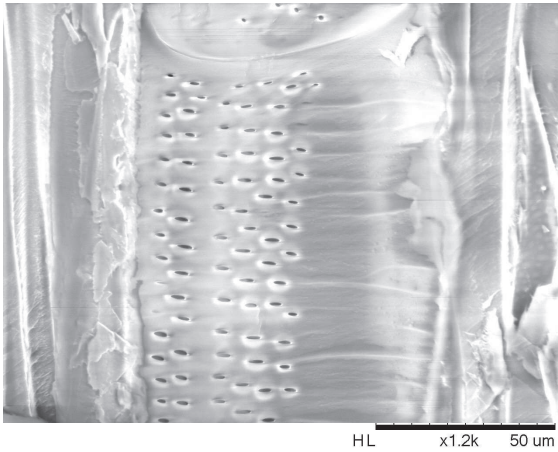


Figure 23 : Kebony®

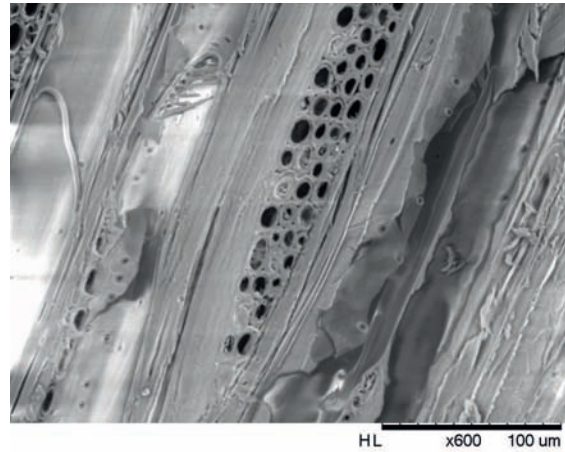


Figure 24 : Hêtre furfurylé

Figure 25 : Microscopie électronique d'échantillons furfurylés.

La microscopie électronique nous à permis de faire une constatation pour le moins étonnante : la présence de mycéliums au sein d'un échantillon de VisorWoodTM (Fig. 26). Nous ne pouvons néanmoins pas établir si la colonisation a eu lieu avant ou après le traitement de furfurylation.

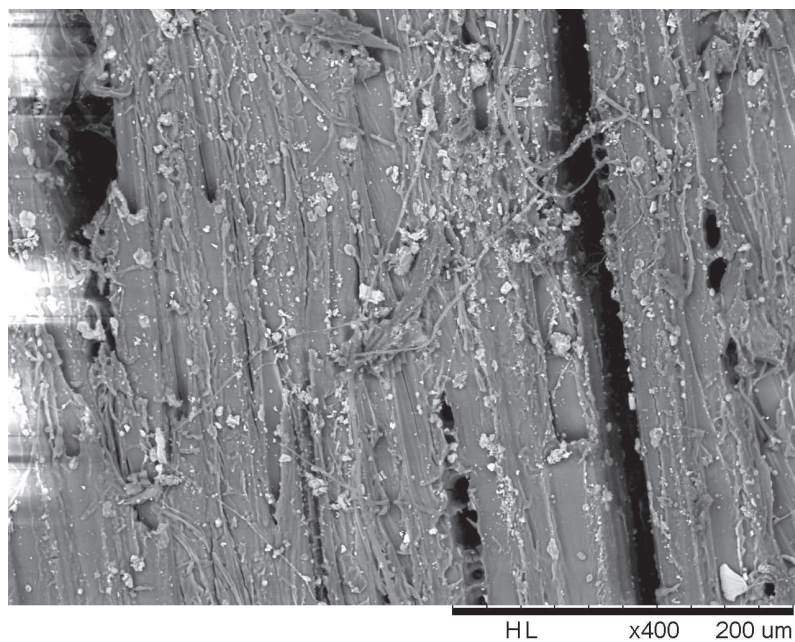


Figure 26 : Échantillon de VisorWood colonisé par des hyphes.

2. Spectroscopie infrarouge

2.a Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR), est un procédé permettant d'obtenir des informations sur la composition de la matière [4]. Ce procédé recouvre plusieurs techniques différentes mais la plus courante est la spectroscopie d'absorption. Comme toutes les méthodes de spectroscopie optique, cette technique repose sur l'interaction qu'a la matière avec un rayonnement incident. Le rayonnement infrarouge, moins énergétique que le rayonnement ultraviolet, va agir au niveau des liaisons chimiques. Chaque type de liaison possède des fréquences spécifiques de vibrations. Sous l'effet d'un rayonnement incident, ces liaisons vont entrer en résonance de façon discrète et ainsi absorber certaines parties du spectre. Ce type d'analyse peut être qualitatif (il permettra de déterminer la présence d'un ou plusieurs composés), mais peut servir à évaluer quantitativement un composé.

Notre analyse porte sur le domaine de l'infrarouge moyen, possédant un spectre s'étendant de $4\,000$ à 400 cm^{-1} (Fig. 27).

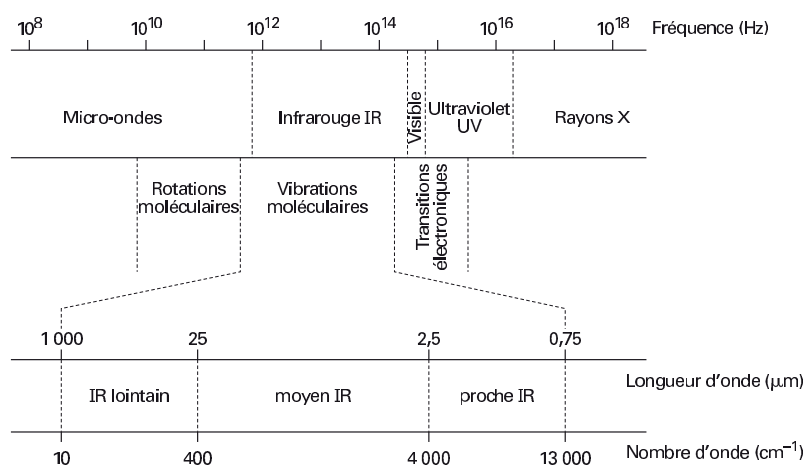


Figure 27 : Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique. [4]

La matière à analyser est réduite en fine poudre puis incorporée en suspension dans une pastille de KBr de 200 mg à raison de 2% en masse. Cette pastille est ensuite introduite dans l'appareil de mesure. Le dispositif évalue alors la différence entre le rayonnement incident et le rayonnement transmis à travers la pastille. Le résultat est affiché sous forme de graphe sur lequel on peut observer les différentes bandes d'absorption correspondantes aux différents composés de l'échantillon.

Parmi les différentes techniques d'analyse de composés chimiques à notre disposition, la spectroscopie infrarouge a été retenue du fait de son accessibilité et de sa

relative facilité de mise en œuvre.

2.b Résultats et observations

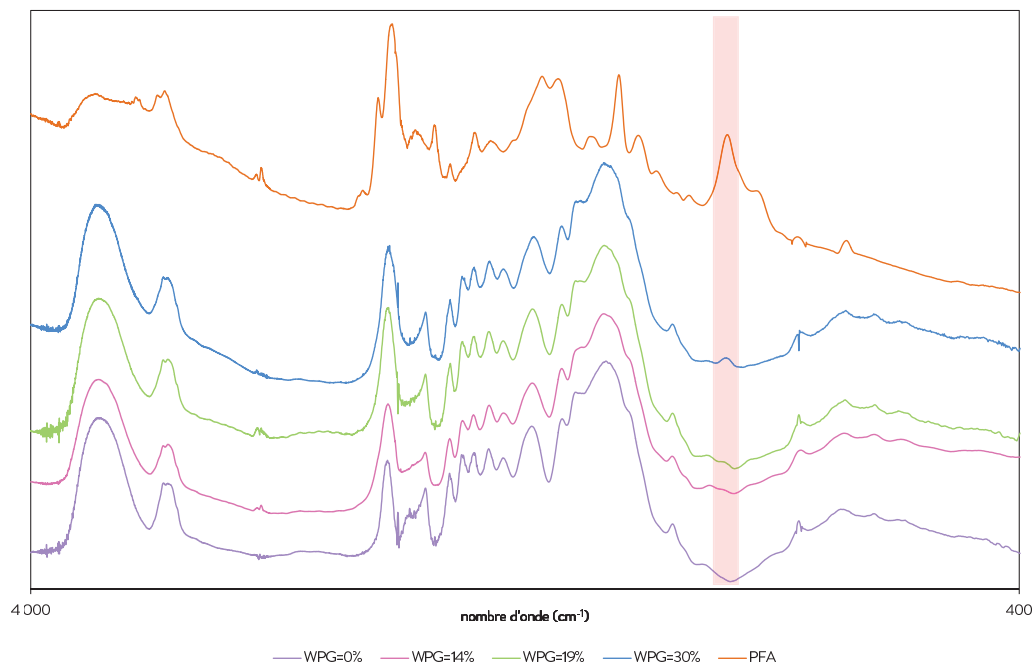


Figure 28 : Spectres IR relatifs au hêtre

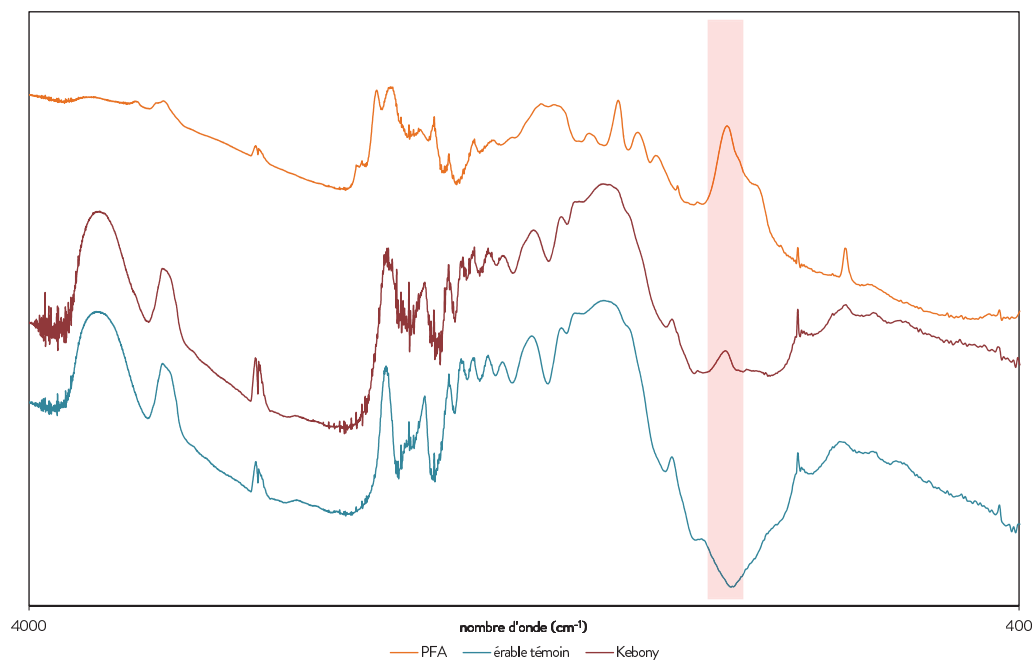


Figure 29 : Spectres IR relatifs à l'érable.

La première constatation est qu'il n'y a pas d'énormes différences entre les différents spectres de hêtre traités (Fig. 28). La seule différence notable se situe sur la portion entre 800 et 750 cm^{-1} où l'on remarque une légère bande d'absorption pour l'échantillon de WPG égal à 30% (Fig. 28). Cette bande est également légèrement perceptible pour les deux autres échantillons traités et est très importante dans le cas du polymère pur.

Cette bande constitue donc un témoin de l'imprégnation. De plus, on la retrouve à nouveau cette bande dans le cas du Kebony® alors qu'elle est absente pour l'érable non traité (Fig. 29).

Bien qu'étant situé dans la zone dite de « l'empreinte digitale », ce pic correspondrait à une liaison alcène avec deux hydrogènes en disposition *cis*^[2]. On retrouve bien ce type de liaisons au sein du polymère d'alcool furfurylique (Fig. 30).

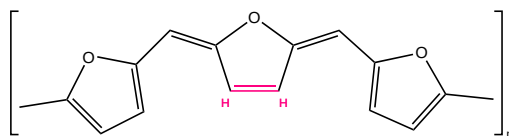


Figure 30 : Polymère d'acide furfurylique

3. Autres techniques de caractérisation

3.a Spectroscopie FT-NIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-NIR) permet d'évaluer le WPG d'un échantillon^[6]. Cette technique de spectroscopie présente l'avantage de s'effectuer avec un minimum de préparation des échantillon, en effet cette technique fonctionne avec des échantillons opaques. Elle utilise le spectre infrarouge proche, c'est-à-dire entre 4000 cm^{-1} et 13 000 cm^{-1} .

Les résultats obtenus par Eikenes et al.^[6] ont mis en évidence qu'il est possible d'évaluer le WPG d'un échantillon par FT-NIR, en effectuant une calibration et une analyse statistique préalable (Fig. 31). Sur une grande série d'échantillons de bouleau furfurylés³, le coefficient de corrélation obtenu entre les prédictions du modèle et les WPG effectivement mesurés est élevé ($R^2 = 0,87$) (Fig. 31). Ce procédé pourrait tout à fait être utilisé dans le cadre d'une vérification de la qualité d'un processus de furfurylation.

³WPG allant de 16,7% à 35,1%.

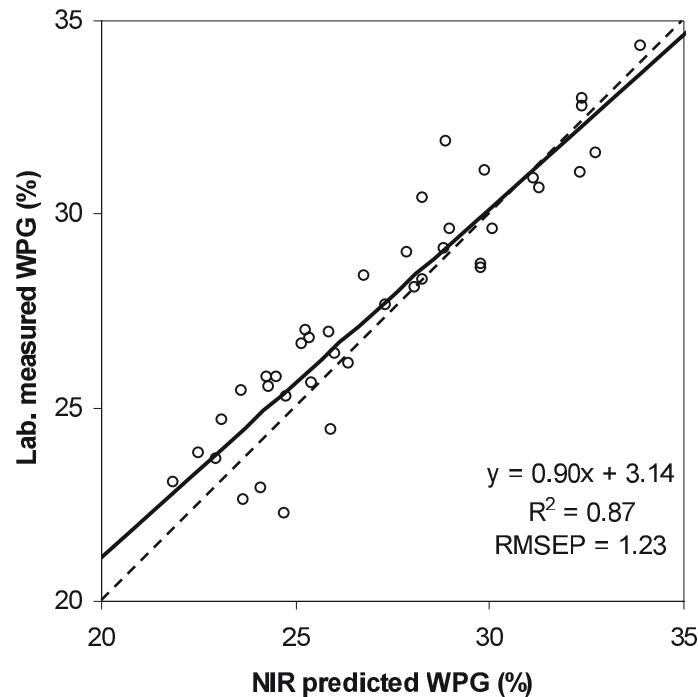


Figure 31 : Corrélation entre WPG mesuré et WPG prédit par la mesure spectroscopique pour du bois de bouleau furfurylé.^[6]
 n=40 échantillons, ligne continue = régression linéaire

4. Conclusion sur les méthodes de caractérisation

IV. Tests sur les éprouvettes de hêtre

1. Tests de biodégradation

L'enjeu principal de la furfurylation du hêtre est l'amélioration de sa durabilité face aux attaques de champignons lignivores. Nous avons ainsi réalisé un test de biodégradation d'échantillons de hêtre furfurylés face à différents agents de dégradation afin de caractériser le seuil d'efficacité du procédé. La méthode d'essai est inspirée de la norme NF EN 113, mais diffère sur certains points. En effet cette norme est plutôt dédiée au traitement du bois par des biocides, ce qui diffère de notre cas.

1.a Mode opératoire

1.a.i Agents de dégradation

Les effets des cinq agents de dégradation ont été testés (Table 5).^[12]

Agent de dégradation	CSommentaires
<i>Poria placenta</i>	pourriture cubique sur résineux
<i>Glæphyllum trabeum</i>	pourriture cubique sur bois de feuillus et résineux
<i>Coriolus versicolor</i>	pourriture fibreuse sur bois de feuillus
<i>Coniophora puteana</i>	pourriture cubique sur bois de feuillus et résineux
<i>Chætanium globosum</i>	pourriture molle

Table 5 : Les différents agents de biodégradations testés.

1.a.ii Conditionnement des éprouvettes

La norme NF EN 113 préconise l'utilisation d'éprouvettes de dimensions suivantes :

$$(50 \pm 0,5) \text{ mm} \times (25 \pm 0,5) \text{ mm} \times (15 \pm 0,5) \text{ mm}$$

Cependant, ayant accès un stock conséquent d'éprouvettes déjà usinées, nous avons utilisé des éprouvettes de la dimension suivante (les mêmes dimensions que les éprouvettes utilisées pour les TP de biodégradation en 1ère année) :

$$(40 \pm 0,5) \text{ mm} \times (15 \pm 0,5) \text{ mm} \times (5 \pm 0,5) \text{ mm}$$

L'essence utilisée est bien évidemment du hêtre (*Fagus sylvatica*).

Nous avons constitué trois lots d'éprouvettes (Table 6).

lot	nombre d'éprouvettes	WPG moyen (%)	commentaires
lot N	50	0	éprouvettes témoin
lot T	50	16	imprégnation par double vide
lot S	48	23	imprégnation par double vide

Table 6 : Les lots d'éprouvettes.

1.a.iii Déroulement de l'essai

Nous avons constitué 10 boîtes de culture pour chaque agent. Les éprouvettes y ont été introduites le 21 novembre 2013 et retirées le 3 février 2014, ce qui nous donne un période d'incubation de 10 semaines et 4 jours à une température constante de 22°.

1.b Résultats

1.b.i Expression des résultats

On a tout d'abord mesuré la masse anhydre de chaque éprouvette m_0 . Nous avons ensuite procédé au traitement des éprouvettes du lot S et T. Nous avons mesurer la masse m_{imp} de chaque éprouvette à la sortie de l'étuve afin de déterminer la rétention de produit d'imprégnation, et également la masse anhydre après cuisson m_1 afin d'évaluer le WPG pour chaque éprouvette⁴.

Après l'incubation, nous avons relevé la masse humide m_2 en sortie de culture et la masse anhydre m_3 en fin d'essai.

Nous avons exprimé la perte de masse en fonction de la masse anhydre avant mise en culture⁵. La perte de masse s'exprime donc :

- pour le lot N : $\% \Delta m = \frac{m_0 - m_3}{m_0}$
- pour le lot S et T : $\% \Delta m = \frac{m_1 - m_3}{m_1}$

Nous avons hésité quant à l'expression des résultats (sur masse initiale m_0 ou masse après imprégnation m_1). En effet, l'expression du résultat des échantillons traités sur leurs masses initiales sous-entendrait que seule la fraction ligneuse est dégradée. Hors rien ne nous permet d'affirmer que le polymère ne subit aucune dégradation.

⁴Sauf pour les éprouvettes de lot S. Nous avons marqué ce lot au stylo à bille et les repères ont été effacés lors de l'imprégnation. Nous ne pouvions donc que mesurer un WPG moyen sur tout le lot.

⁵Modification par rapport à la norme NF EN 113, où la perte est exprimée en fonction de la masse sèche initiale m_0 .

1.b.ii Résultats

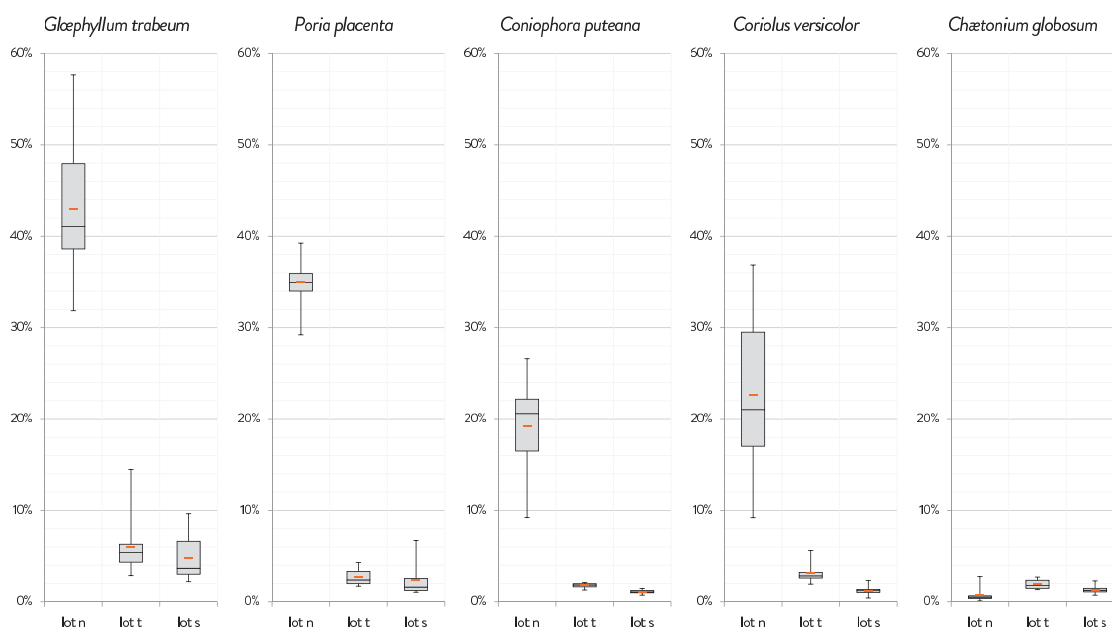


Figure 32 : Résultats de biodégradation.

1.c Observations

La première remarque est que les échantillons soumis à l'action de *Chætanium globosum* n'ont donné aucun résultat probant. Les pertes de masses, même concernant les échantillons du lot N sont infimes et témoignent ainsi d'un manque de virulence de la souche ou d'une éventuelle contamination du milieu de culture (Fig. 32).

En ce qui concerne les autres champignons, les résultats sont beaucoup plus exploitables. D'une manière générale, tous les échantillons traités ont subi une perte de masse nettement inférieure à ceux non imprégnés.

Une autre tendance intéressante, est que la perte de masse est fonction de l'imprégnation : les éprouvettes du lot S ont été mieux préservées que les éprouvettes du lot T.

Les résultats de l'essai sont donnés en Annexe A.

1.d Observations des éprouvettes biodégradées au MEB

Agent de pourriture blanche : Coriolus versicolor

Les champignons de pourriture blanche s'attaquent préférentiellement à la lignine que l'on trouve en grande quantité dans la lamelle moyenne (Fig. 33). Les figures

suivantes présentent des éprouvettes de hêtre non-traité avant et après avoir été dégradé par *Coriolus versicolor* (Cv).

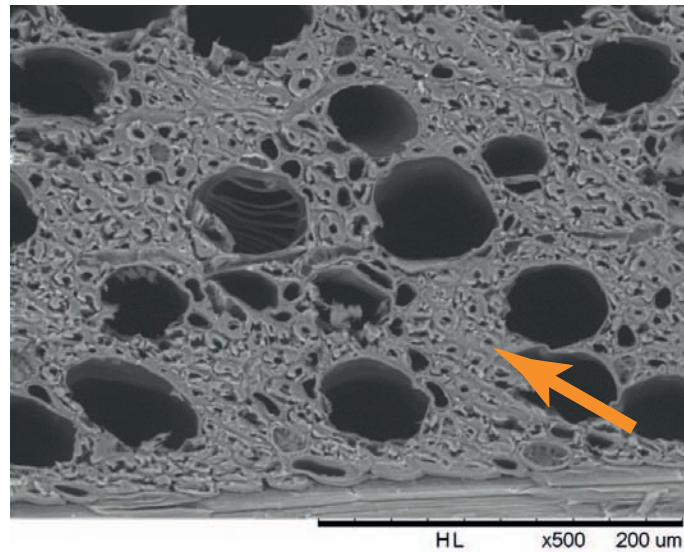


Figure 33 : Coupe transversale de hêtre non traité avant biodégradation par *Coriolus versicolor*.

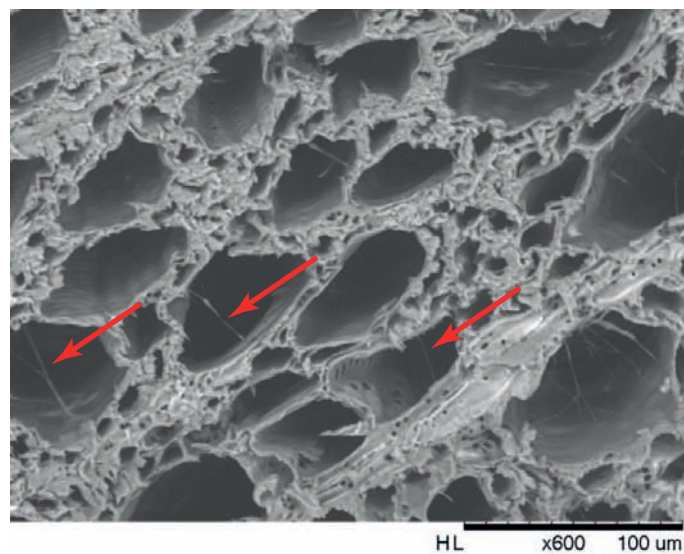


Figure 34 : Coupe transversale de hêtre non traité après biodégradation par *Coriolus versicolor*.

On observe que la lamelle moyenne est très endommagée pour l'éprouvette ayant subi la biodégradation et intacte pour celle qui ne l'a pas subie. Les flèches rouges (Fig. 34) indiquent la présence de mycélium dans l'éprouvette dégradée, alors que l'éprouvette saine en est vierge. Le hêtre furfurylé observé ne présentait pas non plus de mycélium après biodégradation (Fig. 35). Les constituants des parois cellulaires

ne semblent pas non-plus attaqués. L'observation nous permet ainsi de mettre en lumière de manière qualitative les résultats obtenus avec les pertes de masse.

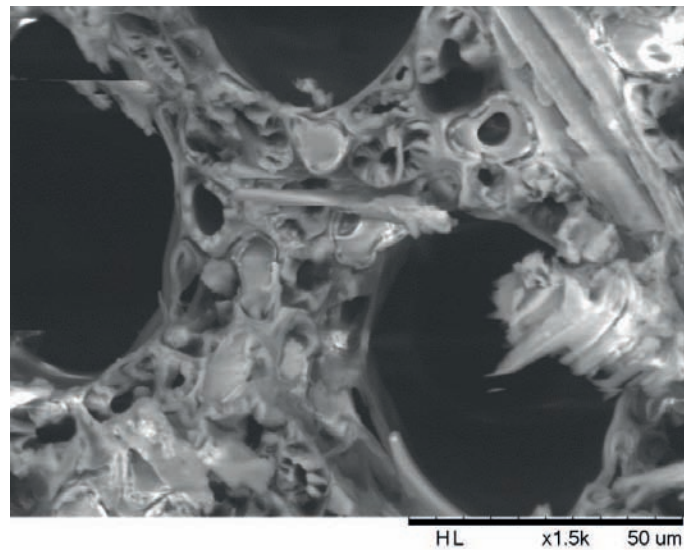


Figure 35 : Éprouvette de hêtre furfurylé (WPG=23%)
après biodégradation par Cv en coupe transversale.

Agent de pourriture brune : Glæphyllum trabeum

Les observations réalisées sur les éprouvettes colonisées par *Glæphyllum trabeum* (Gt) ne présentent pas une qualité suffisante pour observer des évolutions de l'anatomie du bois. Nous pouvons cependant mettre en évidence la forte colonisation par le mycélium de l'éprouvette non traitée, et son absence sur l'éprouvette traitée (Fig. 36 et Fig. 37).

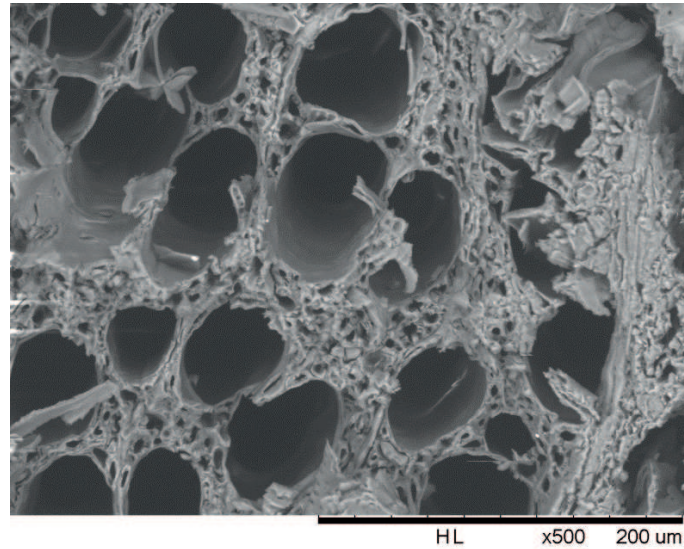


Figure 36 : Éprouvette de hêtre furfurylé (WPG=23%) après biodégradation par Gt en coupe transversale.

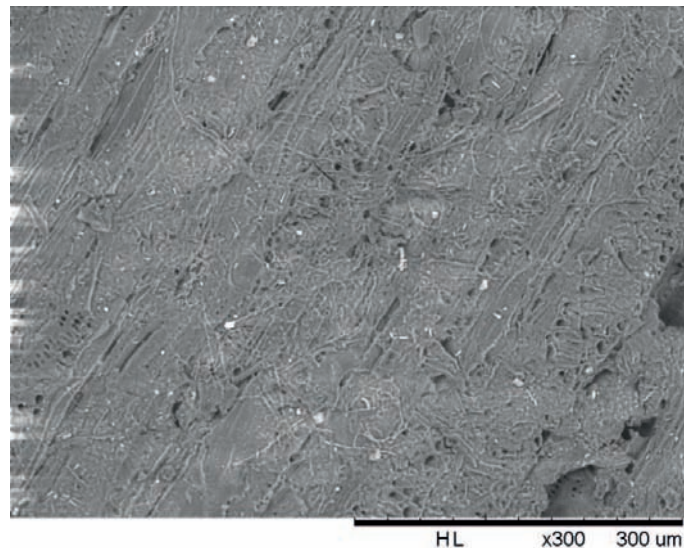


Figure 37 : Éprouvette de hêtre non traité après biodégradation par Gt en coupe tangentielle, présence notable de mycélium (filaments).

1.e Conclusion

Cet essai de biodégradation ne nous a permis que d'établir un résultat qualitatif. Il aurait fallu le mettre en œuvre avec des lots présentant une amplitude de WPG plus importante afin d'établir de façon plus claire une éventuelle corrélation entre taux d'imprégnation et perte de masse.

Nous n'avons également pas évalué le facteur de correction comme proposé dans la

norme NF EN 113. Ce facteur permet de tenir compte de l'effet qu'a le milieu nutritif (c'est-à-dire sans champignons) sur la perte de masse des éprouvettes traitées.

Il aurait également été souhaitable de constituer un lot d'éprouvettes qui n'auraient subies qu'une simple imprégnation du solvant (cf. norme NF EN 113) afin de déterminer le rôle de l'imprégnation sur les agents biologiques. Il se peut que le milieu acide nécessaire à la polymérisation joue un rôle inhibiteur sur le développement des champignons.

Les résultats de cet essai ne sont alors qu'à prendre de façon qualitative et nécessitent un approfondissement ultérieur afin d'établir de façon plus complète l'effet de la furfurylation.

2. Caractérisation de l'hydrophobicité

2.a Mouillabilité d'une surface

La mouillabilité est l'aptitude d'une surface à être mouillée par une matière donnée. Lorsqu'un liquide est mis en contact avec la surface d'un solide, il se forme un angle de raccordement du premier sur le second (Fig. 38).



Figure 38 : Mouillage d'une goutte de liquide sur un solide.

2.b Étude de la mouillabilité du bois furfurylé

Nous avons mesuré l'angle θ à l'interface entre une goutte d'eau et un échantillon de bois. Toutes les éprouvettes ont été conditionnées de la même façon : elles ont subies une abrasion avec un papier de grain fin afin qu'elles possèdent toutes un état de surface identique.

Trois échantillons ont été testés : une éprouvette de hêtre non traitée, une éprouvette de hêtre furfurylée (WPG=32,4%) et une éprouvette de Kebony®.

On observe l'évolution de θ en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans les graphes suivants (Fig. 39 et Fig. 40).

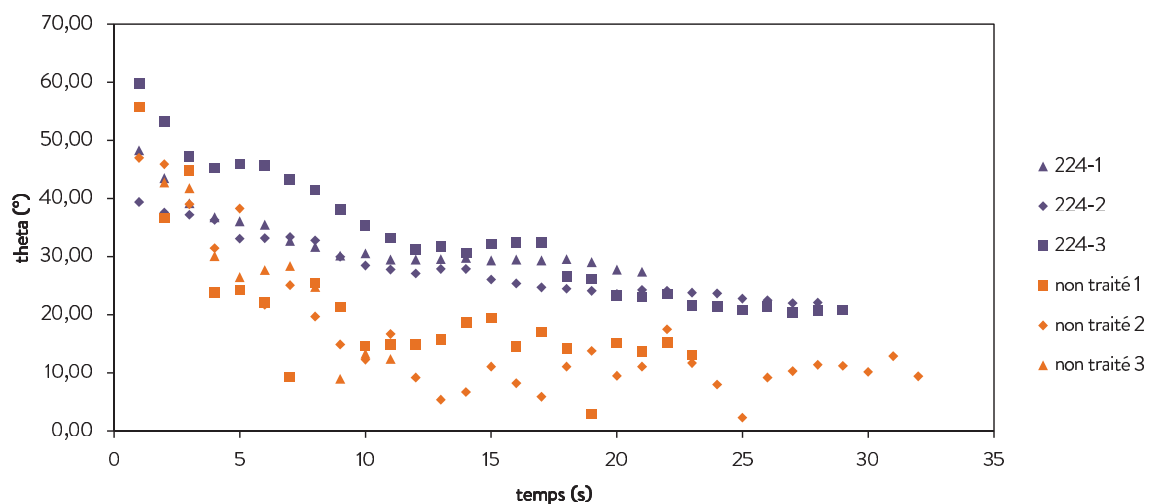


Figure 39 : Mouillage du hêtre furfurylé.

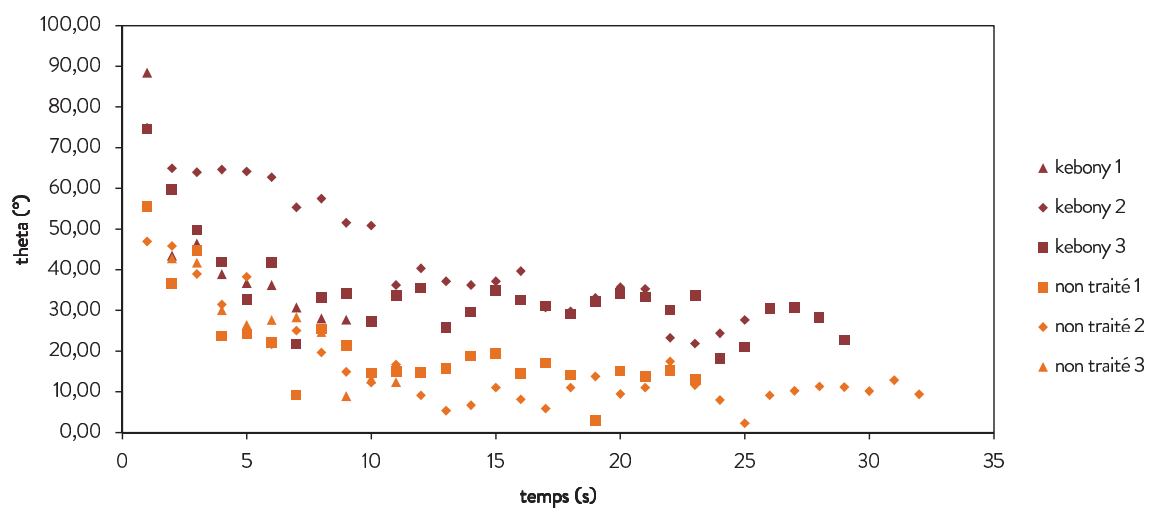


Figure 40 : Mouillage du Kebony®.

Malgré des mesures fluctuantes, on observe néanmoins une tendance générale : l'angle θ diminue moins vite pour les deux échantillons traités, ce qui signifie que la furfurylation aurait plutôt tendance à rendre le bois hydrophobe, ce qui constitue une amélioration de ses propriétés de base.

Néanmoins, cet essai reste qualitatif et il faudrait augmenter le nombre de mesure, en influant sur le WPG par exemple, pour vraiment s'assurer du rôle du traitement.

3. Test de dureté Brinell

3.a Objectifs

L'augmentation de la dureté est l'une des caractéristiques mises en avant pour le bois furfurylé^{[9][1]}. L'amélioration de cette propriété du bois peut notamment être appréciée pour la réalisation de planchers (terrasses, ponts de bateaux etc.), puisque ces ouvrages seront soumis à du poinçonnement (talons, gravillons etc.). Il nous apparaissait donc important de la caractériser sur nos propres éprouvettes.

3.b Matériels

Nous disposons pour cet essai de plusieurs types d'éprouvettes :

- hêtre non furfurylé (témoin) : $20 \times 60 \times 100$ mm
- hêtre furfurylé ($9\% < \text{WPG} < 13\%$) : $20 \times 60 \times 100$ mm
- une éprouvette de hêtre furfurylé ($\text{WPG} = 10,6\%$) dont le taux de furfurylation varie à cause d'un problème d'imprégnation (gradient selon l'axe longitudinal), notée E_{var}

Les essais sont réalisés sur un appareil INSTRON 4467 équipé d'un poinçon constitué d'une bille en acier de 10 mm.

3.c Méthodes

Les tests effectués sont basés sur la norme NF B51-126^[11], normalement utilisée pour caractériser la dureté Brinell de panneaux à base de bois. L'homogénéité au sein d'éprouvettes de bois massif étant inférieure à celle de panneaux, du fait de la variabilité naturelle, nous avons réalisé 18 essais pour le bois non-furfurylé et 20 sur le bois furfurylé, au lieu d'un minimum de 8 par série afin d'obtenir des résultats statistiquement plus acceptables.

Nous avons également réalisé une mesure de la dureté Brinell à différents endroits de l'éprouvette comportant une variation du gain de masse selon son axe longitudinal. Ce test nous a permis de caractériser de manière très qualitative une variation de dureté selon la qualité de l'imprégnation, et donc de furfurylation.

Les éprouvettes sont toutes soumises au même test, préprogrammé dans l'ordinateur contrôlant l'appareil de mesure.

Après le cycle de chargement, la dureté Brinell (HB) est calculée automatiquement.

3.d Résultats

Nous pouvons comparer en premier lieu les deux séries d'éprouvettes de dimensions similaires ($20 \times 60 \times 100$ mm) : la série de témoins et la série d'éprouvettes furfurylées. Nous remarquons que la dureté est significativement augmentée pour le hêtre furfurylé, malgré un WPG assez faible (11% en moyenne) : la série d'éprouvettes furfurylée gagne en moyenne 24% de dureté par rapport à la série de hêtre non furfurylé (Fig. 41).

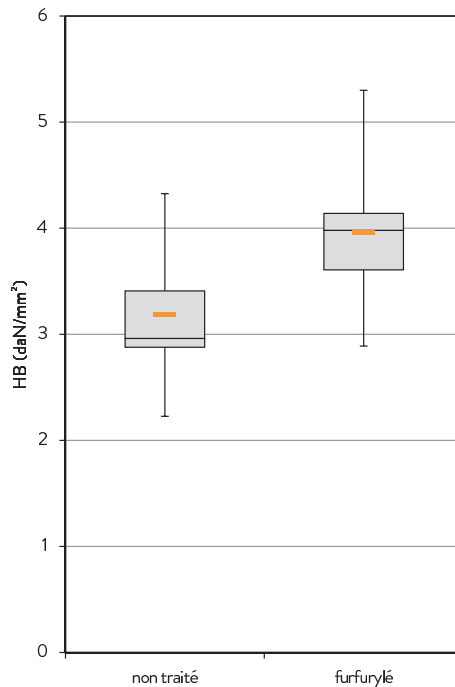


Figure 41 : Répartition des valeurs de dureté Brinell pour les deux séries testées.

On ne peut pas en revanche observer de corrélation entre le WPG et l'augmentation de la dureté. Il faut noter que les WPG varient peu au sein de la série d'éprouvettes furfurylées. Nous n'avons pas réussi à obtenir des éprouvettes de taille adéquate possédant des WPG supérieurs.

Les tests effectués sur l'éprouvette E_{var} donnent une variation de la dureté Brinell selon l'axe longitudinal, c'est-à-dire selon la variation du WPG au sein de l'éprouvette, comme le montre le schéma suivant (Fig. 42).

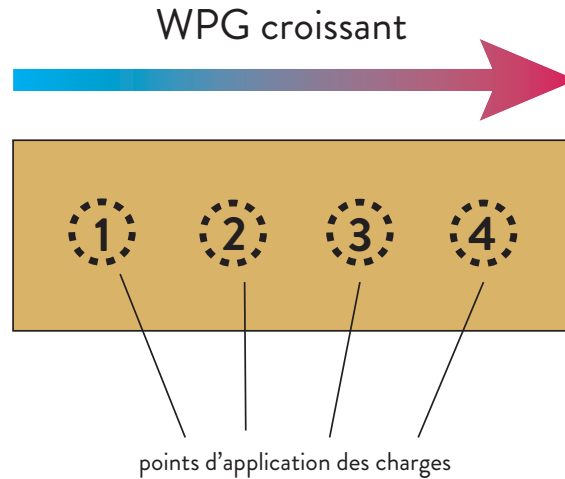


Figure 42 : Schéma du test sur l'éprouvette E_{var} .

Les valeurs de dureté aux différents points sont les suivants (Table 7).

n° du point d'application	dureté Brinell (daN.mm ⁻²)
1	3,55
2	3,93
3	3,76
4	4,80

Table 7 : Dureté Brinell en fonction du point d'application de la charge.

Si les variations de dureté entre les points situés au centre de l'éprouvette ne semblent pas significatives, on remarque tout de même une différence importante entre les points situés aux extrêmes.

Des essais mécaniques réalisés sur du pin sylvestre furfurylé avec différents WPG ont toutefois pu montrer une corrélation entre augmentation de la dureté Brinell (entre autre) et gain de masse^[9].

Les résultats sont présentés sur le graphique suivant (Fig. 43). Les valeurs obtenues pour un WPG comparable à celui que nous avons obtenu (WPG=15%) sont très inférieures aux nôtres (24% contre moins de 10% d'augmentation de dureté).

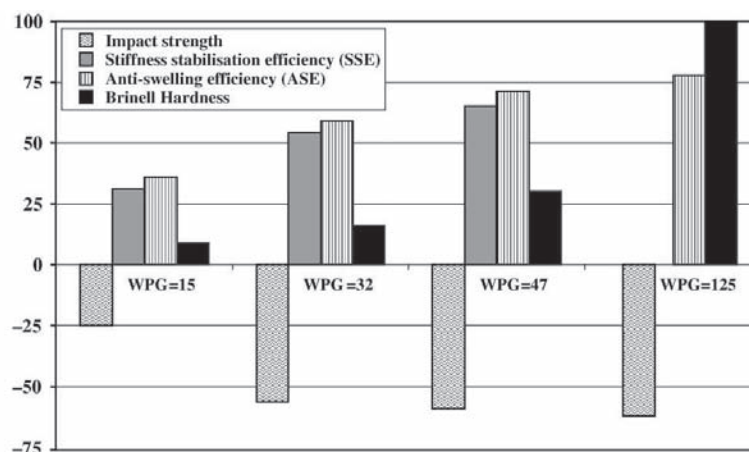


Figure 43 : Étude de propriétés de pin sylvestre furfurylé en fonction du WPG (dureté Brinell en noir)^[9].

4. Résistance au térébrants marins

Afin de valider une éventuelle possibilité d'une utilisation en classe d'emploi 5, une partie de nos échantillons ont été envoyés à l'Observatoire Océanographique de Banyuls-sur-Mer (66) afin de tester leur résistance face aux térébrants marins. Des tests dans ce sens ont déjà été effectués^[9]. Ces essais rendent compte d'une résistance accrue. Des échantillons d'aubier de pin furfurylés ont été immergés pendant quatre années. Aucune dégradation n'a été observé pour les échantillons présentant un WPG supérieur à 29%, alors que les témoins non traités ont été totalement dégradés en l'espace d'une seule année. De plus, la furfurylation présenterait une efficacité largement supérieure à un traitement de type CCA⁶.



Figure 44 : Éprouvettes de hêtre furfurylées avant immersion.

Cependant, ces tests ont été effectués sur la côte suédoise dans la Mer du Nord, ils ont été principalement attaqués par *Teredo navalis*. Nos échantillons sont quant à eux immergés sur la côte méditerranéenne (Fig. 44) et pourraient ainsi être soumis à l'attaque d'autres espèces de térébrants. Néanmoins, si cet essai donne de bon

⁶fractions massiques : CuO (19%), CrO₃ (19%) et As₂O₅ (45%)

résultats, il pourrait conférer au hêtre furfurylé une classe de durabilité 5.

V. Conclusion

Ce projet nous a permis de valider l'application de la technique de furfurylation au hêtre : nous avons tout d'abord pu réaliser différentes éprouvettes furfurylées en utilisant différents paramètres, que ce soit en termes de procédés d'imprégnation, de formulation de solution ou encore de cuisson.

La caractérisation de différentes propriétés de ces éprouvettes a également donné des résultats satisfaisants. En premier lieu, les tests de biodégradation ont montré un fort accroissement de la résistance du bois furfurylé aux attaques des champignons testés. Ensuite, nous avons pu mettre en lumière le caractère hydrophobe de ce matériau, grâce à la mesure d'angles de contact entre l'eau et le hêtre furfurylé. Nous avons aussi obtenu des résultats intéressants concernant l'augmentation de la dureté du bois, paramètre prépondérant pour une utilisation en tant que revêtement de sol.

Certaines propriétés n'ont en revanche pas pu être mesurées, pour des questions de matériel ou de temps. Ainsi, nous n'avons pas de résultat des attaques de térébrants marins sur nos éprouvettes. Des essais de résistance aux termites n'ont pas non plus pu être menés à bien, celles-ci n'ayant pas survécu assez longtemps pour être mises en présence de notre bois. Nous aurions aussi souhaité mesurer l'effet anti-gonflement de la furfurylation sur le hêtre mais nous n'avons pas réussi à réaliser des éprouvettes permettant de le faire.

De nombreuses autres pistes de travail restent encore inexplorées. Cependant, les résultats obtenus permettent de voir la furfurylation du hêtre comme une solution de valorisation intéressante.

Bibliographie

- [1] Site Internet de Kebony.
<http://www.kebony.com>.
- [2] Infrared correlation charts. Dans David R. LIDE, éditeur : CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version, pages 1467–1471. 2005.
- [3] J. B. BINDER et R. T. RAINES : Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. Journal of the American Chemical Society, 131, 2009.
- [4] Michel DALIBART et Laurent SERVANT : Spectroscopie dans l'infrarouge. Dans Techniques de l'ingénieur. 10/12/2000.
- [5] Base de données du CIRAD : Fiche technique du hêtre.
- [6] Morten EIKENES, Per Otte FLÆTE, Erlend Ystrø HAARTVEIT et Stig LANDE : Prediction of Weight Percent Gain (WPG) of furfurylated wood by FT-NIR spectroscopy. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004.
- [7] FCBA, MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE : Perspectives de valorisation de la ressource de bois d'œuvre feuillus en France, 2011.
- [8] A. GANDINI : Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers : a review of recent progress. Polymer Chemistry, 1:245–251, 2010.
- [9] Stig LANDE, Mats WESTIN et Marc SCHNEIDER : Properties of furfurylated wood. Scandinavian Journal of Forest Research, 19:22–30, 2004.
- [10] A. MONTERO, A. LUIS et S. SPANGE : Ab initio modelling of crosslinking in polymers. a case of chains with furan rings. Journal of Molecular Structure, 770:99–106, 2006.
- [11] NF B51-126 : Panneaux à base de bois - Essai de dureté Brinell. AFNOR, 2007.
- [12] NF EN 113 : Méthode d'essai pour déterminer l'efficacité protectrice vis-à-vis des champignons basidiomycètes lignivores. AFNOR, 1996.
- [13] Roger M. ROWELL : Handbook of wood chemistry and wood composites. 2005.
- [14] Jacky RUSTE : Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement. Dans Techniques de l'ingénieur. 10/03/2013.
- [15] Z. TAO : Cellulose hydrolysis with pH adjustment. US Patent, 2012.
- [16] Thomas Mark VENÅS et Åsmund RINNAN : Determination of weight percent gain in solid wood modified with in situ cured furfuryl alcohol by near-infrared reflectance spectroscopy. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 92:125–130, 2008.

- [17] M. WESTIN, B. OHLSSON, R. SIMONSON et T. NILSSON : Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. 212th ACS National Meeting, 1996.

Annexe A : Résultats de l'essai de biodégradation

boite	libellé	m0	m1	WPG (%)	m2	m3	%H	% perte
Cg01	n-182	2,14	2,14		3,62	2,08	74%	2,75%
	s-003		2,67		3,60	2,63	37%	1,29%
	t-037	1,78	2,06	16%	3,30	2,01	64%	2,32%
Cg02	n-183	1,92	1,92		2,80	1,91	47%	0,58%
	s-004		2,37		3,46	2,35	48%	1,07%
	t-014	1,94	2,28	17%	3,35	2,25	49%	1,33%
Cg03	n-193	1,86	1,86		2,79	1,84	51%	0,68%
	s-024		2,34		3,52	2,32	52%	1,10%
	t-004	1,97	2,36	20%	3,63	2,33	56%	1,42%
Cg04	n-192	1,99	1,99		2,77	1,98	37%	0,10%
	s-038		2,47		3,52	2,43	45%	1,49%
	t-005	2,03	2,36	16%	3,58	2,33	54%	1,48%
Cg05	n-190	1,86	1,86		2,73	1,85	48%	0,50%
	s-044		2,27		3,12	2,25	38%	0,73%
	t-055	2,12	2,42	14%	4,14	2,37	75%	1,87%
Cg06	n-191	1,76	1,76		2,42	1,75	38%	0,41%
	s-018		2,44		3,49	2,40	45%	1,52%
	t-006	1,96	2,23	14%	3,33	2,17	53%	2,71%
Cg07	n-197	1,98	1,98		2,85	1,98	44%	0,35%
	s-026		2,42		3,58	2,41	49%	0,74%
	t-020	2,18	2,47	13%	3,98	2,41	66%	2,45%
Cg08	n-199	2,05	2,05		2,86	2,04	40%	0,52%
	s-005		2,56		3,81	2,52	51%	1,42%
	t-009	1,93	2,23	15%	3,39	2,19	55%	1,71%
Cg09	n-190	1,93	1,93		2,73	1,92	42%	0,32%
	t-008	1,87	2,13	14%	3,50	2,08	68%	2,29%
	X							
Cg10	n-184	1,99	1,99		2,95	1,98	49%	0,67%
	s-059	1,81	2,12	17%	3,36	2,09	61%	1,22%
	X							

boite	libellé	m0	m1	WPG (%)	m2	m3	%H	% perte
Pp01	n-189	1,91	1,91		2,35	1,26	86%	33,78%
	s-031		2,60		3,59	2,57	40%	1,23%
	t-032	1,67	1,98	19%	3,37	1,91	77%	3,70%
Pp02	n-189	2,15	2,15		3,13	1,39	125%	35,07%
	s-007		2,38		3,30	2,32	42%	2,73%
	t-023	1,90	2,25	19%	3,33	2,16	54%	4,31%
Pp03	n-185	1,76	1,76		2,16	1,24	74%	29,21%
	s-035		2,35		3,33	2,33	43%	1,04%
	t-038	2,05	2,37	16%	4,33	2,32	87%	2,05%
Pp04	n-186	1,92	1,92		2,64	1,30	103%	32,08%
	s-034		2,36		3,61	2,33	55%	1,40%
	t-018	2,08	2,47	19%	3,81	2,41	58%	2,19%
Pp05	n-189	1,97	1,97		2,23	1,26	76%	36,03%
	s-010		2,40		3,48	2,35	48%	1,80%
	t-030	2,02	2,34	16%	4,01	2,28	76%	2,61%
Pp06	n-178	1,89	1,89		2,48	1,24	100%	34,69%
	s-021		2,44		3,28	2,28	44%	6,71%
	t-025	2,04	2,42	19%	3,56	2,37	50%	1,92%
Pp07	n-181	1,67	1,67		1,75	1,01	73%	39,25%
	s-001		2,63		3,84	2,57	49%	2,07%
	t-012	1,77	2,11	19%	3,14	2,08	51%	1,70%
Pp08	n-184	1,94	1,94		2,49	1,19	110%	39,05%
	s-043		2,42		3,21	2,32	39%	4,19%
	t-013	1,75	2,07	19%	3,39	2,00	69%	3,47%
Pp09	n-183	1,92	1,92		2,65	1,24	114%	35,57%
	s-011		2,48		3,61	2,45	47%	1,28%
	t-003	1,94	2,26	17%	3,72	2,19	69%	2,87%
Pp10	n-184	1,82	1,82		2,11	1,19	77%	34,80%
	s-002		2,54		4,04	2,51	61%	1,16%
	t-019	2,01	2,33	16%	3,82	2,28	67%	1,97%

Gt01	n-151	2,01	2,01		2,16	1,20	80%	40,20%
	s-008		2,14		3,64	1,93	88%	9,63%
	t-010	1,91	2,27	19%	4,18	2,17	93%	4,33%
Gt02	n-181	1,83	1,83		2,74	1,06	159%	42,49%
	s-009		2,46		4,17	2,37	76%	3,82%
	t-002	1,70	2,05	21%	3,98	1,99	100%	2,86%
Gt03	n-146	1,88	1,88		1,98	0,94	109%	49,76%
	s-047		2,38		3,84	2,21	74%	7,51%
	t-047	1,65	1,93	17%	3,57	1,65	117%	14,43%
Gt04	n-167	1,88	1,88		2,31	1,28	81%	31,85%
	s-014		2,24		3,30	2,16	53%	3,95%
	t-060	1,86	2,12	14%	3,76	2,00	88%	5,69%
Gt05	n-169	1,64	1,64		2,36	0,69	240%	57,66%
	s-012		2,38		3,69	2,32	59%	2,87%
	t-056	2,02	2,37	17%	4,21	2,27	85%	4,36%
Gt06	n-173	1,83	1,83		2,70	1,22	121%	33,27%
	s-016		2,42		3,35	2,37	41%	2,19%
	t-028	1,98	2,32	17%	3,99	2,18	83%	6,32%
Gt07	n-171	1,68	1,68		1,93	0,98	97%	41,89%
	s-042		2,40		3,89	2,32	68%	3,52%
	t-041	2,05	2,36	15%	4,26	2,19	94%	7,15%
Gt08	n-160	2,07	2,07		2,78	1,24	124%	40,25%
	s-027		2,31		3,53	2,23	58%	3,44%
	t-039	2,23	2,51	12%	4,47	2,38	88%	5,08%
Gt09	n-143	1,74	1,74		2,71	0,79	244%	54,85%
	s-006		2,21		3,62	2,03	78%	8,25%
	t-031	1,93	2,27	18%	4,12	2,13	93%	6,25%
Gt10	n-147	1,86	1,86		2,33	1,15	103%	38,09%
	s-022		2,40		4,05	2,35	73%	2,32%
	t-040	2,01	2,21	10%	4,08	2,13	92%	3,72%

Cv01	n-153	2,08	2,08		2,98	1,88	58%	9,20%
	s-013		2,46		3,77	2,43	55%	1,37%
	t-048	1,83	2,12	16%	3,57	2,06	74%	3,22%
Cv02	n-180	1,78	1,78		2,12	1,50	42%	15,88%
	s-024+		2,33		3,62	2,32	56%	0,42%
	t-044	1,62	1,86	15%	3,37	1,77	90%	4,71%
Cv03	n-159	1,94	1,94		2,36	1,53	54%	20,72%
	s-019		2,34		3,75	2,32	62%	0,96%
	t-043	1,88	2,17	16%	3,70	2,05	80%	5,60%
Cv04	n-176	1,74	1,74		1,81	1,19	52%	31,50%
	s-020		2,38		3,88	2,35	65%	1,17%
	t-001	2,16	2,45	13%	4,47	2,37	88%	2,97%
Cv05	n-177	1,99	1,99		2,15	1,52	41%	23,51%
	s-015		2,36		3,78	2,33	62%	1,04%
	t-016	2,08	2,42	16%	4,19	2,36	78%	2,64%
Cv06	n-152	2,14	2,14		2,16	1,35	60%	36,85%
	s-046		2,45		3,97	2,42	64%	1,02%
	t-051	1,71	1,97	15%	3,11	1,92	62%	2,58%
Cv07	n-150	2,06	2,06		2,38	1,64	45%	20,45%
	s-028		2,28		3,68	2,25	64%	1,29%
	t-011	1,97	2,32	18%	4,06	2,27	79%	1,93%
Cv08	n-149	1,72	1,72		2,52	1,48	70%	13,63%
	s-023		2,45		3,75	2,39	57%	2,31%
	t-035	1,74	2,05	17%	3,41	1,99	71%	2,72%
Cv09	n-155	2,24	2,24		2,39	1,76	36%	21,31%
	s-032		2,28		3,60	2,25	60%	1,27%
	t-034	2,17	2,48	14%	4,15	2,40	73%	3,22%
Cv10	n-174	1,61	1,61		1,73	1,07	61%	33,33%
	s-017		2,40		4,00	2,37	69%	1,50%
	t-021	1,98	2,34	18%	4,25	2,30	85%	2,07%

Cp01	n-142	1,80	1,80		2,23	1,32	69%	26,60%
	s-040		2,49		3,95	2,46	60%	1,04%
	t-053	2,10	2,46	17%	4,10	2,41	70%	1,98%
Cp02	n-145	1,73	1,73		2,17	1,34	62%	22,16%
	s-037		2,35		3,22	2,32	39%	1,41%
	t-042	1,99	2,24	13%	3,57	2,20	62%	1,70%
Cp03	n-144	1,99	1,99		2,78	1,81	54%	9,21%
	s-033		2,75		4,23	2,72	56%	0,98%
	t-024	1,85	2,18	18%	3,41	2,16	58%	1,28%
Cp04	n-148	1,78	1,78		2,29	1,36	69%	24,02%
	s-045		2,47		3,86	2,44	58%	1,27%
	t-049	1,67	1,96	17%	3,39	1,93	76%	1,62%
Cp05	n-172	1,93	1,93		2,69	1,55	74%	19,51%
	s-041		2,58		3,80	2,55	49%	1,11%
	t-029	1,96	2,26	15%	3,37	2,22	52%	1,91%
Cp06	n-162	1,79	1,79		2,26	1,43	59%	20,27%
	s-029		2,45		3,78	2,43	56%	0,92%
	t-046	2,08	2,41	16%	3,57	2,36	51%	1,97%
Cp07	n-175	2,22	2,22		3,09	1,88	65%	15,50%
	s-039		2,21		3,29	2,18	51%	1,15%
	t-026	2,20	2,48	13%	4,20	2,44	72%	1,76%
Cp08	n-170	2,03	2,03		2,58	1,78	45%	12,23%
	s-036		2,56		3,86	2,52	53%	1,46%
	t-033	1,85	2,15	16%	3,32	2,11	58%	2,10%
Cp09	n-157	1,89	1,89		2,29	1,47	56%	22,14%
	s-025		2,68		3,79	2,66	43%	0,72%
	t-027	1,90	2,20	16%	3,32	2,16	54%	1,54%
Cp10	n-158	2,09	2,09		2,79	1,65	69%	20,90%
	s-030		2,38		3,54	2,36	50%	1,01%
	t-007	2,08	2,36	13%	3,61	2,31	56%	2,08%

Annotations

WPG gain de masse en pourcentage, (*Weight Percent Gain*). Il s'agit du rapport de la prise de masse d'une éprouvette sur sa masse initiale.

PFA polyalcool furfurylique, (*Poly Furfuryl Alcohol*). Composé formé par la polymérisation d'alcool furfurylique.