



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-theses-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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



THÈSE

PRÉSENTÉE PAR

CLÉMENT L'HOSTIS

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE
LORRAINE

SPÉCIALITÉ SCIENCES DU BOIS ET DES FIBRES

DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX TRAITEMENTS NON-BIOCIDES DE PROTECTION DU BOIS BASÉS SUR LA FORMATION *in situ* DE POLYESTERS BIO-SOURCÉS

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 20 DÉCEMBRE 2017

COMPOSITION DU JURY

Pr. Joris VAN ACKER : Rapporteur
Pr. Rachida ZERROUKI : Rapporteur
Pr. Marie-Pierre LABORIE : Examinatrice
Pr. Philippe GÉRARDIN : Directeur de Thèse
Dr. Marie-France THÉVENON : Co-Directrice de Thèse
Dr. Emmanuel FREDON : Examineur

LERMAB - 27 rue Philippe Seguin - CS 60036 - 88026 Épinal Cedex

à Ubert,

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu les Professeurs Rachida Zerrouki et Joris Van Acker d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux et des remarques constructives qu'ils ont pu formuler.

Je remercie également le Professeur Marie-Pierre Laborie d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux vont naturellement aux encadrants de mes travaux : mon directeur de thèse, Philippe Gérardin, ma co-directrice de thèse Marie-France Thévenon, et mon co-encadrant Emmanuel Fredon. Sans vous je n'aurais bien évidemment pas pu mener à bien ces travaux, et j'ai particulièrement apprécié vos conseils, dans des domaines très divers, ainsi que l'approche très humaine avec laquelle vous m'avez encadré.

Un grand merci à tous les camarades thésards et postdocs d'Epinal ou de Nancy, pour les moments passés ensemble, et toute la bonne humeur que vous avez diffusée.

Je remercie également l'ensemble des personnels du LERMaB et de l'ENS-TIB pour les (nombreuses) années passées ensemble et pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter (en plus d'une superbe sculpture canine).

Merci à ma famille et plus particulièrement à mes parents et mes frères et soeurs (Benoît, Guislaine et Ubert) pour m'avoir aidé et soutenu dans les moments importants et au premier rang desquels les ballades sur le Moros.

Merci à toi, Solenn, pour m'avoir aidé à surmonter mes lacunes en présentations, pour m'avoir éduqué architecturalement, pour ton soutien sans faille et ta fidélité.

Merci à tous mes amis, certes de plus en plus rares, mais néanmoins fidèles !

Merci enfin à tous ceux qui se donneront la peine de lire les pages qui suivent.

Table des matières

Remerciements	5
Abréviations	11
Introduction	13
I État de l'art	17
1 Constitution et caractéristiques du bois	19
1.1 Composition chimique	19
1.1.1 Cellulose	19
1.1.2 Hémicelluloses	21
1.1.3 Lignine	21
1.1.4 Pectines	24
1.1.5 Extractibles	25
1.2 Structure anatomique	26
1.2.1 Au niveau cellulaire	26
1.2.2 Bois de résineux	28
1.2.3 Bois de feuillus	28
1.2.4 Au niveau macroscopique	29
1.3 Propriétés	30
1.3.1 Comportement hygroscopique	30
1.3.2 Propriétés mécaniques	33
1.3.3 Sensibilité aux attaques biologiques	33
1.3.4 Sensibilité photo-chimique	40
2 Mise en œuvre et protection du bois face aux attaques biologiques	45
2.1 Classes d'emploi, et durabilité naturelle	45
2.1.1 Classes d'emploi	45

2.1.2	Classes de durabilité	47
2.2	Protection selon les principes constructifs	47
2.3	Produits de protection biocides	51
2.3.1	Une grande variété de traitements	51
2.3.2	Problématique environnementale et réglementaire	55
2.4	Traitement thermique	56
2.4.1	Procédés employés	56
2.4.2	Modifications engendrées	57
2.4.3	Propriétés des bois traités thermiquement	58
2.5	Procédés de modification chimique	59
2.5.1	Acétylation	59
2.5.2	Furfurylation	63
2.5.3	Autres traitements	67
3	Valorisation du hêtre par l'utilisation de produits biosourcés	71
3.1	La problématique de la valorisation du hêtre	71
3.1.1	État de la ressource	71
3.1.2	Propriétés et débouchés de l'essence	73
3.2	La chimie biosourcée	74
3.2.1	Les intérêts d'une chimie biosourcée	74
3.2.2	Dans le cadre de la modification chimique du bois	76
II Développement des traitements et caractérisation des bois modifiés		79
4	Matériels et méthodes	83
4.1	Réalisation des traitements	83
4.1.1	Préparation des éprouvettes	83
4.1.2	Préparation des formulations de traitement	83
4.1.3	Synthèse des résines hors du bois	84
4.1.4	Conditions de traitement	84
4.2	Détermination du taux de lessivage	86
4.3	Essais de résistance aux champignons basidiomycètes	87
4.3.1	Essais de screening	87
4.3.2	Essais selon la norme EN-113	88
4.4	Comportement hygroscopique	90
4.4.1	Stabilité dimensionnelle	90
4.4.2	Isothermes de sorption	91
4.5	Essais mécaniques	91
4.6	Analyse chimique par spectroscopies	92

4.6.1	ATR-MIR	92
4.6.2	RMN solide du ^{13}C	93
4.7	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	93
5	Résultats et discussion	95
5.1	Gains de masse	95
5.2	Résistance au lessivage	97
5.2.1	Influence des formulations	97
5.2.2	Influence de la température de traitement	100
5.2.3	Lessivage de témoins	103
5.2.4	Réduction de la durée de traitement	105
5.2.5	Optimisation de la formulation GSA	107
5.3	Résistance à la biodégradation	109
5.3.1	Screenings	109
5.3.2	Essais selon la norme EN 113	113
5.4	Propriétés hygroscopiques	118
5.4.1	Stabilité dimensionnelle	118
5.4.2	Isothermes de sorption	120
5.5	Résistance mécanique en flexion	122
5.6	Caractérisations chimiques par spectroscopies	126
5.6.1	ATR-MIR	126
5.6.2	RMN solide du ^{13}C	131
5.7	Microscopie Electronique à Balayage	138
5.8	Conclusions sur les propriétés et les caractérisations des traitements	142
5.8.1	Dégradation thermique induite par les traitements	142
5.8.2	Greffage sur les groupes hydroxyles du bois	142
5.8.3	Polymérisation <i>in situ</i>	144
5.8.4	Difficultés quant à la caractérisation des phénomènes	144
5.8.5	Vers des traitements ciblés?	145
5.8.6	Pistes d'améliorations des traitements	146

III Analyse de la viabilité des traitements, impacts environnementaux et économiques 147

6	Impact environnemental - Analyse de cycle de vie	149
6.1	Méthodes	149
6.1.1	Unité fonctionnelle	149
6.1.2	Traitements comparés	150
6.1.3	Approvisionnement en bois	151
6.1.4	Énergie consommée	151

6.1.5	Fin de vie des produits	151
6.2	Scénarii envisagés	152
6.2.1	Scénario 1 - Utilisation d'acide citrique provenant de Chine .	152
6.2.2	Scénario 2 - Utilisation d'acide citrique produit en Europe par voie enzymatique	152
6.2.3	Scénario 3 - Fin de vie biocide similaire aux bois traités au chrome	152
6.3	Résultats et discussion	152
6.4	Conclusions sur l'analyse de cycle de vie	153
7	Viabilité économique des procédés de modification chimique	159
7.1	Cadre et hypothèses de l'étude	159
7.2	Benchmarking	160
7.2.1	Positionnement des bois modifiés sur le marché	161
7.3	Détermination du type d'entreprise	161
7.3.1	Positionnement et stratégie	161
7.3.2	Volume et organisation de la production	161
7.3.3	Ligne de production	162
7.3.4	Investissements nécessaires	163
7.3.5	Coûts de revient et prix de vente	163
7.3.6	Rentabilité de l'investissement	164
7.4	Conclusion et perspectives concernant la viabilité économique . . .	166
	Conclusion générale	169
	Bibliographie	170
	Annexes	197
A	Gains de masse obtenus lors des traitements	197
B	Taux de lessivage	201
C	Essais de screening sur les formulations GSA et GSA2	205
D	Tableau des flux de trésorerie	209
E	Communications	211

Abréviations

- **ACV** : Analyse de Cycle de Vie
- **ASE** : Anti-Swelling Efficiency
- **ATG** : Analyse Thermo-Gravimétrique
- **ATR-MIR** : Attenuated Total Reflectance - Middle Infrared
- **BFR** : Besoin en Fonds de Roulement
- **CA** : Citric Acid : formulation à base d'acide citrique contenant 33% d'acide (m/m) en solution aqueuse
- **CCA** : Chromated Copper Arsenate : arséniate de cuivre chromé
- **CMR** : Cancérogène Mutagène toxique pour la Reproduction
- **DP** : Degré de Polymérisation
- **DVS** : Dynamic Vapor Sorption : gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau
- **FTIR** : Fourier Transform Infrared
- **G** : Glycérol : formulation à base de glycérol, contenant 10% de glycérol (m/m) en solution aqueuse
- **GCA** : Glycerol-Citric Acid : formulation à base de glycérol et d'acide citrique
- **GES** : Gaz à Effet de Serre
- **GTA** : Glycerol-Succinic Anhydride : formulation à base de glycérol et d'anhydride succinique
- **TI** : Taux d'Imprégnation
- **LR** : Leaching Rate : taux de lessivage
- **L, R, T** : Longitudinale, Radiale, Tangentielle. Désignation des directions du bois
- **MEB** : Microscope/Microscopie Electronique à Balayage
- **PM** : Perte de masse
- **PSF** : Point de Saturation des Fibres
- **RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire
- **TA** : Tartaric acid : formulation à base d'acide tartrique contenant 33% d'acide (m/m) en solution aqueuse
- **VAN** : Valeur Actuelle Nette
- **WPG** : Weight Percent Gain : gain de masse par rapport à la masse anhydre

avant traitement

Introduction

L'utilisation du bois a récemment connu une forte croissance, de par le regain d'intérêt pour ses propriétés, qu'elles soient mécaniques, thermiques, ou encore hygroscopiques, en ce qui concerne le confort de l'habitat. De plus, le caractère renouvelable du matériau, dont la mise en œuvre pérenne permet la création de puits de carbone présente un intérêt tout particulier dans le cadre de la lutte contre le changement climatique.

Si une mise en œuvre du matériau à l'abri de l'humidité permet d'éviter l'attaque de champignons lignivores, et donc une mise en péril des ouvrages, ce n'est pas le cas de l'usage du bois en extérieur, qui en fonction des principes constructifs et des essences utilisées, peut présenter de rapides détériorations. Le bois sec peut en outre subir l'attaque d'insectes xylophages, étant eux aussi de nature à mettre en péril les constructions en bois.

La mise en œuvre de produits de protection est alors essentielle pour éviter le développement de tels organismes au sein du matériau. Les produits les plus utilisés aujourd'hui sont des biocides, dont l'objectif est de limiter le développement des organismes invasifs (champignons lignivores, insectes xylophages). Cependant, malgré une efficacité certaine, ils présentent de nombreux désavantages :

En premier lieu, la réglementation liée à la mise en œuvre de tels produits est très stricte, et de plus en plus contraignante, entraînant des coûts d'exploitation de plus en plus élevés.

Ensuite, même si ce point a largement été amélioré lors des dernières décennies, un risque de lessivage des produits biocides dans l'environnement peut exister lors de la vie de certains produits (poteaux téléphoniques, traverses de chemin de fer, bois immergés, etc...).

Enfin, le traitement en fin de vie de tels produits est problématique, puisqu'ils doivent souvent être considérés comme des déchets ultimes, interdisant ainsi leur recyclage, ou encore leur valorisation dans la filière bois énergie.

Il est alors nécessaire de trouver des solutions alternatives à ces produits de protection, dont l'usage tend en outre à être de plus en plus réglementé voir interdit, au travers des directives REACH, et RPB (règlement (UE) n°528/2012 sur les produits biocides).

Pour ce faire, de nombreuses solutions ont été développées : la plus simple et la plus évidente est l'utilisation d'essences résistantes dans les conditions d'utilisation souhaitées. En effet, certaines espèces forment un bois naturellement durable, et il n'est alors pas nécessaire de leur appliquer une quelconque méthode de protection. Cette approche présente toutefois certaines limites : toutes les essences ne sont pas propices à une utilisation en extérieur, ce qui limite leur spectre d'utilisation, et les essences naturellement durables présentent généralement des coûts élevés. Elles peuvent également avoir d'autres désavantages : l'usinage peut être rendu difficile par le caractère siliceux de certains bois, comme l'angélique (*Dicoronyia guianensis*) ou l'iroko (*Millicia excelsa*) par exemple. L'approvisionnement en essences durables n'est pas non-plus toujours fiable, et la gestion des forêts peut également être problématique.

Ainsi, il devient difficile de valoriser certaines essences, qui peuvent pourtant être particulièrement abondantes, comme c'est le cas du hêtre. De plus, la sensibilité à la biodégradation n'est pas le seul obstacle à l'utilisation du bois en extérieur. La faible stabilité dimensionnelle et la tendance aux déformations limitent aussi l'emploi d'essences en extérieur. L'imprégnation de produits biocides ne présente que peu d'intérêt de ce point de vue.

De "nouvelles" approches ont alors vu le jour, au premier lieu desquelles le traitement thermique du bois, qui permet d'obtenir une meilleure résistance aux attaques fongiques, une plus grande stabilité dimensionnelle, mais présente également un affaiblissement des propriétés mécaniques, et n'améliore pas la résistance du bois aux termites.

Une autre approche consiste en l'imprégnation du bois avec des produits, qui par chauffage, seront greffés aux bois ou polymérisés *in situ*. On parlera alors de modification chimique du bois. Deux procédés sont actuellement commercialisés : Le bois Accoya[®] en ce qui concerne l'acétylation et le bois Kebony[®] dans le cas de la furfurylation.

Ces deux procédés dont les objectifs en termes d'amélioration des propriétés étant globalement les mêmes (meilleure résistance aux organismes de dégradation du bois, stabilité dimensionnelle accrue), se basent sur des principes très différents. D'un côté, dans le cas de l'acétylation, le principe est de substituer les groupements hydroxyles du bois par des groupements acétates, et ainsi de limiter la reprise d'humidité du matériau, tout en rendant sa structure chimique moins favorable aux dégradations biologiques. De l'autre, dans le cas de la furfurylation, c'est la formation d'une résine dans la paroi cellulaire du bois qui maintient le matériau dans un état gonflé, et bloque stériquement les molécules d'eau.

Au cours de cette thèse, différents traitements pour rechercher les effets à la fois de l'acétylation et de la furfurylation ont été développés. Tous se basent sur la synthèse de co-polyesters dans le bois à partir de composés bio-sourcés, qui seront

caractérisés tant en fonction de leur propriétés physiques (stabilité dimensionnelle, résistance mécanique), biologiques (résistance à l'attaque d'organismes de dégradation du bois) que chimiques (résistance au lessivage, et étude des produits formés).

Enfin, les impacts économiques et environnementaux des traitements les plus prometteurs seront présentés afin de valider, ou non, la pertinence de leur mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Constitution et caractéristiques du bois

1.1 Composition chimique

Le bois est principalement constitué de trois polymères structuraux : la cellulose et les hémicelluloses, qui composent l'holocellulose, c'est-à-dire l'ensemble des polysaccharides du bois, et la lignine, constituée de motifs phénoliques.

Les extractibles, qui ne jouent pas de rôle structurel dans le matériau présentent une forte diversité, et impactent notamment les propriétés de durabilité du duramen.

La nature de chacun de ces constituants, ainsi que leurs interactions permettent d'expliquer les propriétés du matériau et sont ainsi primordiales quant à la compréhension de ses comportements, qu'ils soient physiques, chimiques ou encore biologiques.

1.1.1 Cellulose

La cellulose, qui est un polymère jouant un rôle majeur dans la plupart des parois cellulaires végétales, est le composé organique le plus abondant sur terre ([Rowell, 2013]). Sa proportion massique dans le bois varie entre 30% et 50% en fonction des essences [Willför et al., 2005].

Différentes formes de cellulose cristalline existent et sont notées cellulose I, II, III, IV. Nous nous intéresserons ici aux propriétés de la cellulose I, s'agissant de la forme naturelle, que nous retrouvons dans le bois. Les autres celluloses sont obtenues après diverses modification de cellulose I, et leur description ne sera alors pas abordée dans ce mémoire.

Il s'agit d'un polysaccharide dont le monomère de base est un β -D-glucopyranose

(figure 1.1). Ces monomères sont liés entre eux par une liaison glycosidique $\beta(1 \rightarrow 4)$. Le motif élémentaire du polymère est la cellobiose (figure 1.2) qui consiste en deux molécules de β -D-glucopyranose orientées de 180° l'une par rapport à l'autre.

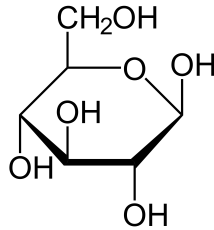


FIGURE 1.1 – Représentation du β -D-glucopyranose

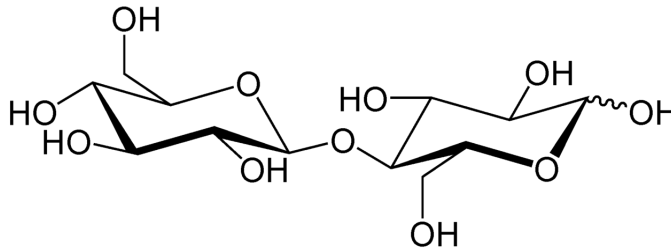


FIGURE 1.2 – Représentation de la cellobiose

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose (nombre d'unités de glucose) est le plus important des polymères structuraux du bois, et est estimé entre 7000 et 15000.

La cellulose existe sous deux formes, cristalline et amorphe. La cellulose cristalline compose la majeure partie de la cellulose du bois (plus de 60%) [Thygesen et al., 2005], [Popescu et al., 2011].

La cellulose cristalline, dont la représentation sous forme simplifiée est donnée dans la figure 1.3, se présente sous cet état de par la formation de liaisons hydrogènes entre les différentes chaînes du polymères. La diffraction combinée de neutrons et de rayons X par synchrotron ont permis de mieux expliquer la structure de la cellulose I, tant sous sa forme insoluble (Cellulose I α , [Nishiyama et al., 2002]) que soluble (Cellulose I β , [Nishiyama et al., 2003]).

La cellulose amorphe est la forme de cette macromolécule ne présentant pas d'état organisé, présentant alors nettement moins de liaisons hydrogènes entre les chaînes du polymère, et pouvant être facilement solubilisée. Dans le cas où l'on cherche à obtenir des fractions de cellulose solubles, on cherchera donc à réduire

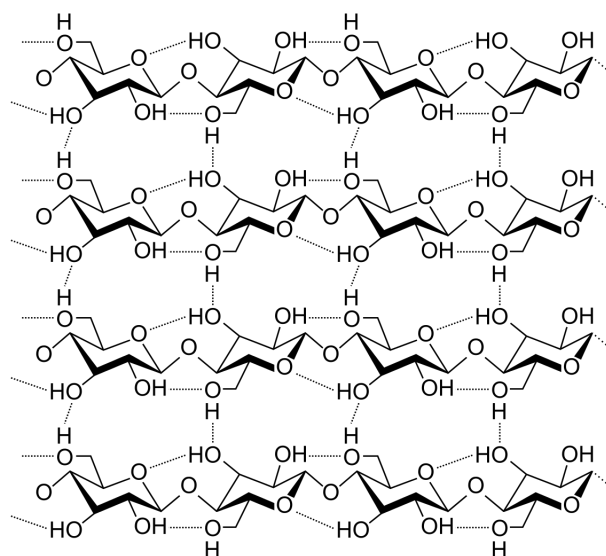


FIGURE 1.3 – Représentation de la cellulose sous forme cristalline. Les liaisons hydrogène faibles sont représentées sous forme de pointillés

le degré de cristallinité, notamment dans le cas de la bioraffinerie, où l'on parlera alors de pré-traitement [Viell et al., 2016].

1.1.2 Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui au contraire de la cellulose, sont composés de plusieurs monomères différents : β -D-glucose (tout comme la cellulose), acide glucuronique (β -D-glucose oxydé sur le carbone 6), β -D-mannose, β -D-galactose, β -D-xylose, α -L-arabinose [Rowell, 2013] (figure 1.4). Les hémicelluloses ne peuvent former de structure cristalline, et leur DP est très inférieur à celui de la cellulose ($100 \leq DP \leq 200$). Il en résulte qu'elles sont solubles en milieu basique, et facilement hydrolysables.

La variabilité dans les hémicelluloses réside dans le fait que, en fonction des essences, les proportions en différents sucres seront très variables.

1.1.3 Lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel dérivé de trois monomères différents, les monolignols (alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique) (figure 1.5) [Baucher et al., 1998]. Si les précurseurs de la lignine sont connus, la structure, les degrés de polymérisation, de ce polymère et surtout ses liaisons avec les carbohydrates restent aujourd'hui partiellement non résolus. De plus, il existe

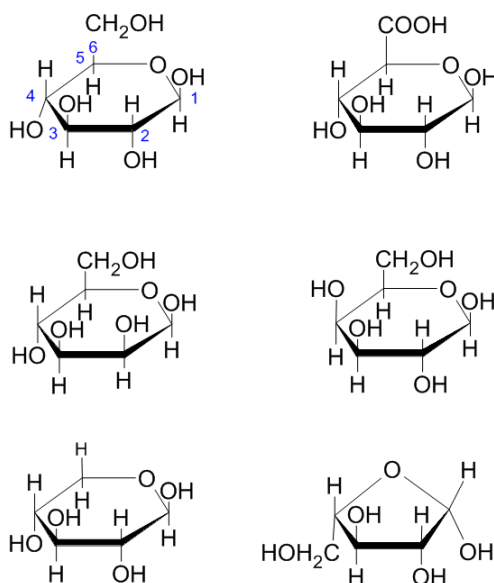


FIGURE 1.4 – Monomères constitutifs des h micerelluloses : a) β -D-glucose, b) acide glucuronique (β -D-glucose oxydé sur le carbone 6), c) β -D-mannose, d) β -D-galactose, e) β -D-xylose, f) α -L-arabinose

une diversité de lignines, en fonction des essences, de la croissance de l'arbre, et comme pour les h micerelluloses, l'emploi du terme de *lignines*, au pluriel, semble plus adapté.

En outre, l'extraction préalable de la lignine en vue de son étude, modifie largement sa constitution, et induit, bien plus que les conditions de croissance des plantes, une grande variabilité des lignines selon les procédés employés [Rowell, 2013], [Lora and Glasser, 2002].

De nombreuses propositions de structures ont été formulées pour la lignine, l'une d'elles, qui est certainement la plus reprise, [Adler, 1977] est représentée sur la figure 1.1.3. Les unités constitutives de la lignine sont notées H (hydroxyphényle, dérivé de l'alcool coumarylique), G (guaïacyle, dérivé de l'alcool coniférylique), et S (syringyle, dérivé de l'alcool sinapylique), et sont identifiées sur la figure 1.1.3. Une représentation dans l'espace de cette structure permet de mieux se représenter le caractère tridimensionnel des molécules de lignine (figure 1.7).

La valorisation de la lignine est une problématique importante, notamment dans l'industrie papetière qui en produit de grandes quantités du fait de son élimination au cours des procédés de fabrication de pâtes. Le polymère produit un jaunissement, et donc une altération de la qualité des papiers et ne doit ainsi se retrouver que dans les proportions les plus infimes possibles dans le papier

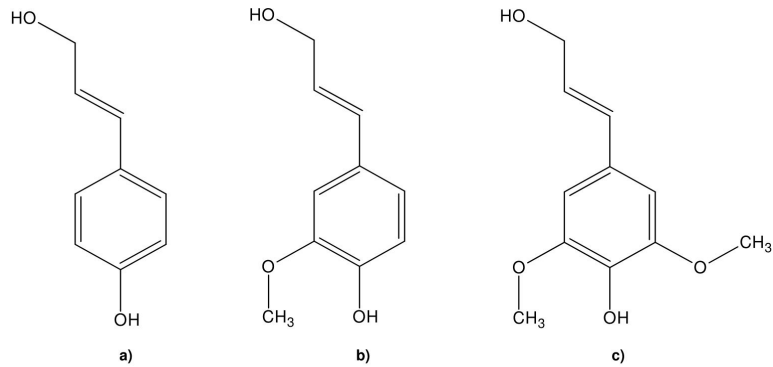


FIGURE 1.5 – Les trois monomères de base formant la lignine : a) Alcool coumarique, b) alcool coniférylique, c) alcool sinapylique

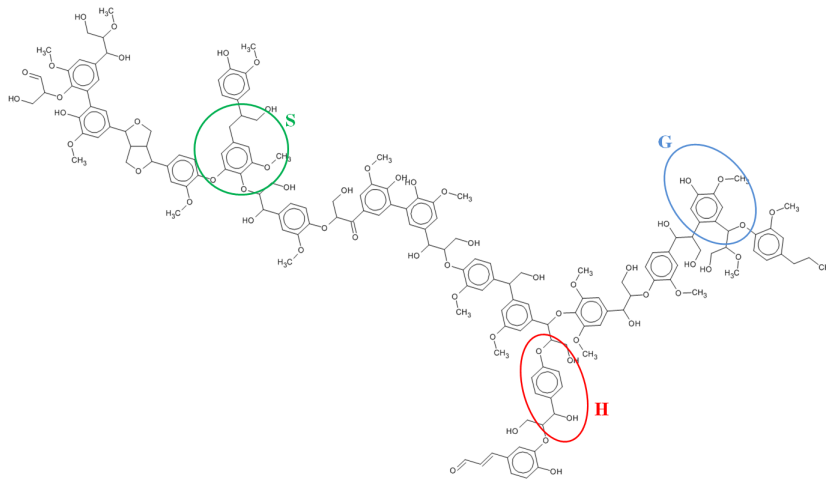


FIGURE 1.6 – Proposition de structure de lignine de résineux d'après Adler (1977), et identification des unités constitutives.

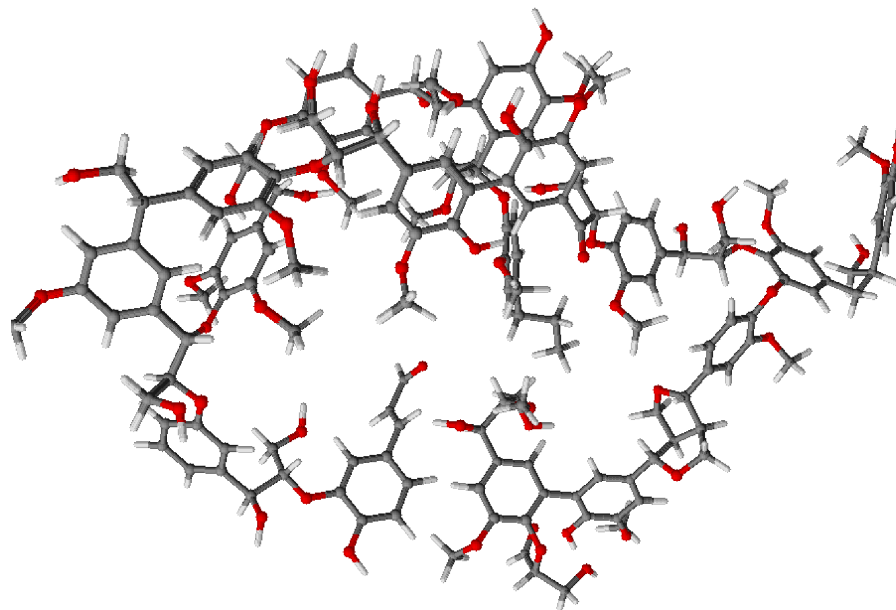


FIGURE 1.7 – Représentation dans l’espace de la structure présentée en figure 1.1.3

d’impression. Dans le cadre de la production de bioéthanol, à partir de biomasse ligno-cellulosique, la lignine se retrouve également comme sous produit, et peut être valorisée soit comme source de chaleur directement réinjectée dans le process de fabrication ([Wyman, 2003]), ou alors sous forme de molécules aromatiques, de polymères ou de composites biosourcés ([Ragauskas et al., 2014]).

1.1.4 Pectines

Les pectines sont des polysaccharides que l’on retrouve majoritairement dans la paroi primaire et dans la lamelle moyenne. Leur poids relatif est bien moins important que le trois polymères mentionnés précédemment, puisqu’elles ne représentent qu’entre 0,5% et 5% de la masse du bois [Willför et al., 2005][Mohnen, 2008]. Les pectines présentent des structures complexes, et se subdivisent en plusieurs familles : les homogalacturonanes (figure 1.8), substitués ou non, et les rhamnogalacturonanes I et II, qui contiennent le motif α -D-acide galacturonique lié par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$. Devant l’importance limitée de ces composés dans les propriétés que nous étudierons, leur structures diverses et leurs propriétés ne seront pas présentées davantage.

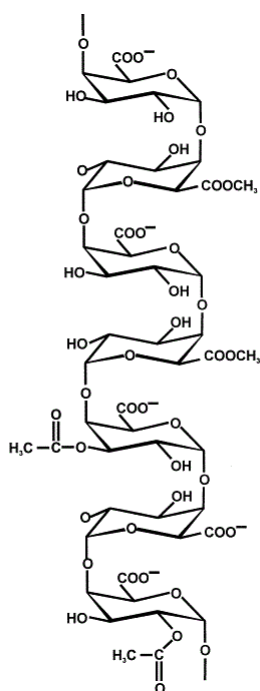


FIGURE 1.8 – Représentation d’homogalacturonanes

1.1.5 Extractibles

Les extractibles sont, comme leur nom l’indique, et par opposition aux polymères structuraux, des molécules de faible taille pouvant être extraites du bois à l’aide de solvants.

Ils correspondent à des structures très nombreuses et variables et possèdent des rôles divers, comme celui de biocide naturel [Schultz and Nicholas, 2000] [Royer et al., 2011] [Ximenes et al., 2010], permettant de lutter contre de nombreux agents de dégradation du bois, tels que les champignons (extraits d’*Eremophila mitchellii*), les termites (extraits de *Taiwania cryptomerioides*) ou encore les térébrants marins (extraits de *Milicia excelsa* et *Chlorophora excelsa*) [Singh and Singh, 2012].

Les tanins sont parmi les extractibles les plus importants. Il existe une grande diversité de tanins subdivisés en deux familles : Les tanins condensés et les tanins hydrolysables. Une fois extraits les tanins (condensés majoritairement) peuvent servir à la fabrication de mousses ou encore de colles biosourcées [Pizzi, 2006].

Les terpènes sont d’autres extractibles, composant notamment la résine des conifères, et dont les propriétés font qu’ils sont très recherchés pour des usages pharmacologiques.

En outre les extractibles vont se composer de gommés, de composés phéno-

liques légers, ou encore de cires qui peuvent être utilisées pour rendre le bois plus hydrophobe [Passialis and Voulgaridis, 2005] .

À l'exception de certaines essences tropicales, les extractibles restent présents dans le bois dans des quantités très limitées (moins de 5% en masse).

1.2 Structure anatomique

1.2.1 Au niveau cellulaire

La structure anatomique du bois permet d'expliquer, en partie, quelques unes de ses propriétés dont certaines, comme l'imprégnabilité ou le comportement mécanique, nous intéressent tout particulièrement ici.

Lors de la croissance de l'arbre, les cellules sont formées au niveau du cambium, en premier lieu par la formation de cellulose, d'hémicelluloses et de pectines au niveau des parois. Ensuite, le dépôt de lignine s'effectue et permet la cohésion entre les polysaccharides et les cellules elles-mêmes.

Au niveau cellulaire, la structure de la paroi est primordiale pour comprendre le matériau. Elle se compose de trois couches principales : la lamelle moyenne, la paroi primaire, et la paroi secondaire [Rowell, 2013], [Trouy, 2015] (figure 1.9).

La lamelle moyenne (LM) assure la cohésion entre les cellules, et est composée essentiellement de lignine ($\sim 50\%$ ou plus), de pectines et en moins grande quantité d'hémicelluloses. La cellulose en est quasiment exclue [Barthelat et al., 2016].

La paroi primaire (PP) est la première couche cellulaire à être formée. Elle est composée d'un réseau très lâche de cellulose permettant la croissance de la cellule, à la fin de laquelle se produit une lignification, expliquant la forte proportion de lignine dans cette paroi.

En prenant en compte la lamelle moyenne et la paroi primaire, la lignine représente environ 80% de l'ensemble, les hémicelluloses moins de 15% et la cellulose environ 5%.

La paroi secondaire (PS), est elle-même composée de 3 couches : S1, S2 et S3. La proportion de lignine dans la couche S1 reste majoritaire ($\sim 50\%$) par rapport aux polysaccharides, mais pour la couche S2, la plus épaisse, et celle qui assure majoritairement le soutien de l'arbre, c'est la cellulose qui est présente à environ 50%, contre respectivement environ 30% et 15% pour les hémicelluloses et la lignine. La couche S3 n'est pas composée de lignine, mais exclusivement d'hémicelluloses ($\sim 30\%$) et de cellulose ($\sim 60\%$).

L'orientation des microfibrilles de cellulose est particulièrement importante concernant les propriétés mécaniques du bois. L'arrachement des couches permet de voir cette orientation, en microscopie électronique notamment (figure 1.10). Dans les couches S1 et S3, l'orientation des microfibrilles de cellulose est presque

horizontale. Dans la couche S2, ces microfibrilles sont agencées de façon plus longitudinale.

Si l'organisation de la paroi cellulaire est relativement similaire en fonction des essences (la composition pariétale pouvant varier), l'agencement de ces cellules, et les particularités anatomiques microscopiques sont possibles selon des combinaisons très diverses, que nous ne détaillerons pas ici. Nous verrons toutefois les différences importantes existant entre les bois de feuillus et les bois de résineux.

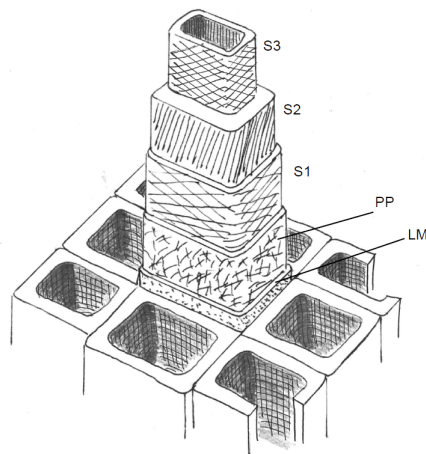


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de la paroi cellulaire du bois

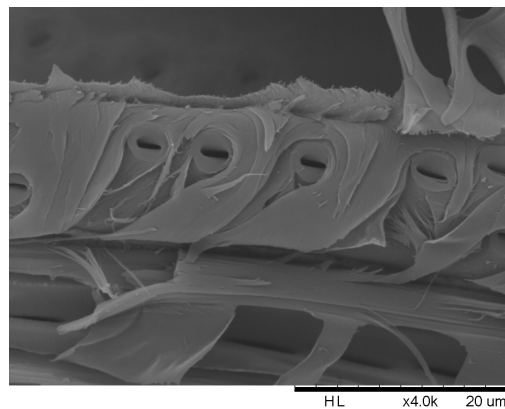


FIGURE 1.10 – Arrachement de couches de la paroi cellulaire sur du hêtre (*Fagus sylvatica* L.) vue au MEB

1.2.2 Bois de résineux

Les résineux sont issus de la division des pinophytes, et sont bien plus anciens que les feuillus (Carbonifère). Le bois de résineux est également plus simple dans son organisation (figure 1.11) que les feuillus [Trouy, 2015], étant composé très majoritairement de trachéides dont les fonctions sont à la fois d'assurer le soutien de l'arbre, et de faire circuler la sève brute, et donc d'alimenter l'arbre. Les rayons ligneux sont composés de cellules de parenchyme radial, cellules vivantes, qui assurent le stockage des réserves de l'arbre. En outre, on peut parfois trouver des trachéides radiales dans ces rayons. Les ponctuations aréolées, qui peuvent être très diverses selon les essences, permettent d'assurer la communication d'une trachéide à l'autre, et ainsi de faire circuler la sève. Lorsque ces ponctuations sont bouchées, que ce soit à cause d'évènements extérieurs (embolie liée au froid en hiver, ou au contraire pour cause de trop forte transpiration en été), ou lors de la duraminisation, la conduction n'est plus possible. Ce phénomène, tout comme les faibles dimensions de certains canaux résinifères [Schneider et al., 2006] sont en partie responsables de la non imprégnabilité de nombreux résineux [Tondi et al., 2013].

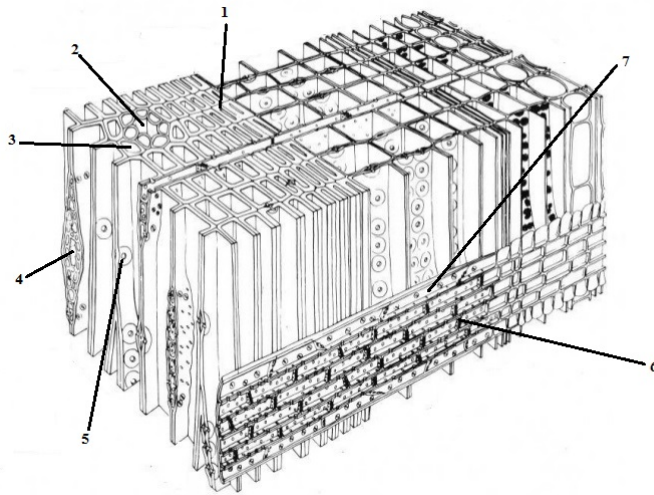


FIGURE 1.11 – Structure anatomique des bois de résineux. 1) Trachéide longitudinale du bois final, 2) Canal résinifère longitudinal 3) Trachéide longitudinale du bois initial, 4) Canal résinifère radial, 5) Ponctuation aréolée, 6) Parenchyme radial, 7) Trachéide radiale

1.2.3 Bois de feuillus

Les feuillus forment un groupe biologique plus récent, et également plus complexe que les résineux (figure 1.12). Les fonctions de conduction et de soutien ne

sont pas assurées par les mêmes éléments, contrairement aux résineux. Les fibres assurent le soutien mécanique de l'arbre, tandis que les vaisseaux permettent la circulation de la sève brute.

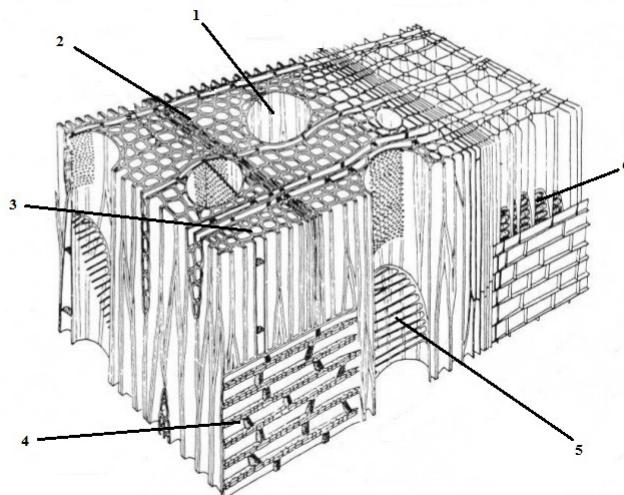


FIGURE 1.12 – Structure anatomique des bois de feuillus. 1) Vaisseau, 2) Limite de cerne 3) Fibre , 4)Rayon ligneux, 5) Perforation scalariforme, 6) Perforation simple

Les vaisseaux des feuillus ne sont pas forcément répartis uniformément sur la largeur des cernes d'accroissement (cela est le cas des feuillus homogènes). Ils peuvent par exemple être concentrés au niveau de la limite de cerne (feuillus à zone initiale poreuse). De plus, les vaisseaux peuvent être obstrués par des excroissances, les thylls, qui en fonction des essences seront plus ou moins nombreuses et de plus ou moins grande taille. Ceci explique en partie les différences d'imprégnabilité des essences, les vaisseaux obstrués n'étant pas facilement pénétrables au contraire des vaisseaux laissés libres.

1.2.4 Au niveau macroscopique

Le bois est un matériau anisotrope, car comme nous l'avons vu, sa croissance commence à partir du cambium, et il va donc présenter des variations anatomiques qui vont permettre de définir trois directions selon lesquelles ses propriétés seront variables : la direction suivant la longueur de l'arbre (direction longitudinale), à celle orthogonale aux cernes d'accroissement (direction radiale), et enfin la direction tangente aux cernes d'accroissement (direction tangentielle). Ces trois directions sont représentées sur la figure 1.13, et permettent également de définir les trois plans ligneux : transversal, radial et tangentiel.

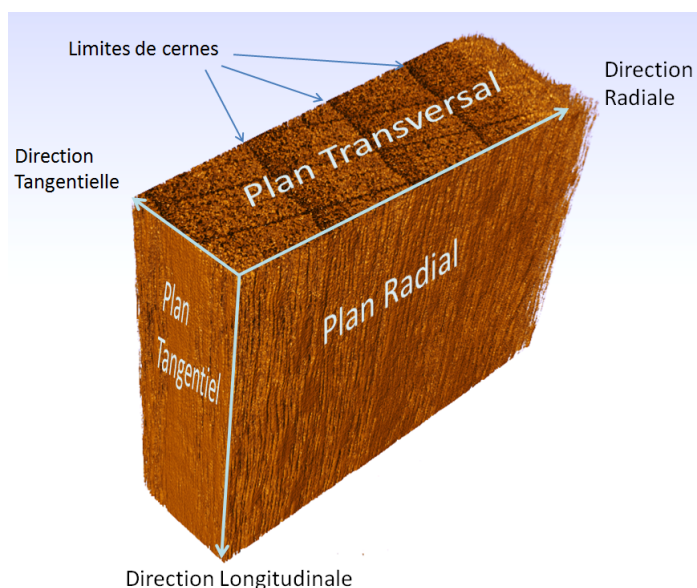


FIGURE 1.13 – Représentation des trois directions et plans ligneux du bois

Les différences anatomiques existant au niveau microscopique vont induire également des disparités au niveau macroscopique, et produiront de grandes variabilités au niveau de la densité des bois notamment. Cette densité sera impactée par la taille des canaux résinifères pour les résineux, et par la taille et la répartition des vaisseaux chez les feuillus.

Les conditions de croissance de l'arbre vont également impacter ses propriétés macroscopiques, avec une largeur de cerne d'autant plus élevée que la croissance sera rapide. De plus, si l'arbre est soumis à des contraintes au cours de son développement, il produira du bois de réaction, en tension ou en compression, afin de permettre à la plante de se redresser. Le bois ainsi formé présente des compositions chimiques (lignine, cristallinité de la cellulose) et anatomiques (angle des microfibrilles de cellulose, longueur des cellules) altérées. Dans le cas du bois de compression, on retrouvera un cœur excentré, des largeurs de cernes plus importantes ainsi qu'une couleur plus foncée.

1.3 Propriétés

1.3.1 Comportement hygroscopique

Le bois n'est pas un matériau hydrophobe, bien au contraire. Son affinité pour l'eau est particulièrement forte, et va entrer en compte dans l'ensemble des propriétés du matériau : Résistance mécanique, stabilité dimensionnelle, attaque d'or-

ganismes biologiques, etc... Il est alors primordial de pouvoir appréhender les interactions entre le bois et l'eau, pour pouvoir prédire son comportement dans les différents milieux qu'il rencontrera et le cas échéant apporter des solutions pour l'améliorer.

Le taux d'humidité (H%), ou la quantité relative d'eau par rapport à la masse anhydre de matière ligno-cellulosique, est donné par l'équation 1.1. Cette grandeur sera fondamentale par la suite.

$$H(\%) = \frac{m_x - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1.1)$$

Avec,

- m_0 la masse du bois anhydre
- m_x la masse du bois à l'humidité x .

L'eau se trouve dans le bois sous différentes formes. On appelle eau liée l'ensemble des molécules d'eau liées par des liaisons faibles au bois. En deçà du point de saturation des fibres (PSF), c'est-à-dire pour une humidité d'environ 30% (avec des variations en fonction des essences), l'eau se retrouvera dans cet état. Les liaisons formées avec les sites hydroxyles des macromolécules (hémicelluloses et cellulose amorphe très majoritairement), un gonflement du matériau va être observé : on se trouve alors dans le domaine hygroscopique, c'est-à-dire que les dimensions du matériau vont varier avec le taux d'humidité.

Au delà du PSF, l'eau est dite libre : Les sites hydrophiles du bois sont saturés, et les molécules d'eau supplémentaires n'y sont donc plus liées. Les variations d'humidité du bois n'induiront plus de variations dimensionnelles. Le bois est alors maintenu dans un état de gonflement maximum. Cependant, les variations d'humidité dans le domaine de l'eau libre vont tout de même avoir un impact sur certains aspects, et en ce qui concerne l'attaque de champignons notamment : une humidité élevée favorise l'attaque de ces organismes lorsqu'elle reste inférieure à 100% (au delà, le manque d'oxygène empêche le développement de ces organismes).

Dans le cas de l'eau liée, les molécules d'eau vont s'adsorber au bois par des liaisons hydrogènes qui vont se former avec les groupements OH du bois [Nakamura et al., 1981]. Ces liaisons faibles ne seront pas possibles avec les groupements hydroxyles de la cellulose cristalline, déjà mobilisés dans les liaisons hydrogènes intermoléculaires permettant de former le réseau cristallin [Hill et al., 2009]. C'est pourquoi, la cellulose reste faiblement hygroscopique, même si elle possède un nombre de groupements OH relativement important : seule la phase amorphe, dont les groupements hydroxyles ne sont pas mobilisés et restent accessibles vont pouvoir adsorber des molécules d'eau.

La lignine, essentiellement aromatique, présente une proportion de groupements OH beaucoup plus faible que la cellulose, et est donc également relativement hydrophobe.

La majeure partie de l'eau stockée dans le bois l'est donc par les hémicelluloses, possédant à la fois une forte proportion de groupements hydroxyles et étant facilement accessibles, en l'absence de structure cristalline.

Le bois vert, fraîchement abattu peut présenter des taux d'humidité compris entre 100% et 170% [Engelund et al., 2013]. Il est alors essentiel de le sécher avant de pouvoir le mettre en œuvre, attendu que, dans la plupart des usages, une humidité inférieure à 30% est souhaitée.

Le taux d'humidité du bois (à l'équilibre) va dépendre de l'humidité et de la température de l'air ambiant.

En mesurant l'humidité du matériau en fonction de l'humidité relative de l'air, et après avoir fixé la température, on obtient les isothermes de sorption du bois (figure 1.14). Une différence est observée entre la phase d'adsorption et de désorption, produisant une hystéresis (différence entre l'humidité du bois pour la désorption et l'adsorption à une humidité relative donnée).

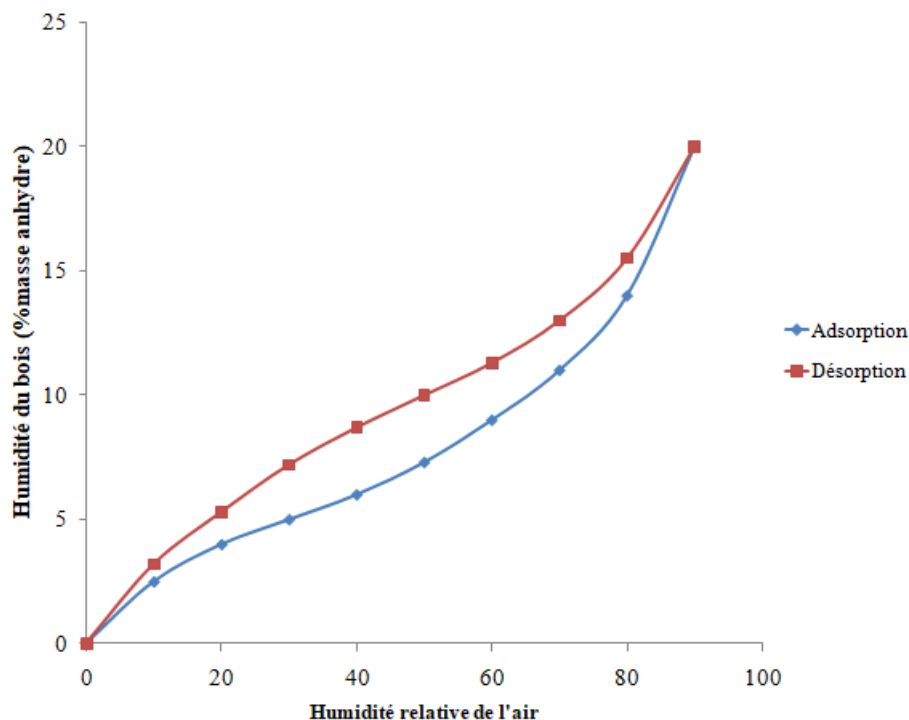


FIGURE 1.14 – Allure d'un isotherme de sorption pour le bois

Ainsi, en fonction de la composition chimique des essences, tous les bois n'au-

ront pas la même capacité de stockage d'eau et présenteront des isothermes différents.

Dans le cas de transferts d'eau, c'est-à-dire, lorsque l'on se trouve en dehors de l'état d'équilibre hygroscopique, il est nécessaire d'appréhender la notion de diffusion au sein du matériau.

Le bois étant anisotrope, les flux d'eau ne vont être les mêmes selon les différentes directions [Cloutier and Fortin, 1993], ce qui peut provoquer des défauts sur les bois (gauchissement, tuilage, fentes etc...) du fait d'un séchage et donc de contraintes internes hétérogènes [Oltean et al., 2007].

De plus, la conduite du séchage va être prépondérante, car dans le cas d'un séchage trop rapide, des gradients d'humidité trop importants vont conduire à un affaissement des parois cellulaires sous des pressions internes trop importantes, et donc à des défauts majeurs (collapse)[Washusen and Ilic, 2001].

1.3.2 Propriétés mécaniques

Le nécessaire soutien de l'arbre, induit le besoin d'une certaine résistance mécanique du bois, qui dans le cadre de son exploitation par l'homme, se traduit par des propriétés exploitables en construction notamment.

La résistance mécanique de la cellulose, le polymère le plus abondant dans le bois, est remarquable. Avec un module d'Young compris entre 120 et 140 GPa et une résistance en traction allant de 750 à 1080 MPa [Gibson, 2012], les propriétés mécaniques de la cellulose cristalline sont bien supérieures aux polymères de synthèse actuels (le Kevlar®KM2 présente en comparaison des valeurs de 85 GPa et 4 Mpa, pour le module d'Young et la résistance en traction respectivement [Cheng et al., 2005]).

La lignine et les hémicelluloses, présentent des résultats bien plus modestes de ce point de vue. Le module d'Young et la résistance en traction de la lignine sont inférieurs à 4 Gpa et 75 Mpa respectivement et le module des hémicelluloses inférieur à 10 GPa.

Le bois massif lui présente des propriétés bien inférieures à celles de la cellulose, et qui sont très variables en fonction des essences (module à la rupture de 20 MPa pour le Balsa, et 83 MPa pour le pin sylvestre par exemple).

Les modules à la rupture et modules d'élasticité peuvent toutefois être corrélés à la densité du bois, à son angle de fil et à la présence de défauts (nœuds, bois de tension, etc...) [Viguiet et al., 2015].

1.3.3 Sensibilité aux attaques biologiques

Le bois, matériau naturel, et donc naturellement biodégradable, est sensible à l'attaque de nombreux organismes biologiques. Ces organismes ont une importance

fondamentale pour l'écosystème, permettant de recycler la matière organique présente stockée par les arbres. Cette capacité à dégrader le bois engendre toutefois une forte contrainte concernant sa mise en œuvre. Il est alors nécessaire d'appréhender la biologie des différents organismes pouvant dégrader le matériau afin de permettre d'en limiter les effets indésirables.

Champignons de pourriture du bois

Les champignons de pourriture du bois sont parmi les principaux organismes aptes à dégrader le matériau. Ils se décomposent en trois catégories ([Schmidt, 2006]) :

- Champignons de pourriture brune
- Champignons de pourriture blanche
- Champignons de pourriture molle

Les pourritures blanches et brunes sont engendrées par des champignons basidiomycètes, champignons supérieurs présents à la fois dans le sol et au-dessus de celui-ci, on les retrouvera donc dans les classes d'emploi 3 et 4 (détaillés après). Les pourritures molles, les plus destructrices, sont engendrées par des champignons inférieurs et sont donc présents uniquement dans les sols (classe d'emploi 4).

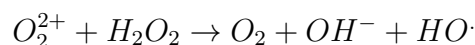
Champignons de pourriture brune Les champignons de pourriture brune, ou cubique sont des Basidiomycètes qui s'attaquent très majoritairement aux carbohydrates du bois (cellulose et hémicelluloses) [Pandey and Pitman, 2003] et surtout aux résineux. La lignine connaît des modifications suite à l'action de ces champignons (dépolymérisation, repolymérisation, deméthylation...), mais ces dégradations restent mineures comparées à l'attaque des polysaccharides.

Des champignons de pourriture brune courants sont listés dans le tableau 1.1

L'attaque des champignons de pourriture brune n'implique pas seulement des dégradations enzymatiques, mais aussi de simples réactions chimiques [Goodell et al., 1997], comme cela est le cas dans la réaction de Fenton :



Ou encore dans la réaction de Haber-Weiss :



Les radicaux hydroxyles formés par ces réactions sont capables de dépolymériser les polymères structuraux du bois, et notamment les polysaccharides, formant ainsi des espèces chimiques de faible taille, qui pourront migrer dans la paroi.

Champignon de pourriture brune	Présence principale du champignon				
	Arbre sur pied	Bois mis en œuvre en extérieur	Bois mis en œuvre à l'intérieur	Résineux	Feuillus
<i>Laetiporus sulphureus</i>	×				×
<i>Phaeolus schweinitzii</i>	×			×	
<i>Piptoporus betulinus</i>	×				×
<i>Sparassis crispa</i>	×			×	
<i>Gloephyllum</i> spp.			×	×	
<i>Daedalea quercina</i>			×		×
<i>Lentinus lepideus</i>			×	×	
<i>Paxillus panuoides</i>			×	×	
<i>Antrodia</i> spp.				×	
<i>Coniophora</i> spp.				×	
<i>Serpula lacrymans</i>				×	
<i>Meruliporia incrassata</i>				×	×

Tableau 1.1 – Liste de champignons communs de pourriture brune , et leurs domaines de présence principaux d'après [Schmidt, 2006]

La lignine va connaître des dépolymérisations et des repolymérisations rapides, modifiant sa structure, mais restant insoluble, elle ne migrera pas dans la paroi cellulaire vers les lumens, et ne sera pas métabolisée par les champignons de pourriture brune, qui ne possèdent de toute façon pas les enzymes permettant sa dégradation [Schmidt, 2006]. En revanche, les champignons de pourriture brune possèdent les enzymes permettant de dégrader les carbohydrates.

Les enzymes, qui possèdent une taille importante, ne peuvent pas dégrader les polysaccharides au cœur de la paroi cellulaire, ne pouvant pas y migrer dans une paroi intacte. Ne possédant pas d'enzymes permettant de dégrader suffisamment la lignine, et donc "d'ouvrir un chemin" vers les polysaccharides, la formation de radicaux capables d'oxyder fortement les composés du bois est indispensable aux champignons de pourriture brune.

Le mode d'action des champignons de pourriture brune ainsi décrit, explique la rapide perte de résistance mécanique qu'ils engendrent [Goodell, 2003]. En effet, la dépolymérisation rapide de la cellulose avant toute dégradation visible de la lignine produit un fort affaiblissement du matériau avant même que l'attaque soit observable ou mesurable par une perte de masse conséquente [Schmidt, 2006]. La diminution de la quantité relative de cellulose explique également les cubes formés lors du stade avancé de l'attaque du champignon : La cellulose étant dégradée, le maintien du matériau est moins important, et, sous l'effet des variations d'humidité et donc des dimensions, des craquelures apparaissent (figure 1.15).

Les champignons de pourriture brune sont les principaux responsables des dommages aux ouvrages en intérieur.

Champignons de pourriture blanche Les champignons de pourriture blanche appartiennent le plus généralement à la famille des Basidiomycètes, certains appartenant à la famille des Ascomycètes.

Contrairement aux champignons de pourriture brune, ils sont capables de s'attaquer efficacement à la lignine par voie enzymatique afin de pouvoir ensuite dégrader les carbohydrates. Les champignons de pourriture blanche sont ainsi dotés d'un système enzymatique complexe permettant de dégrader différents constituants des bois. Les laccases, notamment, permettent d'oxyder les polyphénols, et donc la lignine, afin de les transformer en monolignols [Leonowicz et al., 2001]. Le système enzymatique est complexe, et fait appel à un nombre important d'enzymes pour dégrader la lignine : lignine peroxydases, manganèse peroxydases, etc... Une fois la "barrière ligneuse" ouverte, le champignon pourra dégrader les carbohydrates, et métaboliser leurs sucres, par l'action d'enzymes de dégradation des polysaccharides, comme la cellobiose dehydrogenase.

Les bois de feuillus sont plus impactés par ces champignons que les bois de résineux.

Champignon de pourriture blanche	Présence principale du champignon				
	Arbre sur pied	Bois mis en œuvre en extérieur	Résineux	Feuillus	Feuillus
<i>Armillaria mellea</i>	×		×	×	×
<i>Donkioporia expansa</i>		×	×	×	×
<i>Fomes fomentarius</i>	×				×
<i>Heterobasidion annosum</i>	×		×		
<i>Meripilus giganteus</i>	×				×
<i>Phellinus pini</i>	×		×		
<i>Polyporus squamosus</i>	×				×
<i>Schizophyllum commune</i>		×		×	×
<i>Stereum sanguinolentum</i>	×	×	×		
<i>Coriolus versicolor</i>		×			×

Tableau 1.2 – Liste de champignons communs de pourriture blanche, et leurs domaines de présence principaux d’après [Schmidt, 2006], (*) Présence en intérieur



FIGURE 1.15 – Attaque de pourriture cubique sur une souche de bois en forêt

Champignons de pourriture molle Les champignons de pourriture molle (figure 1.16 s'attaquent au bois dans des conditions d'humidité très élevée (supérieures au PSF), au-delà de celles tolérées par les champignons de pourritures brune et blanche. Ils appartiennent aux divisions des Ascomycètes et des Deuteromycètes (excluant les Basidiomycètes), et agissent souvent en synergie avec des bactéries qui par une dégradation préalable à l'action du champignon vont rendre les parois plus accessibles [Kim and Singh, 2000]. Ils se décomposent en deux catégories : Le type I qui forme des cavités dans la paroi cellulaire [Brandstrom et al., 2002] [Brandstrom et al., 2003] et le type II qui agit en "érode" les parois [Hatakka, 2001].

Tout comme les champignons de pourriture brune, ils attaquent préférentiellement et rapidement la cellulose et les hémicelluloses [Esllyn et al., 1975] causant un affaiblissement mécanique très important à des stades de dégradation précoces (typiquement 50% de perte de résistance ou plus pour 5% de perte de masse, [Schmidt, 2006]. La lignine est également affectée. D'abord de façon superficielle avec des déméthylations principalement [Nelson et al., 1995], puis de façon plus prononcée et son taux diminue, parfois de façon très importante comme cela est plutôt le cas pour les attaques de champignons de pourriture blanche [Hatakka, 2001]. En outre la lignine de feuillus est plus sensible que la lignine de résineux, qui présente un effet inhibiteur de l'action des champignons de pourriture molle, les unités guaïacyles ne pouvant pas être dégradées par le système enzymatique des champignons .



FIGURE 1.16 – Attaque de champignons de pourriture molle à un stade avancé sur des souches en forêt

Insectes xylophages

Le bois n'est pas seulement soumis à l'attaque de micro-organismes. Les insectes xylophages peuvent également lui causer des dégâts importants. Aux États-Unis, on estime chaque année à environ 2,1 milliards de dollars les pertes liées aux insectes xylophages sur les produits forestiers [Pimentel et al., 2005].

Les termites sont les insectes produisant le plus de dommages aux structures en bois. Sur les 2800 espèces de termites, 185 sont considérées comme nuisibles pour les activités humaines [Verma et al., 2009a]. Ainsi, les pertes économiques induites par leurs attaques s'avèrent colossales [Verma et al., 2009a] : plus d'un milliard de dollars aux États-Unis, 300 millions en Europe, 800 millions au Japon... La répartition des termites en France est donnée sur la figure 1.17, et montre qu'ils sont majoritairement actifs dans le Sud-Ouest du pays, et en région parisienne.

Les termites sont des insectes eusociaux [Wilson and Holldobler, 2005] (organisation en différentes castes) : une colonie se compose de reines, de soldats et d'ouvriers. Ces derniers sont responsables de la formation de galeries dans le bois, et donc de sa dégradation.

Pour les autres insectes, l'attaque est essentiellement le fait des larves qui se développent dans le bois après la ponte de l'insecte adulte, comme cela est le cas notamment pour, le capricorne des maisons (*Hyloterpes bajulus*), le lycte brun (*Lyctus brunneus*), le syrex géant (*Urocerus gigas*) ou encore les vrillettes. Si la grosse vrillette s'attaque principalement aux bois humides, et donc rarement aux ouvrages protégés (*Xestobium rufovillosum*), la petite vrillette (*Anobium punctatum*) attaque elle majoritairement à l'intérieur des habitations, et est donc bien plus problématique. Dans ce cas, les dégâts peuvent être très importants au cœur

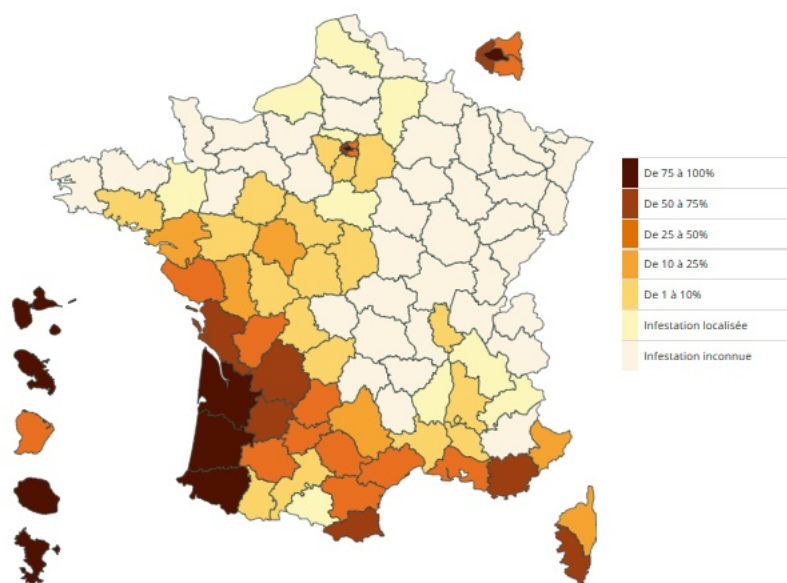


FIGURE 1.17 – % des communes infestées par les termites par département, d’après l’Observatoire National Termites (termite.com.fr, consulté le 09 octobre 2017)

du matériau sans qu’ils ne soient particulièrement visibles en surface (figures 1.18, 1.19).

Térébrants marins

Les térébrants marins sont particulièrement nuisibles pour les bateaux et ouvrages en bois en milieu maritime. Il s’agit soit de mollusques (e.g. *Teredos navalis*) soit de crustacés (e.g. *Limnoria tripunctata*), qui vont creuser des galeries dans le bois et s’en nourrir, possédant les enzymes permettant de l’assimiler [Kern et al., 2013].

La répartition des espèces, et la fréquence des attaques des térébrants sont très variables. En Europe du nord, la principale cause de dégâts aux ouvrages sera l’attaque de *Teredos navalis*, quand le sud de l’Europe et la Méditerranée seront davantage peuplés par le genre *Limnoria*. [Borges, 2014].

1.3.4 Sensibilité photo-chimique

La dégradation photo-chimique du bois va causer l’une des pathologies les plus connues, car la plus facilement observable, le grisaillement.

Le grisaillement est un phénomène de vieillissement physico-chimique particulièrement important concernant l’aspect esthétique des bois mis en œuvre. En



FIGURE 1.18 – Souche soumise à l'attaque de coléoptères, et de pourriture brune dans une forêt des Vosges.



FIGURE 1.19 – Trous causés par un Syrex géant (*Urocerus gigas*), et souche présentant des galeries d'insectes sous son écorce dans une forêt des Vosges.

revanche, ce grisaillement reste superficiel ($200 \mu m$), et ne porte pas atteinte à la structure du matériau, devant la lenteur de l'érosion liée à ce phénomène : Une perte d'épaisseur de l'ordre de 0,3 à 1,6 cm par siècle est constatée [Feist and Mraz, 1978].

La dégradation de la lignine sous l'action des UVs (et dans une moindre mesure d'une partie de la lumière visible) est responsable des changements observés : La rupture de liaisons covalentes va former des radicaux (dont le principal est le radical gaïacoxyyle [George et al., 2005] (figure 1.20).

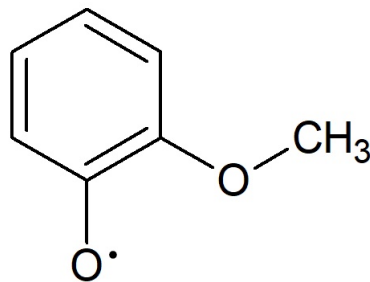


FIGURE 1.20 – Radical gaïacoxyyle

Le grisaillement, s'il est hétérogène et/ou non-souhaité présente souvent une grande source de déception quant à l'aspect esthétique du bois mis en œuvre (figure 1.21).

En revanche, si ce phénomène est pris en compte lors de la conception du bâtiment, permettant un vieillissement uniforme des façades, l'intégrité esthétique restera préservée (figure 1.22).

Des solutions existent pour limiter la photo-dégradation du bois : peintures et lasures opaques, stabilisants absorbant la lumière entre 300 et 400 nm, acétylation (qui sera traitée après), ou encore pré-grisaillement avant la mise en œuvre.



FIGURE 1.21 – Grisaillement non-uniforme d'une façade en contreplaqué lié à une fuite d'eau en toiture



FIGURE 1.22 – Grisaillement uniforme sur des gîtes à Celles-sur-plaine (Vosges) (Agence Cartignies-Canonica)

Chapitre 2

Mise en œuvre et protection du bois face aux attaques biologiques

2.1 Classes d'emploi, et durabilité naturelle

2.1.1 Classes d'emploi

Afin d'être mis en œuvre de manière à pouvoir résister aux attaques biologiques évoquées précédemment, il est nécessaire de définir différentes classes d'emploi, c'est-à-dire, différentes conditions d'usage du matériau, pour lesquelles les risques biologiques diffèrent [AFNOR, 2013].

Concernant la construction d'ouvrages en bois, cinq classes ont été définies de la manière suivante (tableau 2.1) :

Pour les classes d'emploi 1 à 3, l'humidité attendue du matériau mis en œuvre est le critère prépondérant permettant de définir le risque d'attaque biologique. Pour des bois n'étant pas soumis à l'humidification (classe 1), le risque concerne principalement les insectes, dont l'attaque dépend essentiellement de la situation géographique.

En classe 2, les insectes restent un des agents de dégradation possible, mais les champignons peuvent également être présents.

Pour la classe 3, dans laquelle l'humidité des bois peut être élevée, l'attaque de champignons est prépondérante, bien que les insectes xylophages soient également un risque. On distingue toutefois 2 sous-classes dans cette section, en fonction de la présence de pièges à eau induits (classe 3.2) ou non (classe 3.1) par la conception de l'ouvrage.

Pour la classe d'emploi 4 l'humidité joue également un rôle important dans les attaques. Cependant, le fait que les bois soient en contact direct avec le sol, et donc susceptibles d'être attaqués par des champignons de pourriture molle, est la principale différence avec la classe d'emploi 3.

Tableau 2.1 – Classes d'emploi pour les ouvrages en bois

Classe d'emploi	Conditions environnementales subies	Exemples
1	Bois en intérieur, non sujet à l'humidification (Humidité entre 6% et 12%).	Parquet, mobilier
2	Bois en intérieur ou sous abri, dans des conditions d'humidité pouvant être occasionnellement élevées, mais permettant un séchage très rapide (humidité entre 12% 20%).	charpentes couvertes
3.1	Bois en extérieur sans contact avec le sol, soumis à une humidification fréquente mais de faible durée, permettant un séchage complet entre deux humidifications, mis en œuvre de façon à évacuer l'eau rapidement.	bardage
3.2	Bois en extérieur sans contact avec le sol, soumis à une humidification fréquente mais de faible durée, permettant un séchage complet entre deux humidifications, dont la mise en œuvre ne permet pas d'évacuer l'eau rapidement	terrasse
4	Bois en contact direct avec le sol, ou rencontrant une humidification récurrente. Bois partiellement immergé en eau douce.	Poteaux téléphoniques, traverses de chemin de fer
5	Bois totalement ou en partie immergé en milieu marin, ou en eau saumâtre naturelle, et sujet à l'attaque d'organismes marins invertébrés	Pontons, brises lames

Enfin, la classe d'emploi 5 inclut tous les ouvrages en contact avec de l'eau de mer (ou saumâtre), et dans ce cas, l'attaque est essentiellement liée aux térébrants marins. Les parties émergées des ouvrages peuvent être soumises à l'attaque de champignons ou d'insectes.

2.1.2 Classes de durabilité

A ne pas confondre avec les classes d'emploi, les classes de durabilité correspondent à la durabilité naturelle des essences de bois et sont énoncées par la norme EN-350.

En fonction des agents de dégradation étudiés, différents types de classements sont réalisés.

Les bois sont classés de 5 (non-durable) à 1 (très durable) en ce qui concerne la résistance aux champignons basidiomycètes (pourritures brune et blanche), et des champignons de pourriture molle. Les bois sont classés selon des valeurs de perte de masse pour les basidiomycètes ou de perte de module d'élasticité pour les champignons de pourriture molle.

Dans le cas des insectes à larves xylophages, deux possibilités de durabilité existent : sensible ou durable.

Pour les termites les bois sont classés sensibles, moyennement durables, ou durables, en fonction du classement visuel du bois après essai, selon que l'attaque soit nulle, qu'il y ait une tentative d'attaque, qu'elle soit légère, moyenne ou sévère.

Enfin, la durabilité vis-à-vis des térébrants marins est également exprimée en considérant les bois comme durables, moyennement durables, ou non durables, en fonction de la durée de vie des éprouvettes au cours de l'essai.

A titre informatif, l'annexe B la norme EN-350 [AFNOR, 2016] présente les résultats de durabilité de nombreuses essences courantes.

2.2 Protection selon les principes constructifs

La première approche permettant de mettre en œuvre le bois en limitant sa dégradation par les organismes lignivores, est de le placer dans des conditions telles qu'il ne soit pas soumis à l'attaque de ces organismes. Les classes d'emploi évoquées précédemment prennent alors tout leur sens.

L'humidité joue un rôle majeur concernant le développement de champignons, qui se développent en général à partir d'un taux d'humidité de 30% [Brischke et al., 2006]. Maintenir le bois dans des conditions d'humidité bien inférieures permet donc d'éviter l'attaque des champignons. Pour concevoir des structures, il faudra alors, autant que possible :

- Protéger le bois contre la pluie (couverture)

- Éviter les systèmes permettant à l'eau de stagner en contact avec le bois, afin de permettre un bon écoulement de l'eau de ruissellement et ainsi un séchage aussi rapide que possible du bois
- Éviter les reprises d'humidité par capillarité, en laissant notamment des vides entre les zones d'eau stagnantes et le bois de bout.
- Limiter au maximum les gradients d'humidité dans les pièces de bois, afin de réduire le risque de rencontrer des zones favorables au développement de champignons.
- Placer des protection contre les insectes venant du sol (barrières physiques anti-termites).

Un exemple notable d'ouvrage prenant en compte la problématique de la protection du bois pour sa conception est la passerelle des gorges de Crosery, dans les Vosges (figure 2.1). Une attention toute particulière est apportée à la protection des bois de bout, qui sont protégés par des plaques métalliques (figure 2.2). Ainsi, on évite la diffusion d'eau dans l'ensemble des pièces concernées par capillarité. De plus, l'inclinaison des pièces est particulièrement recherchée pour empêcher la stagnation d'eau. Les seules pièces plates horizontales de cet édifice sont les lames du platelage, dont l'usage interdit une autre configuration.

Enfin, les poutres porteuses, en chêne, sont protégées par des tavaillons en robinier, particulièrement durables.

Afin d'éviter de couper les vaisseaux du bois, et là encore de permettre des infiltrations d'eau par capillarité, la mise en œuvre de tavaillons par fendage du bois est une solution constructive utilisée depuis plusieurs siècles, notamment pour un usage en toiture ou en bardage (figure 2.3).

Il apparaît donc que pour certains usages, il n'est pas nécessaire de conférer une durabilité supplémentaire au bois. Une conception avantageuse peut permettre d'éviter les attaques biologiques en plaçant le matériau dans une classe d'emploi répondant à la durabilité naturelle de l'essence. Cependant, il ne sera pas toujours possible d'éviter certaines reprises d'humidité, et il devient alors nécessaire d'employer des essences naturellement durables. Ces essences n'étant pas toujours disponibles en quantité suffisante, dans les sections requises pour l'ouvrage souhaité, ou encore, et cela constitue un point majeur, à des prix concurrentiels. La durée de vie souhaitée de l'ouvrage est également un point à prendre en compte, et l'usage d'essences naturellement durables ne permet pas forcément de la garantir, au regard de la grande variabilité qui peut être observée quant à la durabilité des bois [Brischke and Rolf-Kiel, 2010].

Au regard de ces aspects, l'usage de techniques de protection devient alors nécessaire, dans certains cas, pour conférer une durabilité suffisante aux ouvrages.



FIGURE 2.1 – Vue générale de la passerelle des gorges de Crosery



FIGURE 2.2 – Détails de conception de la passerelle des gorges de Crosery. Les flèches rouges indiquent les protections des bois de bout



FIGURE 2.3 – Vue globale du clocher de Remiremont (Vosges) et détail des taillans composant sa toiture

2.3 Produits de protection biocides

Les traitements de protection biocides sont aujourd'hui ceux qui sont principalement utilisés pour prévenir l'attaque d'organismes biologiques de dégradation du bois. Si une très grande variété de produits existent, ils reposent sur une logique commune : agir directement sur l'organisme des agents de dégradation du bois mis en œuvre [Grace, 1998].

S'ils sont souvent pointés du doigt du fait des problèmes environnementaux qu'ils engendrent, les produits biocides restent actuellement le principal recours pour conférer une durabilité supplémentaire au bois, en raison de leur grande efficacité et de leurs facilité et faible coût de mise en œuvre.

2.3.1 Une grande variété de traitements

Les produits biocides sont utilisables dans les différentes classes d'emploi, et doivent donc répondre aux exigences de celles-ci quant à la durabilité qu'ils confèrent (tableau 2.1). Les conditions auxquelles sont soumis les bois traités étant variables, et donc plus ou moins contraignantes au regard des attaques que le bois peut subir, les traitements doivent être adaptés en conséquence :

Le mode d'application du produit de protection est alors une première variante à prendre en considération. Le traitement par les produits de protection biocides peut être réalisé par le biais d'une aspersion, d'un trempage court ou encore d'une imprégnation en autoclave [FCBA, 2017].

De plus la quantité de produit est aussi variable. Ainsi, pour un traitement de surface, on exprimera le seuil d'efficacité du produit en $g.m^{-2}$ et dans le cas d'une imprégnation à cœur, en $kg.m^{-3}$. Cette quantité de produit dépendra du type d'essences traitées (feuillus/résineux), de la classe d'emploi dans laquelle le bois sera mis en œuvre (plus la classe est élevée, plus la quantité de produit est importante), et également de la présence ou non de termites comme risque d'attaque.

On aura alors recours à des procédés d'imprégnation, qui sont eux mêmes très divers : vide, double-vide, vide-pression [Islam et al., 2008], ou plus marginalement le procédé d'imprégnation axiale (Boucherie) [Damay et al., 2015] ou encore l'imprégnation par le biais de fluides supercritiques [Ratto et al., 2004].

La nature des produits employés est également très diverse, même si certains d'entre eux ont, du fait de leur particulière efficacité, représenté une part importante du marché pendant des décennies.

Le pentachlorophénol (PCP) (figure 2.4), dont l'efficacité est particulièrement importante, n'est aujourd'hui plus utilisé à cause de sa toxicité.

Les CCA, sont des sels métalliques composés de chrome, de cuivre et d'arsenic, dont l'efficacité et en conséquence l'usage ont été particulièrement importants durant les années 1970 et 1980. On estime ainsi que 70% de la quantité totale

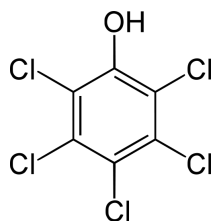


FIGURE 2.4 – Représentation de la structure du pentachlorophénol

d'arsenic produit aux Etats-Unis sur cette période l'ont été pour la production de ces sels ([Bencko and Foong, 2017]).

Les produits de protection à base de cuivre tirent leur efficacité de la formation d'ions Cu^{2+} , qui lorsqu'ils sont dans des concentrations suffisantes oxydent les protéines, les enzymes ou encore les lipides, entraînant la mort cellulaire des agents de dégradation du bois [Freeman and McIntyre, 2008]. Du fait de la problématique entraînée par l'utilisation d'arsenic et de chrome, d'autres produits de protection utilisant du cuivre sont actuellement utilisés : traitements CC (Cuivre Chrome), CCB (Cuivre Chrome Bore), complexation avec des ammoniums quaternaires, ou encore cuivre azoles...

La consultation de la liste des substances actives autorisées par l'Union Européenne dans la catégorie des produits de protection du bois (tableaux 2.2 et 2.3) ([ECHA, 2017]) montre que les substances majoritairement employées aujourd'hui sont organiques, au premier lieu desquels les triazoles (azaconazole, tébuconazole, propiconazole) (figure 2.5), ou encore les carbamates (IPBC).

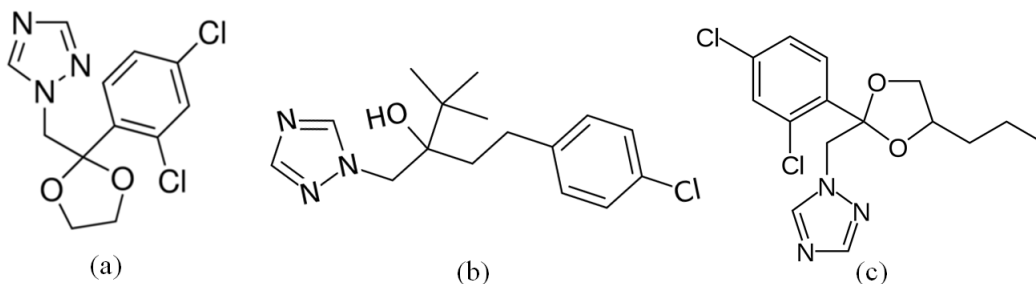


FIGURE 2.5 – Représentation de la structure de l'azaconazole (a), du tébuconazole (b) et du propiconazole (c)

Les créosotes sont composées à environ 85% d'hydrocarbures aromatiques polycycliques [Murphy and Brown, 2005], et obtenues par distillation de goudrons de houille. Elles ont été majoritairement utilisées (et le sont toujours) pour la protection de traverses de chemin de fer .

Tableau 2.2 – Liste des substances actives autorisées pour les produits de protection du bois (1/2)

Nom de la substance	Date d'autorisation	Date de fin d'autorisation
Clothianidine	01/02/2010	01/02/2020
Cypermethrine	01/06/2015	01/06/2025
Propiconazole	01/04/2010	01/04/2020
2-octyl-2H-isothiazol-3-one (OIT)	01/01/2018	01/01/2028
Thiabendazole	01/07/2010	01/07/2020
3-iodo-2-propynylbutylcarbamate (IPBC)	01/07/2010	01/07/2020
DCOIT	01/07/2013	01/07/2023
Chlorfénapyr	01/05/2015	01/05/2025
ADBAC/BKC (C12-16)	01/02/2015	01/02/2025
Carbonate de cuivre basique	01/02/2014	01/02/2024
Bifenthrine	01/02/2013	01/02/2023
Acide borique	01/09/2011	01/09/2021
Oxyde de bore	01/09/2011	01/09/2021
ATMAC/TMAC	01/05/2018	01/05/2028
Oxyde de cuivre (II)	01/02/2014	01/02/2024
Hydroxyde de cuivre	01/02/2014	01/02/2024
Créosote	01/05/2013	01/05/2018
Cu-HDO	01/09/2015	01/09/2025
Cyproconazole	01/11/2015	01/11/2020
Carbonate de DDA	01/02/2013	01/02/2023
Tolylfluamide	01/10/2011	01/10/2021
DDAC	01/02/2015	01/02/2025

Tableau 2.3 – Liste des substances actives autorisées pour les produits de protection du bois(2/2)

Nom de la substance	Date d'autorisation	Date de fin d'autorisation
Octaborate disodique tétrahydraté	01/09/2011	01/09/2021
Tetraborate disodique	01/09/2011	01/09/2021
Tétraborate disodique décahydraté	01/09/2011	01/09/2021
Tétraborate disodique pentahydraté	01/09/2011	01/09/2021
Etofenprox	01/02/2010	01/02/2020
Fénoxycarbe	01/02/2013	01/02/2023
Fenpropimorphe	01/07/2011	01/07/2021
Flufenoxuron	01/02/2014	01/02/2017
Granules de cuivre	01/01/2017	01/01/2027
Cyanure d'hydrogène	01/10/2014	01/10/2024
K-HDO	01/07/2010	01/07/2020
Dichlofluanide	01/03/2009	01/03/2019
Permethrine	01/05/2016	01/05/2026
Bardap 26	01/01/2018	01/01/2028
Sorbate de potassium	01/12/2016	01/12/2026
Fluorure de sulfuryle	01/01/2009	01/01/2019
Tebuconazole	01/04/2010	01/04/2020
Dazomet	01/08/2012	01/08/2022
Thiaclopride	01/01/2010	01/01/2020
Thiaméthoxame	01/07/2010	01/07/2020

2.3.2 Problématique environnementale et réglementaire

Les produits de protection biocides, et notamment ceux utilisés par le passé, posent d'importants problèmes environnementaux. La littérature consacrée à ce sujet, est d'ailleurs actuellement concentrée sur deux aspects : Le traitement de la pollution environnementale engendrée par ces traitements (sols, faune, flore, fin de vie) et l'impact des biocides sur la santé humaine (en premier lieu celle des opérateurs en contact avec les produits de traitement).

L'impact de biocides communs sur l'environnement et la santé sont bien connus :

Le PCP, est la principale source d'émissions atmosphériques de PCDD (figure 2.3.2) [Baker and Hites, 2000], dioxines particulièrement toxiques et dont les effets ont pu être mesurés lors de la catastrophe de Seveso, ce qui illustre la dangerosité des bois traités avec de tels composés, une température d'incinération supérieure à 1200°C devant être atteinte pour éviter la formation de dioxines à partir de PCP.

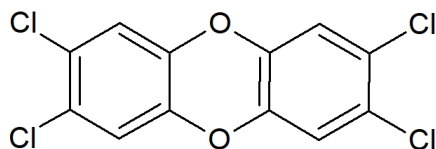


FIGURE 2.6 – Représentation de la structure de d'une PCDD

Les CCA constituent une source de pollution des sols importante, et de nombreux travaux sont consacrés à l'épuration de sols contaminés ou au traitement de bois qui en sont adjuvés [McQueen and Stevens, 1998], [Ribeiro et al., 2000], [Weber et al., 2002], [Kertulis-Tartar et al., 2006], [Nzihou and Stanmore, 2013].

Actant la problématique relative aux produits biocides, tant au niveau de la santé humaine que de l'environnement, la législation tend à limiter leurs usages. Les produits de protection du bois ne sont pas les seuls concernés par cette réglementation, mais ceux-ci sont clairement mentionnés (Type de produit 8) par le Règlement sur les Produits Biocides [Union Européenne, 2012] remplaçant la Directive Biocide de 1998. Ainsi, tous les produits biocides doivent faire l'objet d'une autorisation de mise sur le marché, qui dépendra de l'approbation des substances actives de ce produit. Ces substances actives ne peuvent normalement être les suivantes :

- Les substances CMR (catégories 1A et 1B)
- Les perturbateurs endocriniens
- Les substances toxiques bioaccumulables

Cependant, des dérogations existent dans le cas où la substance présente un intérêt particulier et si aucun produit de substitution n'existe.

A titre d'exemple, l'usage d'arsenic est aujourd'hui théoriquement prohibé en Europe (et aux États-Unis). En France, si l'usage d'arsenic dans les produits de protection du bois est totalement interdit pour tous les emplois impliquant un contact répété avec la peau, dans les eaux marines, dans les habitations, en cas de risque de contact avec des produits alimentaires, il a été autorisé à titre dérogatoire pour les usages suivants à partir de 2004 par décret ([numéro 2004-1227, 2004]), puis comme article à part entière dans le code de l'environnement à partir de 2016 (Article R521-15) :

- Charpente de bâtiments publics, agricoles, administratifs et industriels
- Ponts et ouvrages d'art
- Bois d'œuvre dans les eaux douces et saumâtres ;
- Écrans acoustiques
- Paravalanches
- Glissières et barrières de sécurité du réseau autoroutier
- Pieux de clôture servant au parcage des animaux
- Ouvrages de retenue des terres
- Poteaux de transmission électrique et de télécommunications
- Traverses de chemin de fer souterrain

Cependant, la tendance à une réglementation de plus en plus stricte sur les biocides implique de trouver des solutions alternatives aux procédés employés jusqu'alors : soit en trouvant des substances biocides présentant un risque pour la santé humaine et un impact environnemental limités, soit en ayant une approche différente de la durabilité du matériau bois.

2.4 Traitement thermique

Le traitement thermique du bois qui est l'une des alternatives aux biocides, consiste à réaliser une dégradation contrôlée du matériau par chauffage, également appelée pyrolyse douce. De nombreuses déclinaisons du traitement thermique existent. Ainsi, la température, la durée du chauffage, l'atmosphère (sèche, humide, inerte...) peuvent varier.

2.4.1 Procédés employés

Il existe de nombreux procédés permettant la dégradation contrôlée du matériau, parmi lesquels on peut retenir, pour ce qui est des procédés commerciaux : Thermowood[®] (Finlande), Plato[®] (Pays-Bas), OHT[®] (Allemagne) ou encore les procédés Perdure[®] et de Rétification[®] (France) [Esteves and Pereira, 2008].

En ce qui concerne le procédé Thermowood, le plus utilisé, le bois est chauffé entre 120°C et 140°C jusqu'à ce qu'il atteigne 15% d'humidité relative. Ensuite la

température est relevée pour atteindre jusqu'à 250°C et maintenue entre 2 et 10 heures. Une perte de masse du matériau d'au moins 3% est ainsi recherchée. Le procédé est conduit sous atmosphère humide, en présence de moins de 5% d'oxygène, afin de limiter la pyrolyse du bois [Esteves and Pereira, 2008][Viitaniemi et al., 1997].

Les traitements thermiques étant particulièrement nombreux, et différents dans leurs conduites, il est ici impossible de tous les détailler, mais consistent généralement tous à un chauffage du bois durant plusieurs heures à environ 200°C ou davantage, sous atmosphère appauvrie en oxygène [Rapp, 2001].

Le traitement thermique du bois par micro-ondes a également été étudié, mais son intérêt réside surtout en l'augmentation de la perméabilité du matériau, visant à le rendre plus imprégnable dans l'optique de son imprégnation par des produits biocides, et non en l'amélioration de ses propriétés de durabilité et de stabilité dimensionnelle [Torgovnikov and Vinden, 2010], [Vinden et al., 2011], [Hong-Hai et al., 2005].

2.4.2 Modifications engendrées

En considérant un procédé en deux étapes, comprenant un phase de thermolyse (chauffage sous atmosphère humide) d'abord, puis une augmentation de la température sous atmosphère inerte (balayage sous N₂) ensuite, les observations suivantes peuvent être formulées :

Dans la première phase du traitement thermique, sous atmosphère humide, on observe une désacétylation des hémicelluloses [Tjeerdsma et al., 1998] : l'hydrolyse des liaisons ester liant les groupements acétyles aux hémicelluloses produit de l'acide acétique, qui catalyse la rupture des liaisons $\beta - (1 \rightarrow 4)$ et induit une dégradation des hémicelluloses se traduisant par une baisse de leur DP. Des composés furaniques, et des aldéhydes (formaldéhyde notamment) sont émis au cours de cette dégradation. Le dégagement d'acide est d'autant plus important que la température de chauffage est élevée, et dans le cas du hêtre, l'ensemble des groupements acétyles peuvent être clivés à 185 °C. Dans la seconde étape du traitement, c'est à dire sous atmosphère sèche, l'acide acétique libéré va pouvoir estérifier d'autres groupements hydroxyles du bois [Tjeerdsma and Miltz, 2005].

La lignine connaît également des modifications importantes [Brosse et al., 2010] [Rousset et al., 2009], consistant en des dépolymérisations et des repolymérisations qui vont modifier sa composition.

La composition chimique du bois n'est pas la seule à être affectée par le traitement thermique, puisque sa structure anatomique [Boonstra et al., 2006] l'est également : chez les résineux des trachéides peuvent être sectionnées, et chez les feuillus des collapsés des vaisseaux sont observés.

2.4.3 Propriétés des bois traités thermiquement

La première modification notable, et directement observable apportée au bois par les procédés de traitement thermique, est son changement de couleur. Le matériau va prendre une teinte brune, dont l'intensité va varier avec l'intensité du traitement. Ainsi une corrélation peut être faite entre la clarté du matériau et la perte de masse liée au traitement [Brischke et al., 2007]. Ce brunissement n'empêche cependant pas la discoloration du matériau au cours du temps [Cirule et al., 2014].

Sachant que les hémicelluloses jouent un rôle particulièrement important dans la reprise d'humidité du bois, il n'est pas surprenant de constater une importante baisse de l'humidité d'équilibre du bois après les traitements thermiques [Hill et al., 2012].

L'augmentation de la stabilité dimensionnelle peut être mesurée selon l'effet anti-gonflement ou ASE (Anti-Swelling Efficiency) (équation 2.1). Cette grandeur peut être mesurée pour tous les traitements de stabilisation (notamment la modification chimique dont il sera sujet après) en comparant les coefficients de gonflement des bois avant et après traitement. La porosité du matériau est également augmentée par les procédés de traitement thermique [Hietala et al., 2005] [Andersson et al., 2005].

$$ASE = \frac{S_{natif} - S_{modif}}{S_{natif}} \times 100 \quad (2.1)$$

Avec :

- S_{natif} = Coefficient de gonflement du bois natif
- S_{modif} = Coefficient de gonflement du bois après traitement

Le traitement thermique permet également d'augmenter la durabilité vis-à-vis des champignons basidiomycètes [Esteves and Pereira, 2008], permettant son utilisation en classe 3. Il s'agit ici d'un des objectifs principaux du procédé. En revanche, aucune efficacité vis-à-vis des termites n'est observée, sauf pour des traitements très sévères, même si une attaque limitée reste toujours présente dans ce cas [Candelier et al., 2017]. L'efficacité est également limitée dans le cas où le bois est en contact avec le sol, c'est-à-dire en cas de présence de champignons de pourriture molle en plus des basidiomycètes [Kamdem et al., 2002].

Mécaniquement, les bois traités thermiquement sont globalement beaucoup moins performants que les bois non-traités : Si la résistance à la compression parallèle aux fibres est augmentée par les traitements, tout comme le module d'élasticité, la résistance en flexion est largement diminuée [Boonstra et al., 2007]. Le matériau obtenu est alors plus rigide que le bois natif, mais aussi plus cassant.

Le traitement thermique possède donc une efficacité en ce qui concerne la stabilisation dimensionnelle, et d'une amélioration de la résistance aux champignons,

mais cette efficacité doit aussi être nuancée face aux faiblesses mécaniques induites, qui limitent les utilisations structurelles des bois modifiés thermiquement.

2.5 Procédés de modification chimique

Une autre approche de la protection du bois, et qui sera celle développée dans cette thèse, est la modification chimique. Bien que le traitement thermique mentionné précédemment produise *de facto* une modification de la composition chimique du bois, on fera toutefois la distinction avec les techniques mettant en œuvre une imprégnation de produits extérieurs préalablement à une réaction avec ou dans le bois, et dont l'ajout présente un intérêt tout particulier.

Une grandeur sera particulièrement importante pour appréhender l'efficacité des traitements de modification chimique, et doit donc être définie avant de les discuter : le WPG (Weight Percent Gain, Gain de masse en pourcentage de la masse initiale) (équation 2.2).

$$WPG = \frac{\text{Masse du bois après traitement} - \text{Masse du bois avant traitement}}{\text{Masse du bois avant traitement}} \times 100 \quad (2.2)$$

2.5.1 Acétylation

Principe du procédé

Les travaux sur l'acétylation du bois sont anciens, et ont d'abord consisté à utiliser cette technique comme moyen d'isolation de la lignine des polysaccharides du bois. Après la Seconde Guerre Mondiale, l'acétylation a connu un regain d'intérêt, concernant l'augmentation de la résistance du bois aux champignons lignivores, ainsi qu'en termes de stabilisation dimensionnelle [Roger M. Rowell, 2014].

Plusieurs tentatives de commercialisation de bois acétylé ont même été réalisées depuis des décennies. Ainsi des essais ont été réalisés aux États-Unis et en URSS dans les années 1960, mais sans succès. Cela, vraisemblablement du fait des investissements importants qu'elle nécessite, et du peu d'intérêt pour les questions environnementales pouvant exister à cette époque.

Aujourd'hui, le bois acétylé est commercialisé sous forme de bois massif par la société Accoya® et sous forme de particules par la société Tricoya®, toutes deux filiales de Accsys Group Ltd.

L'acétylation du bois consiste en la substitution des groupements hydroxyles par un groupement acétyle (figure 2.7).

Il s'agit d'une réaction qui permet l'estérification des groupements OH du bois par l'anhydride acétique, libérant une molécule d'acide acétique.

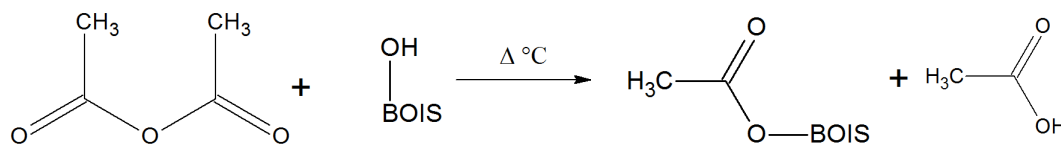


FIGURE 2.7 – Réaction d'acétylation

Pour ce faire, le bois massif, préférentiellement séché préalablement, est imprégné d'anhydride acétique pur sous un cycle de vide-pression, à la fin duquel le produit en surplus est éliminé, après vidange de la cuve d'imprégnation, par un vide de ressuyage, ou sous pression de gaz (inerte). Le bois imprégné est chauffé (à des températures proches de 140°C) pour permettre la réaction d'estérification.

Mise en œuvre du procédé

Si la littérature présente de nombreuses façons d'acétyler le bois à l'échelle du laboratoire, les données précises sur les pressions employées lors de l'imprégnation, les températures et rampes de chauffage conduites pour l'estérification, au cours du procédé commercial, restent difficiles à connaître. Toutefois, il est possible d'avoir une connaissance synthétique du procédé par l'étude des brevets [Pol and Alexander, 2015]. On peut alors en retirer les informations suivantes :

1. Le bois avant imprégnation présente une humidité de moins de 5%.
2. La durée de l'imprégnation est de 90 minutes préférentiellement (même si le brevet protège l'invention jusqu'à une durée de 5 heures), et se fait avec de l'anhydride acétique chauffé (entre 35°C et 75 °C).
3. La solution imprégnée peut contenir un peu d'acide acétique, mais le moins possible (moins de 10% volumiques).
4. Préalablement au remplissage de la cuve d'imprégnation, un vide (d'au moins -0,7 bar) est effectué dans l'enceinte et maintenu jusqu'à son remplissage complet.
5. La pression lors de l'imprégnation est comprise entre 10 et 15 bars, et permise par l'injection de gaz inerte dans la cuve (azote).
6. Après l'imprégnation, le produit n'ayant pas imprégné le bois est expulsé de la cuve d'imprégnation par pression de gaz.
7. L'azote circule en flux fermé dans l'enceinte. Le gaz est alors saturé d'anhydride et d'acide acétiques en phase vapeur, et la réaction avec le bois est initiée, produisant un dégagement de chaleur. cette première phase de réaction dure environ une heure.

8. Le gaz est ensuite chauffé jusqu'à 160 °C pendant encore environ une heure, en contrôlant la température du bois (qui doit rester inférieure à 155 °C).
9. L'excédant de réactif est ressuyé sous vide.

Humidité du bois

Les propriétés des bois acétylés vont dépendre des procédés employés. En premier lieu, l'humidité des bois avant l'imprégnation est essentielle, et va grandement influencer sur le taux de greffage, et donc le WPG final. Ainsi le degré d'acétylation du bois va diminuer avec l'augmentation du taux d'humidité du bois avant traitement, présentant un WPG de 8% seulement pour une humidité du bois de 20% [Beckers et al., 1994]. En dessous de 7% d'humidité, la tendance semble toutefois ne pas être observable, le degré d'acétylation étant le même pour des bois traités à 0,5 % (anhydre) et 7% d'humidité [Rowell et al., 1990].

Les raisons possibles à ces phénomènes sont :

- Une hydrolyse de l'anhydride en présence d'eau, et donc une réactivité plus faible.
- Une dilution du réactif.

En revanche dans de faibles proportions, l'eau permet de gonfler les parois du bois et donc de les rendre plus accessibles, tout comme une certaine proportion d'acide acétique en solution. L'anhydride acétique, ne permet pas un tel gonflement [Rowell, 1983].

Propriétés des bois acétylés

Lors de l'emploi d'un procédé permettant une bonne réaction de l'anhydride acétique avec le bois, une homogénéité du traitement, les propriétés suivantes sont observées :

Stabilité dimensionnelle Le bois acétylé présente également une très forte augmentation de la stabilité dimensionnelle, mesurée par le biais de l'efficacité anti-gonflement, ou ASE (équation 2.1).

Les groupements hydroxyles, comme nous l'avons vu, étant substitués par des groupements acétyles, présentant une polarité beaucoup plus faible et empêchent la fixation de l'eau par liaisons hydrogènes. Le bois acétylé présente une affinité pour l'eau beaucoup plus faible que le bois non-traité. Ainsi la reprise d'humidité dans des conditions atmosphériques identiques est bien plus faible pour du bois acétylé que pour du bois non-traité.

Il en résulte des valeurs d'ASE élevée, typiquement comprises entre 60% et 80% en fonction des traitements effectués [Militz, 1991][Roger M. Rowell, 2014].

Résistance aux organismes biologiques

La résistance du bois est grandement augmentée vis-à-vis des organismes de dégradation, et de nombreuses études ont été conduites à ce sujet.

L'acétylation de southern yellow pine (*Pinus* spp.) et de peuplier a permis d'augmenter la résistance à l'attaque de *Gloeophyllum trabeum* de ces bois. Une forte amélioration de la durabilité du bois après acétylation sur un essai de dégradation de 12 semaines a été obtenue [Rowell et al., 1987] : à partir d'un WPG de 15%, presque aucune perte de masse n'est constatée en raison de l'attaque du champignon (respectivement 34,3 et 44,1 % de perte de masse chez les contrôles). Dès 10% de WPG, une réelle amélioration est constatée, mais en dessous de ce taux, l'efficacité du traitement reste très faible.

Le WPG seuil pour une efficacité contre les champignons de dégradation du bois dépend de l'essence traitée, ainsi que de l'espèce de champignon utilisée. Cependant, la littérature mentionne un seuil d'efficacité généralement compris entre 15% et 20% de gain de masse [Hill, 2006].

Les avis divergent sur les modes d'action pour limiter l'attaque biologique sur les bois modifiés et sur les bois acétylés en particulier. La faible reprise d'humidité est certainement un facteur majeur limitant le développement de champignons [Roger M. Rowell, 2014], ces derniers ne se trouvant plus dans leurs conditions favorables de développement. La modification de la structure chimique du bois, et donc la limitation de la possibilité de dégradation enzymatique peut également partiellement expliquer la performance de ce matériau, mais pas dans le cas de la pourriture brune. Dans ce cas, l'incapacité des ions Fe, impliqués dans la réaction de Fenton à pénétrer la paroi cellulaire est une autre hypothèse avancée [Hosseinpourpia and Mai, 2016].

Le bois acétylé en revanche ne produit pas une protection très efficace quant à l'action des térébrants marins [Westin et al., 2006][Brelid et al., 2000], et ne peut alors pas présenter une solution pérenne pour l'utilisation de ce bois en classe d'emploi 5.

Propriétés mécaniques Mécaniquement, le bois acétylé présente des résistances supérieures au bois non traité, qu'il s'agisse de résistance en flexion, en compression ou en traction [Marcroft et al., 2014]. L'humidité du bois ayant un impact négatif sur la résistance mécanique, la réduction de l'humidité du matériau est une hypothèse probable expliquant ces améliorations [Roger M. Rowell, 2014].

2.5.2 Furfurylation

Principe du traitement

La stabilisation dimensionnelle du bois par furfurylation a été étudiée depuis des décennies [Goldstein and Dreher, 1960] [Goldstein, 1960] [STAMM, 1977]. Elle consiste en la polymérisation *in situ* d'alcool furfurylique, un composé issu de biomasse végétale (surtout de paille de riz) [Mamman et al., 2008], et diffère grandement de l'acétylation d'un point de vue chimique. En effet, cette technique ne vise pas la substitution des groupements hydroxyyles du bois, mais une polymérisation bouchant l'ensemble des vides au sein de la paroi cellulaire : le matériau est ainsi maintenu dans un état de gonflement permanent.

La réaction de polymérisation est initialement une polycondensation formant un polymère d'alcool furfurylique (PFA) linéaire, qui rentre en compétition avec une autre réaction de condensation, ne permettant pas la formation d'un polymère (figure 2.8). La première réaction est favorisée par de hautes concentrations en alcool furfurylique et des températures de réaction élevées [Lande et al., 2004a].

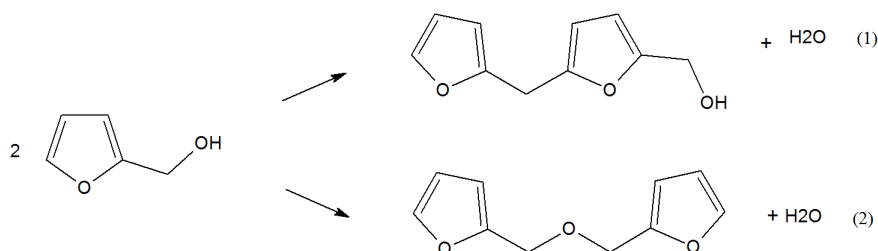


FIGURE 2.8 – Réactions possibles à partir de monomère d'alcool furfurylique : (1) condensation permettant la formation d'une chaîne polymérique, (2) réaction ne permettant pas la formation de polymère

Dans le cas de la réaction de terminaison, le dimère formé va émettre du formaldéhyde (figure 2.5.2) qui va pouvoir par la suite réagir pour permettre la réticulation entre deux chaînes de PFA (figure 2.10). La réticulation n'est cependant pas seulement possible par le biais de la réaction avec le formaldéhyde, mais également avec une chaîne dont la réaction n'est pas terminée (figure 2.10).

Si les groupements hydroxyyles du bois ne sont pas substitués, les unités aromatiques de la lignine présentent une forte réactivité vis-à-vis des chaînes de PFA, permettant ainsi un greffage par liaisons covalentes (figure 2.11) [Nordstierna et al., 2008].

Un polymère fortement réticulé est ainsi formé dans le bois à partir de bioressources, et va largement modifier les propriétés du matériau.

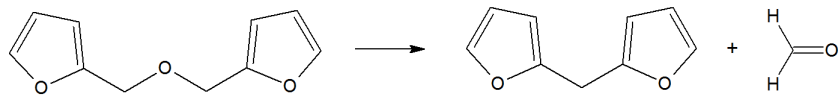


FIGURE 2.9 – Réaction de formation de formaldéhyde à partir de dimère d'alcool furfurylique

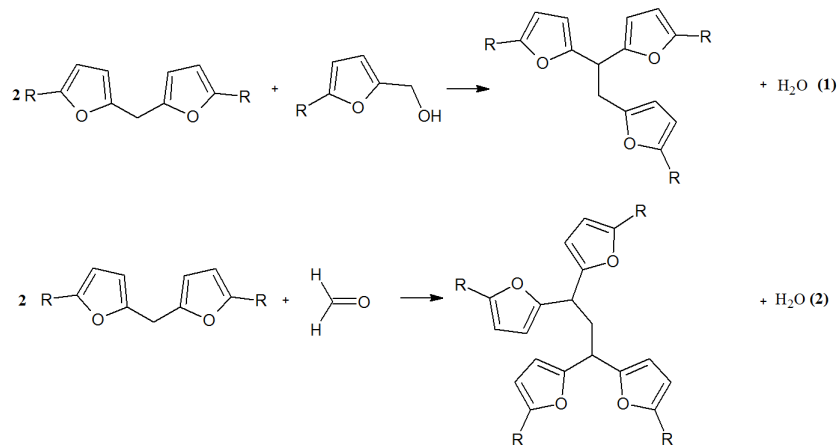


FIGURE 2.10 – Réactions de réticulation entre (1) une chaîne de PFA dont la réaction est terminée et une chaîne de PFA possédant un groupe hydroxyle en bout, et (2) deux chaînes de PFA par réaction avec le formaldéhyde émis par la réaction présentée en figure 2.8-(2)

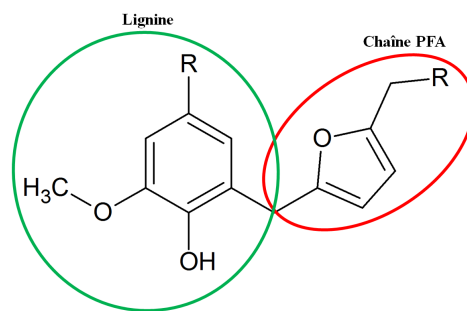


FIGURE 2.11 – Fixation d'une chaîne de PFA à la lignine par liaison covalente

La furfurylation fait l'objet d'un intérêt particulier en ce qui concerne la valorisation du hêtre, avec des objectifs assez similaires à ceux développés dans cette thèse [Sejati et al., 2017].

Mise en œuvre procédé

Aujourd'hui, le bois furfurylé est produit par la société Kebony®A.S.A. localisée en Norvège. Comme pour l'acétylation, il n'est pas facile d'obtenir des données précises sur les procédés commerciaux mis en œuvre. L'étude des brevets [Bendiktsen et al., 2015], [Bendiksten et al., 2011] permet toutefois d'obtenir des informations sur le procédé produisant la polymérisation de monomères furaniques au sein de différentes essences de bois (pin sylvestre, érable, etc...)

1. Une solution composée d'eau, d'alcool furfurylique (concentration en fonction du WPG souhaité), d'un agent de fixation (acide citrique, anhydride maléique, chlorure de zinc, etc...) et d'éventuels stabilisants (borax, pour éviter la décantation de l'alcool furfurylique dans l'eau) est préparée préalablement à l'imprégnation.
2. Le bois est imprégné en autoclave suivant une étape de vide (30 minutes) puis de pression (jusqu'à 20 bars pendant 1 heure).
3. Le bois imprégné est ensuite chauffé en plusieurs étapes : 70°C dans un premier temps pour éliminer une partie de l'eau présente dans le bois, puis à environ 140°C pour permettre la polymérisation de l'alcool furfurylique. Ce chauffage peut être réalisé en atmosphère inerte pour limiter la dégradation thermique du bois (pression de vapeur, bain d'huile, etc..). La durée totale du chauffage est d'environ 12 heures.

Propriétés des bois furfurylés

Comportement hygroscopique

Contrairement à l'acétylation, la furfurylation ne permet pas de diminuer l'humidité d'équilibre du bois à de hautes humidités relatives. Pour un air présentant une humidité supérieure à 99%, le bois furfurylé contient de 50 à 60 % d'humidité contre 40% pour le bois non traité [Thygesen et al., 2010]. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce constat :

- Adsorption d'eau sur le polymère
- Sites de sorption du bois rendus accessibles par le procédé (traitement thermique et polymérisation)
- Condensation capillaire sur des fissures induites lors du gonflement de la paroi cellulaire

Cependant, pour des humidités plus faibles, on observe tout de même une diminution significative de l'humidité d'équilibre, dans le cas d'un traitement très concentré (92% (m/m) d'alcool furfurylique en solution) (comparable à l'acétylation). En revanche, un traitement moins concentré (48% (m/m) d'alcool furfurylique en solution) conduit à réduire l'humidité d'équilibre du bois de seulement 6 à 8%, confirmant les données obtenues pour un air très humide [Epmeier et al., 2004]

L'affinité pour l'eau, dans le cas d'humidité élevée, est confirmée par la mesure d'angles de contact qui restent quasi inchangés par rapport aux bois non traités pour le bois furfurylé, mais n'empêche pas une stabilisation du matériau [Moghaddam et al., 2016][Bastani et al., 2015] : le traitement produit un polymère qui va saturer la paroi cellulaire du bois, et va donc pouvoir la figer dans un état gonflé, l'humidité ayant alors un rôle moins significatif. De plus la stabilité dimensionnelle est d'autant plus élevée que le WPG est élevé : un WPG de 15% conduit à un ASE inférieur à 30%, un WPG (particulièrement élevé) de 125% produit une ASE de 75% [Lande et al., 2004b].

Résistance aux attaques biologiques

Le bois furfurylé présente une résistance à l'attaque fongique accrue : lors d'essais de dégradation de 16 semaines, des éprouvettes de pin sylvestre furfurylé ont montré une résistance à l'attaque de basidiomycètes similaire au bois traité par du CCA à $9kg.m^{-3}$, tandis que pour des essais de plein champ (version modifiée de la norme EN-252), les éprouvettes traitées avec un WPG de 33% ou plus présentaient des pertes de masse également semblables aux bois traités avec les sels minéraux [Lande et al., 2004b]. Il faut toutefois noter qu'en dessous de 33% de WPG, la performance du traitement reste très mitigée.

Des essais sur différents sites pour des essences indonésiennes furfurylées ou non montrent que dans le cas de très forts WPG (115%), une efficacité anti-termites est obtenue [Lande et al., 2004b].

Cependant, une autre étude [Gascon-Garrido et al., 2013] a montré l'inefficacité du traitement commercial (WPG de 30% environ) après avoir subi un lessivage (EN 84). Le bois furfurylé non-lessivé étant pour sa part résistant. La durabilité du bois furfurylé vis-à-vis des termites doit donc être grandement nuancée, considérant que les bois exposés aux intempéries subiront un lessivage naturel quoiqu'il arrive.

L'attaque de térébrants marins est également inhibée par la furfurylation pour un WPG supérieur à 29% au bout d'un an [Lande et al., 2004b] ou six ans [Westin et al., 2006], puisqu'aucune attaque n'est constatée sur ces périodes. En revanche, un WPG de 11% ou inférieur n'apporte aucune efficacité vis-à-vis de ces agents de dégradation.

Comportement mécanique

La dureté Brinell est largement augmentée par le traitement, et, là encore, d'autant plus que le gain de masse est élevé [Lande et al., 2004b] [L'Hostis and Wegerich, 2014], ce qui est positif pour une utilisation en terrasse, en raison de la sensibilité de ces ouvrages vis-à-vis du poinçonnement. En revanche, la résistance du bois aux chocs est fortement réduite par le traitement [Lande et al., 2004b][Epmeier et al., 2004], ce qui peut être corrélé à une augmentation du module l'élasticité du matériau (jusqu'à 60% [Epmeier et al., 2004] : la furfurylation limite les déformations et induit des modes de rupture fragiles.

2.5.3 Autres traitements

Si l'acétylation et la furfurylation sont aujourd'hui les deux principaux traitements de modification chimique du bois commercialisés, de nombreux autres traitements ont été mis au point, avec ou sans industrialisation ultérieure, et présentent des approches dans la lignée des deux traitements présentés précédemment.

Substitution des groupements hydroxyles du bois

En suivant la stratégie employée dans le cadre de l'acétylation, de nombreux essais ont été réalisés dans le but d'estérifier les groupements hydroxyles du bois.

L'utilisation de différents anhydrides (acétique, propionique, butyrique, valérique, hexanoïque, et heptanoïque) ont montré que plus la chaîne carbonée est longue, moins la réactivité de cet anhydride est importante [Hill and Jones, 1996]. Considérant le fait que l'imprégnation est également moins aisée avec des molécules de taille importante, la performance de tels traitements ne peut être aussi bonne que celle obtenue avec l'anhydride acétique : le taux de substitution des groupements hydroxyles ne peut être aussi élevé avec ces molécules qu'avec l'anhydride acétique, et donc l'hygroscopicité du bois ne peut être autant réduite.

L'utilisation d'anhydrides cycliques, tels que l'anhydride succinique [Matsuda, H and Ueda, M, 1987] ou maléique [Clemons et al., 2007] a également été étudiée, et permet d'obtenir des bois avec des propriétés semblables à ceux traités avec des anhydrides linéaires.

L'estérification des groupements hydroxyles du bois est effective avec ces méthodes résultant en une meilleure stabilité dimensionnelle.

L'emploi d'acides carboxyliques permet également une estérification des groupements hydroxyles. L'acide citrique une fois greffé, au cours d'un traitement à des températures suffisantes (140° minimum) avec catalyseur, permet d'augmenter la durabilité du hêtre [Despot et al., 2008], ainsi que sa stabilité dimensionnelle (jusqu'à 45% d'ASE pour 10% de WPG) [Šefc et al., 2009]. Cependant, bien que la résistance à la compression soit inchangée par rapport au bois natif [Šefc et al., 2012],

il est difficile de conclure quant à la non-perte de résistance mécanique liée au traitement, étant donné que dans le cas d'un traitement thermique classique, le bois ne perd pas de résistance en compression, alors que ses propriétés de résistance en flexion sont largement altérées.

L'utilisation d'acide thioacétique en phase a également montré une amélioration de la résistance à l'attaque de champignons et permet de stabiliser grandement le bois (ASE jusqu'à 80%) , mais a comme désavantage d'émettre de l'hydrogène sulfuré (H_2S) produisant une odeur désagréable [Kumar and Agarwal, 1982].

La substitution des groupements hydroxyles peut se faire avec de nombreux autres composés, tels que les chlorures d'acyles [Kumar, 1994], des isocyanates, des aldéhydes (formaldéhyde notamment)... [Hill, 2006]. La modification du bois avec des époxydes montre des améliorations en termes de réduction de l'attaque fongique ou de stabilisation dimensionnelle, mais produit également un bois aux propriétés mécaniques affaiblies (module d'élasticité, module à la rupture...).

L'objectif de substitution des groupements hydroxyles du bois peut donc être souvent atteint avec de nombreux composés différents. Cependant, l'anhydride acétique du fait de sa réactivité, de la relative simplicité de sa mise en œuvre (par rapport aux traitements sous phase gazeuse notamment), reste aujourd'hui la solution préférentielle pour atteindre cet objectif. Il n'est composé, en outre, que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et produit des groupements esters naturellement présents dans le bois. La gestion de sa fin de vie est alors beaucoup plus simple que les produits contenant des dérivés chlorés ou azotés par exemple.

Polymérisation *in situ*

Une autre approche est d'imprégner le bois, et de le figer dans un état gonflé, sans nécessairement substituer les groupements hydroxyles (bien que cela puisse se produire), et de bloquer la diffusion de molécules d'eau stériquement. Cette technique est similaire à celle employée pour la furfurylation.

De ce point de vue, la polymérisation de résines *in situ* a été largement étudiée. L'un des traitements présentant le plus d'intérêt est celui utilisant la DMD-HEU (1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurea), permettant de limiter la sensibilité du bois en conditions extérieures. Sa réactivité fait qu'elle est rapidement fixée au bois (quasi plus de lessivage après 250 min de cuisson à 120°C) [Xie et al., 2005]), et le traitement permet de protéger efficacement le bois contre les champignons de pourriture blanche et brune pour des WPG relativement faibles (15% de WPG)[Verma et al., 2009b].

En revanche, même si le traitement permet de limiter l'attaque de termites par rapport à un bois non traité, il ne permet pas de le protéger de façon satisfaisante [Militz et al., 2011]. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la résistance en flexion est diminuée, en raison de l'hydrolyse du bois produite par les catalyseurs

employés. De nouveaux catalyseurs pouvant permettre de d'apporter une solution à ce problème.

D'autres résines (Phénol-Formaldéhyde, Urée-Formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde) ont également été étudiées, et peuvent présenter de bonnes performances en termes de protection du bois contre la dégradation biologique et de stablisation dimensionnelle. Il faut pour cela que ces résines possèdent des précurseurs de tailles suffisamment petites pour pénétrer la paroi cellulaire, soient solubles dans des solvants polaires qui permettront un gonflement des macromolécules du bois (et ainsi une pénétration à coeur). Elles doivent également avoir une polarité suffisante pour avoir une affinité avec la paroi cellulaire du bois [Hill, 2006].

Des copolymères de polyglycérols et d'anhydride maléique ont également montré une forte amélioration de la stabilité dimensionnelle ($ASE > 50\%$), une résistance à l'attaque de champignons tant sur le pin que sur le hêtre, pour un WPG de 17,7%, et une multiplication presque par trois du module d'élasticité [Roussel et al., 2001].

Les traitements de modification chimique sont donc nombreux, et peuvent conférer des propriétés variées au matériau. Deux catégories existent à ce jour : la substitution des groupements hydroxyles, et la modification par polymérisation *in situ*.

Chapitre 3

Valorisation du hêtre par l'utilisation de produits biosourcés

3.1 La problématique de la valorisation du hêtre

Le hêtre, extrêmement présent dans les forêts françaises, connaît actuellement de grandes difficultés concernant sa valorisation. Si l'approvisionnement dans cette essence ne pose pas de problème, ses propriétés en limitent les possibilités d'usages et donc de valorisation économique.

3.1.1 État de la ressource

Les hêtraies sont particulièrement présentes dans l'Est de la France, où elles représentent une part importante de la ressource forestière globale, comme le montre l'étude du cas Alsacien (figure 3.1), et la tendance étant à l'augmentation du volume de feuillus sur pied, ce constat n'est pas amené à changer dans les années à venir [National, 2011]. La même observation peut être formulée dans les Vosges, puisqu'avec 12 millions de mètres cubes, le hêtre représente près de 40% du volume de feuillus sur pied, et plus de 16% du volume total des bois [IGN, 2013].

En revanche, la part du hêtre dans la production de sciage est très limitée, traduisant les faibles débouchés de l'essence (figure 3.2).

De plus le faible intérêt actuellement porté à la valorisation de cette essence engendre des problèmes quant à la gestion forestière. Le faible entretien des hêtraies induit la production de bois de faible qualité, ce qui va à terme renforcer la difficulté connue pour le valoriser [PETR du Pays d'Epinal, 2016].

On observe ainsi une augmentation de la vente de hêtre sous forme de grume à destination de la Chine (figure 3.3), ne permettant pas une valorisation locale. Les biens manufacturés et donc possédant une valeur ajoutée étant ensuite importés,

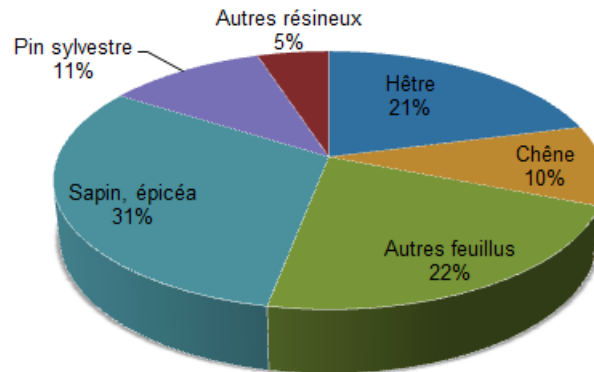


FIGURE 3.1 – Répartition des volumes de bois sur pied en Alsace (année 2012), source Agreste, Ministère de l'Agriculture

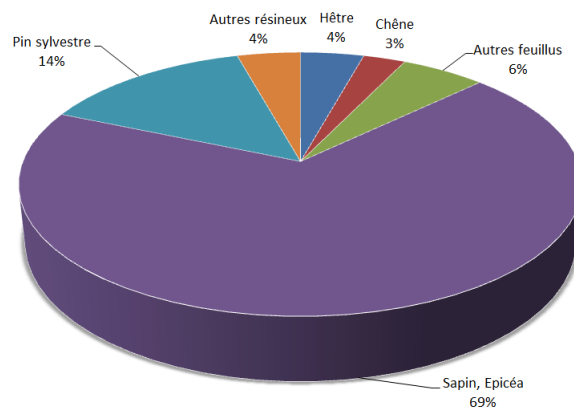


FIGURE 3.2 – Production de sciages selon les essences en Alsace (année 2012), source Agreste, Ministère de l'Agriculture

un déficit commercial est engendré par ce phénomène. Notons, que les chiffres présentés ici ne prennent pas en compte les bois passant par le biais de négociants Néerlandais ou Belges, ce qui représente une part importante des exportations de grumes.

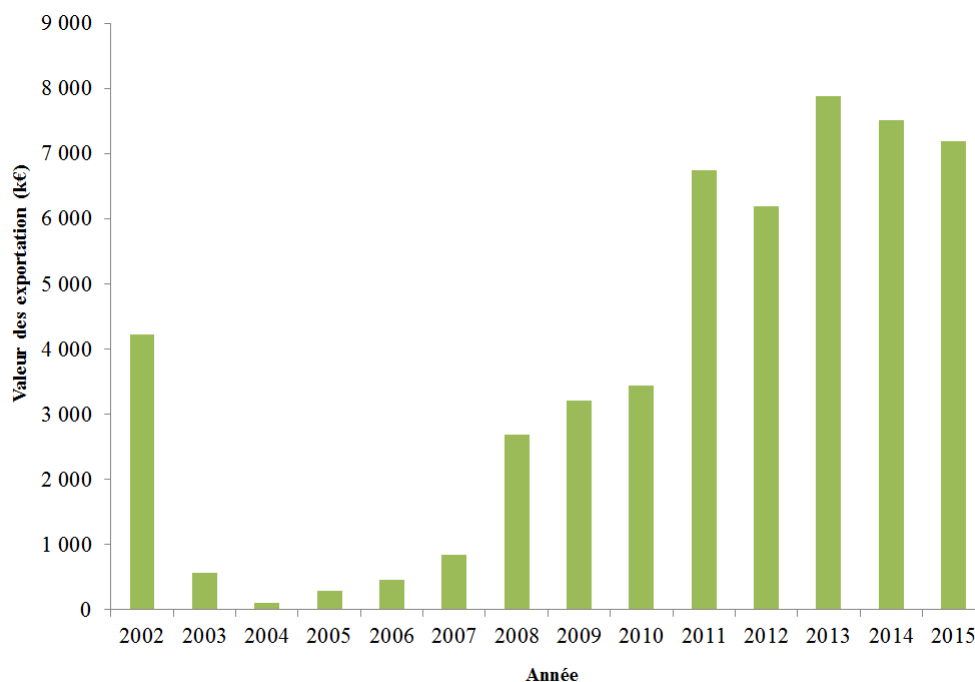


FIGURE 3.3 – Exportation de grumes de hêtre vers la Chine en valeur, source Agreste, Ministère de l’Agriculture

3.1.2 Propriétés et débouchés de l’essence

Le hêtre, feuillus à pores diffus, est une essence dont les propriétés permettent d’expliquer le peu d’exploitation constatée.

En premier lieu, il s’agit d’une essence très peu durable, particulièrement sensible à l’attaque fongique [AFNOR, 2016]. C’est pour cela qu’elle est utilisée comme référence pour mesurer l’action des traitements de protection biocides [AFNOR, 1996] : les échantillons témoins sont assurés de présenter de fortes pertes de masse, permettant de mieux mettre en lumière l’efficacité, ou non, du traitement testé.

De plus, son instabilité dimensionnelle est importante, et le séchage du hêtre peut s’avérer complexe, notamment en présence de bois de tension, qui ne peut

être décelé à l'œil nu [Tarmian et al., 2009]. Il est fréquent d'observer des défauts sur cette essence, tels que du tuilage ou du gauchissement.

En outre, même si la résistance mécanique du hêtre ne peut pas être considérée comme faible [Hering et al., 2012] (environ 14000 MPa à 12% HR), rapportée à sa masse volumique (environ 700 kg.m³ à 12% d'humidité), elle est inférieure à celle d'essences résineuses (épicéa, douglas, etc...) et limitent ses possibilités d'usage en structure.

Le principal débouché du hêtre est donc aujourd'hui le mobilier intérieur, que ce soit sous forme de bois massif, ou de bois triturés (panneaux de particules divers).

La filière du hêtre se trouve donc dans une situation difficile, résultant de différents facteurs : climatiques (tempête), techniques (propriétés de l'essence), et conjoncturels (coûts de main d'œuvre, facilité du transport transcontinental).

3.2 La chimie biosourcée

3.2.1 Les intérêts d'une chimie biosourcée

La chimie biosourcée, c'est-à-dire conduite à partir de biomasse renouvelable, s'inscrit dans le cadre de la chimie verte, même si elle n'en est pas synonyme (ou *Green Chemistry* en anglais). Cette dernière a été théorisée afin de produire des composés dont l'impact environnemental est aussi limité que possible et énonce 12 grands principes [A. Sheldon, 2012] :

1. Prévention : il est préférable d'éviter la formation de déchets que de les traiter ou de les éliminer une fois qu'ils ont été formés.
2. Économie d'atomes : les méthodes de synthèse doivent être conçues pour maximiser la présence de tous les composés utilisés dans le procédé dans le produit final.
3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses : autant que faire ce peut, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour générer des substances présentant une toxicité limitée ou nulle pour l'homme et l'environnement.
4. Conception de produits chimiques plus sûrs : les produits chimiques doivent être conçus pour conserver leur efficacité tout en réduisant leur toxicité
5. Solvants et auxiliaires moins polluants : l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation, etc...) doit être rendue non-nécessaire autant que possible, et celles-ci doivent être inoffensives lorsqu'elles sont utilisées.

6. Recherche de rendement énergétique : les impacts environnementaux et économiques de l'énergie consommée doivent être pris en compte et minimisés. Les synthèses doivent être conduites à température et pression ambiantes.
7. Utilisation de ressources renouvelables : les matières premières utilisées dans le procédé doivent être renouvelables plutôt que fossiles partout là où cela est techniquement et économiquement viable.
8. Réduction du nombre de dérivés : la dérivatisation (protection/dé-protection de fonctions, modification temporaire des procédés physiques et chimiques) doit être évitée autant que possible.
9. Catalyse : utilisation de réactifs catalytiques plutôt que stœchiométriques.
10. Conception de produits en vue de leur dégradation : les produits chimiques doivent être conçus pour ne pas persister dans l'environnement au delà de leur utilisation, et doivent être dégradables en des composés inoffensifs.
11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution : le développement de méthodes analytiques permettant le contrôle des procédés en temps réel afin d'éviter la formation de substances dangereuses
12. Une chimie fondamentalement plus fiable : les substances et les formulations utilisées dans des procédés chimiques doivent être choisies afin de minimiser le risque d'accidents chimiques, comme les rejets, les explosions et les incendies.

Il apparaît donc clairement que l'utilisation de ressources renouvelables doit être préférée à celle de ressources fossiles, ce qui donne *de facto* un intérêt à la recherche d'alternatives bio-sourcées aux produits issus de la pétrochimie.

La comparaison de procédés fossiles et biosourcés permet de mettre en lumière les bénéfices qui peuvent être tirés par l'utilisation de ressources renouvelables. Ainsi, à titre d'exemple la synthèse de 1,3-butadiène à partir de bioéthanol montre des performances largement supérieures en termes d'impact environnemental (gaz à effet de serre, épuisement des ressources, etc...), et risques pour la santé humaine par rapport à la voie issue du naphta [Patel et al., 2012]. Les coûts des procédés restent ici très proches.

De plus, le caractère fini des ressources fossiles est particulièrement problématique. Il convient alors de rechercher des ressources alternatives à celles-ci, qui représentaient la majorité écrasante des composés organiques utilisés acutellement (98% en 2002 [Anastas and Kirchhoff, 2002]).

Enfin, l'utilisation de biomasse permet de s'affranchir de l'utilisation de pétrole et de ses dérivés dans des pays ne possédant pas ou très peu de ces ressources (comme cela est le cas de la France). On peut alors créer de la valeur ajoutée à partir des ressources jusqu'alors sous-exploitées, comme cela est le cas du hêtre. De manière très générale, le bois peut être une source de bioéthanol [Nitsos et al., 2013],

et donc une ressource d'énergie pour les transports, mais également pour de nombreuses autres applications : extraction de terpènes pour l'industrie pharmaceutique, des polysaccharides pour obtenir des molécules plateformes et de la lignine pour une utilisation en matrice de composites [Michels and Wagemann, 2010].

3.2.2 Dans le cadre de la modification chimique du bois

L'origine des composés est importante, cependant il ne faut pas non plus négliger les autres aspects, comme la toxicité des produits utilisés et formés. Ainsi, la furfurylation, réalisée à partir d'alcool furfurylique (composé présentant une certaine toxicité [INRS, 2016]), ne peut être considérée comme respectant pleinement les principes de la chimie verte. Pas plus que l'acétylation, l'anhydride acétique n'étant en l'état pas issu de ressources renouvelables. Toutefois, les produits de protection biocides classiques s'inscrivent en opposition de la plupart des recommandations énoncées ci-dessus, et ne peuvent alors apparaître comme satisfaisants de ce point de vue. Toute la problématique de la protection du bois devient alors la création de nouveaux matériaux qui doivent paradoxalement résister à la dégradation naturelle, tout en étant dégradables au terme de la durée de vie du produit et étant aussi inoffensifs que possible.

Conclusion et choix des molécules employées pour les traitements

Le hêtre est une essence peu stable dimensionnellement et aux attaques biologiques, tout en étant facilement imprégnable. Ce bois est donc tout indiqué pour servir de substrat à des procédés de modification chimique, qui, comme nous l'avons vu, permettent d'améliorer très largement ces caractéristiques.

Le choix des composés utilisés pour les traitements développés au cours de cette thèse a été fait au regard des points traités précédemment, c'est-à-dire :

1. Synergie entre les différentes techniques de modification chimique et le traitement thermique.
2. Utilisation de produits biosourcés.
3. Minimisation du coût.
4. Faible toxicité.

En respectant ces critères, le choix s'est porté sur la synthèse *in situ* de copolyesters. En effet, la formation de polymère correspond à la voie employée dans le cadre de la furfurylation, par exemple, et l'utilisation d'acides carboxyliques

permet l'estérification des groupements OH du bois. L'hypothèse formulée initialement est que les deux effets peuvent être obtenus simultanément par ce biais.

Il a ensuite fallu déterminer quelles étaient les molécules permettant d'atteindre ces objectifs, c'est-à-dire choisir les polyols et acides ou anhydrides permettant de former des co-polyesters.

Le 2,5-FDCA (2,5-furan dicarboxylic acid) a été considéré, du fait de l'intérêt qu'il représente dans la synthèse de polyesters bio-sourcés, en remplacement des phtalates [Ma et al., 2012]. Son prix actuellement extrêmement élevé, nous a cependant décidé à ne pas explorer cette piste.

Trois acides polycarboxyliques bio-sourcés ont été choisis (figure 3.4) :

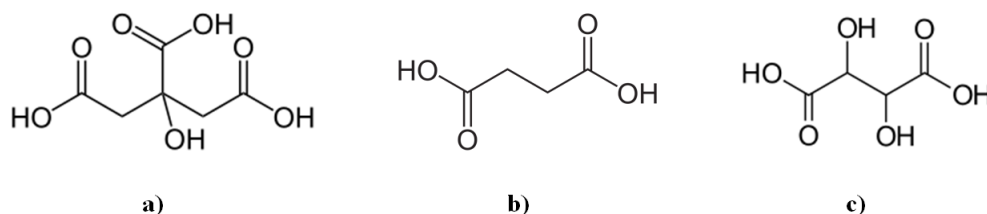


FIGURE 3.4 – Acides carboxyliques choisis : a) acide citrique, b) acide succinique, c) acide tartrique.

- L'acide citrique est aujourd'hui majoritairement produit à partir de biomasse [Adeoye et al., 2015], et sa capacité à estérifier les groupements OH des polymères structuraux du bois a été montrée [Bischof et al., 2006]. Il a également été utilisé pour la synthèse de polymères [Halpern et al., 2014]. Son coût est, en plus, tout à fait limité.
- L'acide tartrique est un sous-produit de l'industrie viticole, qui est extrait du vin en raison de son impact négatif sur la qualité de cette boisson [Bosso et al., 2015], [Dimou et al., 2015]. On se place alors dans le cadre de la valorisation d'un déchet, ce qui présente un intérêt tant économique qu'environnemental.
- L'acide succinique est utilisé dans la synthèse de PBS (poly(butylène succinate)) [Shibata et al., 2006], et fait l'objet d'un fort intérêt en raison de sa biodégradabilité [Kim et al., 2005].

Un seul polyol a été investigué : le glycérol (figure 3.5). Cette molécule est peu onéreuse, et est un sous-produit de l'industrie du biodiesel [Okoye and Hameed, 2016]. Il ne présente pas de toxicité particulière, et est utilisé dans l'alimentation [Gontard et al., 1993]. Des polymères ont déjà été synthétisés hors du bois entre le

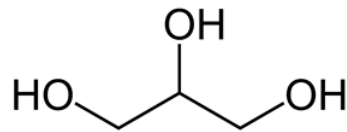


FIGURE 3.5 – Représentation du glycérol.

glycérol et l'acide citrique [Halpern et al., 2014], [Franklin and Guhanathan, 2015b] d'une part et l'anhydride succinique [Agach, 2012] d'autre part.

Les acides citrique et tartrique présentent une forte solubilité dans l'eau, seul solvant que nous souhaitons utiliser pour des raisons économiques et environnementales. Ainsi, une quantité importante de réactifs peut être imprégnée dans le bois. En revanche, l'acide succinique n'est que très peu soluble, ce qui nous amènera à utiliser son anhydride qui sera mis à réagir avec le glycérol pour former un adduit soluble et permettre l'imprégnation.

Deuxième partie

Développement des traitements et caractérisation des bois modifiés

Cette partie développe la mise en œuvre et la caractérisation des traitements mis au point au cours de cette thèse. Le premier chapitre, matériels et méthodes, expose les techniques employées de manière générale.

Les résultats sont présentés et discutés dans un second temps en fonction de chacune des caractérisations.

L'adaptation des traitements, que ce soit en termes de formulations ou encore de procédés employés (durée de chauffage, température), a été faite tout au long de la thèse, en fonction des résultats obtenus. Ainsi, les traitements étudiés sont présentés dans la partie résultats, et non pas dans la partie matériels et méthodes.

Chapitre 4

Matériels et méthodes

4.1 Réalisation des traitements

4.1.1 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes, quelques soient leurs dimensions, ont été réalisées à partir d'avivés de hêtre débités sur quartier ($1000 \times 150 \times 25mm^3$). Ces avivés, n'ayant jamais été séchés artificiellement, ont été délignés, puis rabotés et enfin tronçonnés pour obtenir les éprouvettes souhaitées.

Les dimensions (L, R, T) obtenues, et dont l'usage sera précisé pour chacune des caractérisations présentées ci-après, sont les suivantes :

- $25 \times 15 \times 5mm^3$ (lessivage, biodégradation, ATR-MIR, RMN)
- $20 \times 20 \times 20mm^3$ (stabilité dimensionnelle, essais de compression, isothermes, ATR-MIR)
- $50 \times 25 \times 15mm^3$ (biodégradation)
- $180 \times 20 \times 20mm^3$ (essais de flexion)

4.1.2 Préparation des formulations de traitement

La liste des réactifs employés est donnée dans le tableau suivant (tableau 4.1) :

Tableau 4.1 – Provenance des réactifs employés

Réactif	Pureté	Fournisseur
Acide citrique monohydraté	99,5% (m/m)	Sigma-Aldrich
Anhydride succinique	99% (m/m)	Acros Organics
Acide tartrique	99% (m/m)	Acros Organics
Glycérol	Bidistillé 99,5% (m/m)	VWR Chemicals

À partir d'acides carboxyliques solubles dans l'eau

Les acides carboxyliques choisis présentent une forte solubilité dans l'eau : à 20°C, 592g.L⁻¹ pour l'acide citrique et 582g.L⁻¹ pour l'acide tartrique. Le glycérol est pour sa part parfaitement miscible à l'eau. L'acide employé est alors simplement mélangé sous agitation au glycérol, puis la masse souhaitée d'eau distillée est ajoutée, toujours sous agitation.

Dans le cas de l'acide succinique, la solubilité (70g.L⁻¹ à 20°C) n'est pas suffisante pour procéder comme avec les autres acides. Une autre stratégie impliquant l'utilisation d'anhydride succinique a alors été employée.

À partir d'anhydride succinique

Il est nécessaire de faire réagir l'anhydride succinique avec le glycérol préalablement à tout ajout d'eau afin de permettre sa solubilisation. Pour ce faire, le glycérol est chauffé sous agitation jusqu'à 70°C, puis l'anhydride est ajouté et le mélange est porté jusqu'à 130°C pendant 15 minutes. Un ester soluble du glycérol et de l'anhydride succinique est ainsi formé (figure 4.1), lequel est dissout dans de l'eau distillée, une fois refroidi à température ambiante.

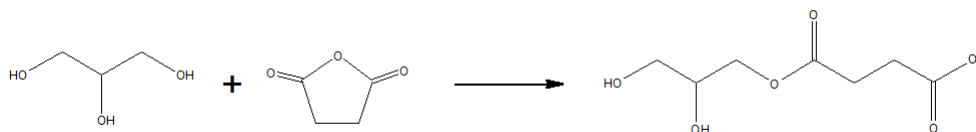


FIGURE 4.1 – Réaction entre l'anhydride succinique et le glycérol permettant la formation d'un adduit soluble

4.1.3 Synthèse des résines hors du bois

Les résines synthétisées hors du bois le sont de façon très simple. Une partie de la solution employée pour l'imprégnation du bois, et dont la préparation est détaillée précédemment, est déposée dans une coupelle d'aluminium de 5 cm de diamètre, et placée en étuve ventilée pendant des temps et des températures variables (allant de 6 h à 72 h pour la durée et de 103 °C à 170°C pour la température).

4.1.4 Conditions de traitement

L'ensemble des traitements ont été mis en œuvre en suivant un même procédé (Figure 4.2).

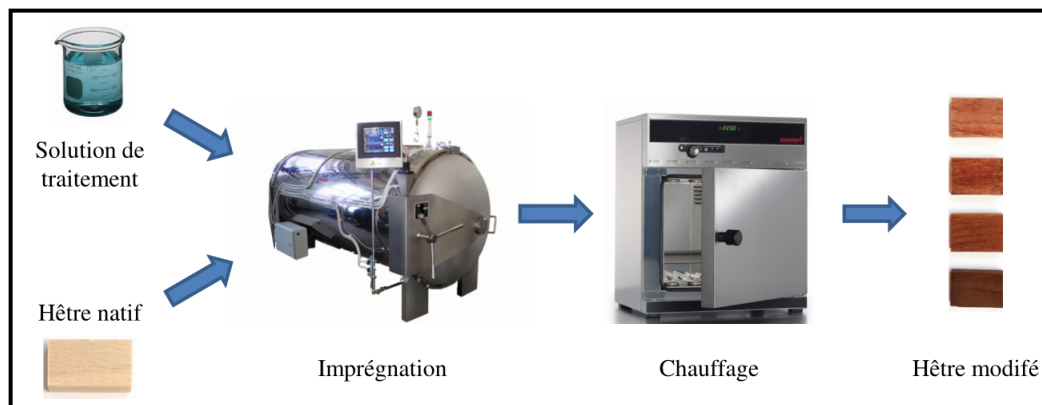


FIGURE 4.2 – Schématisation du procédé de traitement

Les éprouvettes anhydres sont pesées préalablement à l'imprégnation (m_1), et placées dans un autoclave d'imprégnation. Elles sont imprégnées par la solution adéquate selon un procédé comprenant un vide (20 minutes à 0,01 MPa) puis une mise sous pression (> 5 bars pendant 60 minutes). Après cette étape d'imprégnation, les éprouvettes sont essuyées pour retirer la partie de la solution non imprégnée et pesées (m_2). On calcule alors le taux d'imprégnation **TI**(%) de la solution permettant de vérifier la quantité de solution ayant pénétré l'éprouvette (équation 4.1).

$$TI(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (4.1)$$

Avec,

- m_1 : masse de l'éprouvette anhydre avant traitement
- m_2 : masse de l'éprouvette après l'imprégnation (immédiatement en sortie d'autoclave)

Ensuite, les éprouvettes sont placées en étuve ventilée à la température souhaitée (103°C, 120°C, 140°C, 160°C, ou 170°C) pendant une durée allant de 6 à 72 heures selon les traitements. Les éprouvettes sont pesées en sortie d'étuve pour obtenir la masse anhydre après traitement notée m_3 .

Notons que pour vérifier le fait que les éprouvettes soient anhydres après une durée de 6 heures en étuve (traitement concernant les éprouvettes de dimension $25 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$), 5 éprouvettes imprégnées d'eau distillée ($TI > 100\%$) ont été pesées régulièrement après avoir été placées en étuve ventilée à 103°C. Il en résulte que l'état anhydre est atteint au bout de 2 heures, validant le fait que les éprouvettes traitées soient anhydre pour les durées de traitement expérimentées.

Après le traitement, le gain de masse obtenu, ou WPG est calculé selon l'équation 4.2.

$$WPG = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (4.2)$$

Avec,

- m_1 : masse de l'éprouvette anhydre avant traitement
- m_3 : masse de l'éprouvette anhydre après traitement

Nous remarquerons que cette valeur donne un gain de masse prenant en compte tous les phénomènes se produisant lors du traitement : ainsi, le WPG dépendra de la quantité de réactifs imprégnés, de leur degré de polymérisation (la formation d'ester et donc de polyester se faisant ici par polycondensation, pour chaque liaison créée, une molécule d'eau est libérée), et surtout de la perte de masse par dégradation thermique se produisant lors de l'étape de cuisson, et particulièrement lorsque celle-ci est conduite à des températures importantes.

4.2 Détermination du taux de lessivage

Les traitements développés ici étant destinés à des usages en extérieur, il est primordial de vérifier leur stabilité au lessivage par l'eau. Dans cette optique, des essais ont été réalisés selon les directives de la norme NF X 41-568 (2014).

Les éprouvettes traitées sont mises individuellement dans 5 fois leur volume d'eau distillée dans des flacons à vis. Les flacons sont placés sur une table d'agitation à 120 tours/min. L'eau est changée au bout de 1h puis de nouveau au bout de 2h, 4h, 8h et 16h pour une durée totale de lessivage de 31 heures.

Les éprouvettes sont ensuite ramenées à l'état anhydre en étuve ventilée à 103 °C et pesées (masse m_4). Le taux de lessivage (LR(%) pour Leaching Rate) est calculé en fonction de l'équation 4.3 :

$$LR(\%) = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} \times 100 \quad (4.3)$$

Avec,

- m_1 : masse de l'éprouvette anhydre avant traitement
- m_3 : masse de l'éprouvette anhydre après traitement (avant lessivage)
- m_4 : masse de l'éprouvette anhydre après lessivage

4.3 Essais de résistance aux champignons basidiomycètes

Deux types d'essais ont été réalisés pour évaluer la résistance des bois modifiés vis-à-vis des champignons basidiomycètes : des essais de screening courts, et des essais normalisés selon la norme EN-113.

Dans les deux cas, le champignon de pourriture blanche *Coriolus versicolor* a été employé. Il s'agit d'un champignon obligatoire pour qualifier la durabilité naturelle ou l'efficacité d'un traitement biocide sur un feuillu, et est couramment utilisé dans le cadre des essais de screening.

Dans le cadre de l'EN-113, le champignon *Coniophora puteana* (pourriture brune) a également été utilisé, afin d'examiner la durabilité vis-à-vis de deux types de champignons différents.

4.3.1 Essais de screening

Des essais de screening, c'est-à-dire des essais biologiques de durée réduite permettant de sélectionner les traitements les plus performants ont été réalisés en adaptant la méthodologie développée par Bravery [Bravery, 1978]. Ce type d'essai a été choisi afin de pouvoir sélectionner les traitements les plus efficaces en un temps relativement court (six semaines d'exposition au champignon), par rapport aux essais réalisés selon la norme EN 113. En effet, ces derniers essais demandent quatre mois d'exposition aux champignons, et, en prenant en compte la préparation des milieux de culture, durent au total au moins six mois. Dans le cadre de cette thèse, cette durée reste trop importante pour pouvoir déterminer les variantes les plus prometteuses du point de vue de la résistance aux champignons basidiomycètes. Outre la durée d'exposition, l'une des différences avec les essais réalisés selon la norme EN 113, est la taille des éprouvettes : les éprouvettes sont plus petites, avec un ratio $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ important afin de faciliter la dégradation fongique.

Cinq éprouvettes sont utilisées pour chaque variante testée . Les éprouvettes de bois modifiés de dimensions $25 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$ traitées, et lessivées préalablement et dont la masse anhydre est connue sont stérilisées aux rayons gamma. Chaque éprouvette est mise en présence de *Coriolus versicolor* (référence de la souche : CV/0213/4) avec une éprouvette témoin (non-traitée) dans un flacon à vis pendant 6 semaines. On réalise aussi des témoins de virulence, pour lesquels 12 éprouvettes témoins, réparties dans 3 flacons, sont soumises à l'attaque du champignon dans les mêmes conditions.

Au bout des six semaines de mise en présence du champignon, le mycélium restant est retiré, puis les éprouvettes ramenées à l'état anhydre en étuve à 103°C avant de mesurer leur masse (m_4) permettant de calculer la perte de masse engen-

drée par l'action du champignon (équation 4.4) :

$$PM(\%) = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \quad (4.4)$$

Avec,

- m_3 : masse de l'éprouvette anhydre après traitement et lessivage
- m_4 : masse de l'éprouvette anhydre après essai biologique

4.3.2 Essais selon la norme EN-113

Les essais de résistance effectués selon la norme NF-EN 113 permettent de déterminer le seuil d'efficacité d'un produit de protection du bois vis-à-vis des champignons basidiomycètes. En l'occurrence deux champignons sont utilisés : un champignon de pourriture blanche, *Coriolus versicolor* (référence de la souche : CV/0213/4), auquel le hêtre est particulièrement sensible, et un champignon de pourriture brune, *Coniophora puteana* (référence de la souche : CP/0512/3).

Six éprouvettes de dimensions $50 \times 25 \times 15 \text{mm}^3$, préalablement traitées selon le protocole défini précédemment, sont testées pour la résistance à *Coriolus versicolor* et quatre éprouvettes pour *Coniophora puteana*.

Avant l'essai de dégradation, les éprouvettes sont lessivées selon le protocole décrit dans la norme EN 84 [AFNOR, 1997] : les éprouvettes sont séparées selon les traitements et imprégnées d'eau distillée sous vide (20 minutes à 4kPa) au delà du point de saturation des fibres. Elles sont ensuite placées dans des récipients contenant également de l'eau distillée pendant 14 jours. L'eau est changée au bout de 2h, puis après 24h et 48h. L'eau est ensuite changée 7 fois pendant les 12 jours restants. Elles sont par la suite conditionnées 15 jours à $65\% \pm 5\%$ d'humidité relative et $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Les éprouvettes ne sont pas ramenées à l'état anhydre au terme du lessivage, et aucun taux de lessivage ne peut donc être calculé ici.

Après stérilisation aux rayons gamma, les éprouvettes traitées sont placées une à une avec une éprouvette témoin dans un flacon contenant le milieu de culture inoculé avec le champignon adéquat (figure 4.3). De plus, des témoins de virulence (10 éprouvettes), c'est-à-dire des éprouvettes non-traitées et placées séparément des éprouvettes traitées sont mises en culture afin de s'assurer que les souches utilisées soient aptes à dégrader le bois.

La durée de la mise en présence du champignon est de 16 semaines à l'issue desquelles le mycélium restant est soigneusement retiré et les éprouvettes pesées (m_5) pour déterminer leur taux d'humidité. Elles sont ensuite placées à l'étuve à 103°C jusqu'à l'état anhydre. Elles sont alors pesées (m_6) afin de déterminer la perte de masse (**PM(%)**) engendrée par l'attaque des champignons (équation

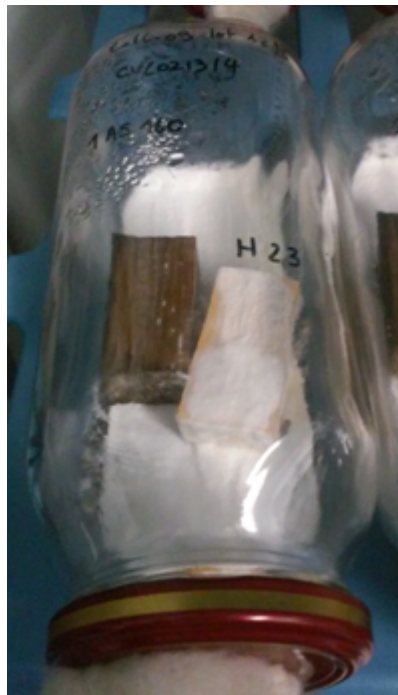


FIGURE 4.3 – Éprouvettes en cours d'essai biologique selon la norme NF-EN 113

4.5).

$$PM(\%) = \frac{m_3 - m_6}{m_3} \quad (4.5)$$

Avec,

- m_3 : masse de l'éprouvette anhydre après traitement
- m_6 : masse de l'éprouvette anhydre après essai biologique

La perte de masse observée ici ne tient pas alors seulement compte de la dégradation due au champignon utilisé lors de l'essai, mais également du lessivage se produisant avec l'essai biologique à proprement parler.

Pour les traitements les plus performants, une seconde exposition à *Coriolus versicolor* sera réalisée de manière similaire (après stérilisation aux rayons gamma) afin de distinguer davantage leur efficacité.

Un traitement est considéré comme efficace au regard de la norme si la moyenne des pertes de masse mesurées sur les six éprouvettes est inférieure à 3% et qu'au maximum une éprouvette présente une PM comprise entre 3% et 5%. De plus, pour prendre en compte une éprouvette testée dans les résultats, une perte de masse d'au moins 20% doit être observée pour le témoin présent dans le même flacon, ou alors l'éprouvette traitée doit présenter une perte de masse de plus de 3%.

4.4 Comportement hygroscopique

4.4.1 Stabilité dimensionnelle

Pour caractériser l'apport des traitements de ce point de vue, des mesures de retrait ont été réalisées en se basant sur la norme NF B51-006 [AFNOR, 1985] .

Les éprouvettes (contrôles et traitées) mesurant $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, sont imprégnées avec de l'eau distillée sous vide pendant 20 minutes ($< 4 \text{ KPa}$) puis 1 heure à pression atmosphérique (après l'étape de vide, les éprouvettes sont suffisamment denses, du fait de l'imprégnation d'eau, pour ne plus flotter). Ainsi, les éprouvettes présentent une humidité largement supérieure au PSF. Leurs dimensions (L,R,T) sont mesurées précisément avec une colonne de mesure ($\pm 0.01 \text{ mm}$).

Le volume saturé de l'éprouvette est alors calculé :

$$V_{sat} = L_{sat} \times R_{sat} \times T_{sat}$$

Les éprouvettes sont ensuite ramenées à l'état anhydre en étuve ventilée à 103°C , et leurs dimensions sont à nouveau mesurées pour obtenir leur volume anhydre :

$$V_{anhydre} = L_{anhydre} \times R_{anhydre} \times T_{anhydre}$$

Le coefficient de gonflement volumique est alors calculé :

$$G_{vol} = \frac{V_{sat} - V_{anhydre}}{V_{anhydre}} \times 100$$

Puis l'efficacité anti-gonflement, ou ASE, est ensuite calculée comme la limitation de gonflement apportée par le traitement par rapport aux éprouvettes témoin :

$$ASE = \frac{G_{vol_{contrôle}} - G_{vol_{trait}}}{G_{vol_{contrôle}}} \times 100$$

L'étude de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle par un traitement dont la formulation ne contient que de l'anhydride succinique en solution aqueuse n'a pas pu être effectuée, contrairement aux acides tartriques et citriques. L'anhydride succinique présente en effet une faible solubilité dans l'eau, et une imprégnation dans les mêmes conditions que le traitement GSA ne peut donc pas être réalisé avec l'anhydride seul.

4.4.2 Isothermes de sorption

Les mesures d'isothermes de sorption ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de sorption dynamique gravimétrique (DVS Intrinsic, Surface Measurement) permettant la pesée en continu de l'échantillon tout en faisant varier l'humidité de l'air dans l'enceinte de mesure.

La pesée en continu permet de déterminer l'état d'équilibre de l'échantillon avec précision. La température de l'enceinte est de 23°C pour toute la durée de l'essai, et la masse de l'échantillon à l'équilibre est mesurée pour 7 paliers d'humidité relative de l'air (0%, 15%, 30%, 45 %, 60%, 75% et 90%). Le critère d'équilibre permettant le changement de palier est la variation de masse de l'échantillon : $\frac{dm}{dt} = 0,0004\%.min^{-1}$ pendant 10 minutes.

L'humidité de l'échantillon est ensuite calculée selon l'équation 4.6 :

$$H(\%m/m) = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \quad (4.6)$$

Avec,

- m_0 : masse anhydre de l'échantillon
- m_{eq} : masse de l'échantillon à l'équilibre

Les échantillons sur lesquels la mesure est effectuée sont prélevés par fendage à cœur des éprouvettes de dimensions $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ en fines lamelles ($< 1\text{mm}$ d'épaisseur) elles mêmes redécoupées pour qu'aucune des dimensions n'excede 1mm, et ce afin de pouvoir négliger les phénomènes de diffusion au sein de l'échantillon.

4.5 Essais mécaniques

La résistance mécanique du bois a été évaluée par le biais d'essais de flexion 3 points sur un appareil Instron 4206 avec une cellule de force de 100kN. L'essai est piloté par la vitesse d'avance de la traverse ($1.5 \text{ mm}.min^{-1}$), et est conduit jusqu'à la rupture. Le critère de rupture est défini ici comme la moitié de la force maximale exercée sur l'éprouvette au cours de l'essai.

Les éprouvettes ($180 \times 20 \times 20\text{mm}^3$) des bois ayant subi différents traitements et les contrôles sont placés sur le montage de la façon décrite sur la figure 4.5. L'écart entre chaque point du montage est de 7,5 mm.

Une fois la rupture atteinte, la force maximale (kN) mesurée est relevée.

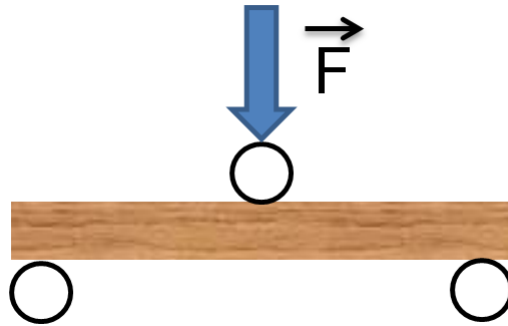


FIGURE 4.4 – Schéma représentant le montage réalisé pour les essais de flexion

4.6 Analyse chimique par spectroscopies

4.6.1 ATR-MIR

Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un spectromètre Perkin Elmer Frontier équipé d'un dispositif ATR 4.6.1, permettant l'acquisition directement sur des solides sans nécessité de préparation préalable de pastilles.

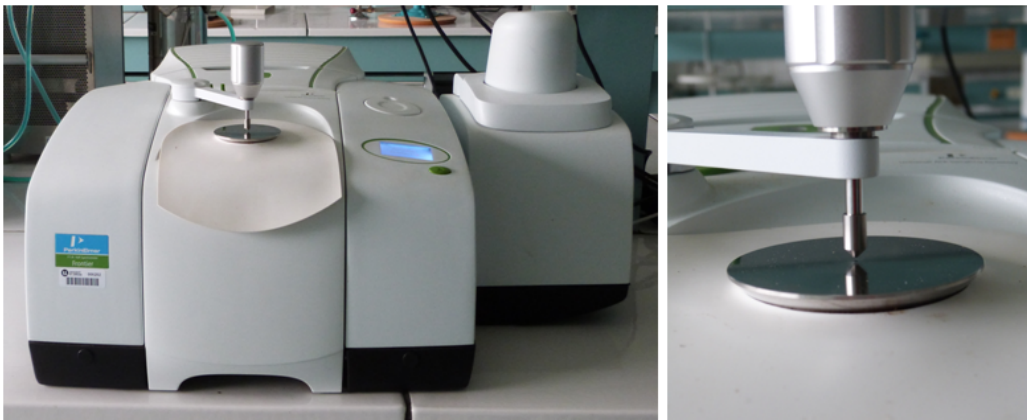


FIGURE 4.5 – Appareil de mesure infrarouge équipé d'un ATR, et zoom sur le dispositif d'acquisition comprenant une vis de serrage permettant d'assurer un contact suffisant entre l'échantillon et le cristal

Les éprouvettes analysées sont obtenues par fendage d'éprouvettes de dimension supérieure, et prélèvement à cœur, à l'aide d'un ciseau à bois, d'une fine lamelle de bois (< 1 mm). Ainsi, un contact satisfaisant est obtenu avec le cristal de l'ATR par l'intermédiaire de la vis de serrage. Une acquisition sur des éprouvettes

d'épaisseur supérieure ne permettant pas un tel contact, une perte importante de signal est alors observée.

L'acquisition des spectres se fait sur une plage de 4000 à 600 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , et 16 scans pour chaque spectre. Ensuite, 5 spectres correspondant à 5 échantillons différents sont moyennés. Un traitement des spectres moyennés est réalisé par l'intermédiaire du logiciel Spectrum 10TM, consistant en une correction de ligne de base et une normalisation. La normalisation se fait en prenant en référence le minimum et le maximum de chaque spectre.

4.6.2 RMN solide du ^{13}C

Les spectres RMN ont été acquis sur des éprouvettes de $25 \times 15 \times 5mm^3$ de hêtre natif ou traité, n'ayant pas subi de lessivage. Les éprouvettes sont broyées à l'aide d'un broyeur à cylindres, permettant d'obtenir une poudre particulièrement fine, tout en limitant les échauffements, pouvant se produire avec des broyeurs à couteaux notamment.

La poudre ainsi formée est ensuite placée directement dans des tubes adéquats pour l'acquisition à proprement parler. L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker MSL 300 avec une fréquence de 75.47 MHz en ^{13}C . La séquence est une CP/MAS (cross-polarisation/magic angle spinning).

4.7 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Des éprouvettes de dimensions $20 \times 20 \times 20mm^3$ sont imprégnées avec une solution dont la composition massique est la suivante :

- Eau distillée : 57%
- Anhydride succinique : 26%
- Glycérol : 17%

Ensuite, les éprouvettes imprégnées sont mises en étuve à 103°C, 120°C, 140°C, et 160°C. Des éprouvettes de même dimensions, de hêtre non-traité sont utilisées comme contrôle.

Les éprouvettes sont fendues à l'aide d'un ciseau à bois afin d'obtenir des échantillons de taille suffisamment petite pour être insérés dans le microscope utilisé (Hitachi TM3000), permettant d'obtenir un grossissement de $15 \times$ à $30000 \times$. L'observation se fait sous vide, produit par une pompe turbomoléculaire ($30L.s^{-1}$) et une pompe à diaphragme ($1m^3.h^{-1}$).

Préalablement à l'observation au MEB, les éprouvettes sont métallisées (dépôt de platine par plasma sous vide).

Les acquisitions des images sont réalisées à différents grossissements, et les images obtenues ne font l'objet d'aucune correction.

Chapitre 5

Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats obtenus concernant les différentes caractérisations réalisées, ainsi que, dans un second temps la discussion de ces résultats. Les bois modifiés dont il est ici question présentent une certaine variabilité et une complexité inhérentes aux matériaux naturels. La compréhension des phénomènes se produisant lors de la formation de tels matériaux implique alors la comparaison des résultats obtenus par le biais des différentes caractérisations réalisées, expliquant ainsi l'architecture de ce chapitre.

5.1 Gains de masse

La première des observations à faire concernant la caractérisation des traitements concerne les gains de masse. En effet, le taux d'imprégnation $TI(\%)$ et le WPG donnent des indications importantes quant aux traitements, comme la quantité de réactifs imprégnés, la quantité de réactifs restant dans le bois après le traitement, ou encore la présence de dégradation thermique.

Le tableau 5.1 présente les taux d'imprégnation et les WPG obtenus avec les différents traitements pour les éprouvettes de $20 \times 20 \times 20mm^3$. Pour les autres dimensions d'éprouvettes, les valeurs sont données dans l'annexe A.

Pour l'ensemble des traitements le taux d'imprégnation est élevé (environ 100% ou plus). Ce résultat montre la bonne imprégnation des éprouvettes, ce qui est attendu pour une essence comme le hêtre, particulièrement imprégnable.

L'étude des WPG permet de formuler des observations plus intéressantes. On obtient, pour l'ensemble des traitements, un WPG d'autant plus faible que la température de traitement est élevée. Ce phénomène est lié majoritairement à la dégradation thermique : le traitement thermique du bois engendre une perte de masse du matériau, principalement en raison de la dégradation des hémicelluloses [Esteves and Pereira, 2008]. Il n'est donc pas surprenant que le WPG soit d'autant

Tableau 5.1 – TI et WPG pour les éprouvettes de $20 \times 20 \times 20\text{mm}^3$ traitées durant 72 heures. Moyenne \pm écart-type. Formulations (%m/m) (Eau distillée : eau distillée 100 ; GCA : glycérol 10, acide citrique 34, eau distillée 56 ; CA : acide citrique 34, eau distillée 66 ; GTA : glycérol 10, acide tartrique 33, eau distillée 57 ; TA : acide tartrique 33, eau distillée 67 ; GSA : glycérol 17, anhydride succinique 26, eau distillée 57

Formulation	Température de traitement ($^{\circ}\text{C}$)	TI (% m/m)	WPG (% m/m)
Eau distillée	103	$109,4 \pm 9,6$	$-0,3 \pm 0,1$
	120	$101,9 \pm 14,4$	$-0,6 \pm 0,1$
	140	$108,4 \pm 6,2$	$-1,3 \pm 0,1$
	160	$102,6 \pm 6,7$	$-4,0 \pm 0,3$
GCA	103	$120,7 \pm 6,1$	$39,7 \pm 1,6$
	120	$116,9 \pm 12,2$	$35,8 \pm 6,6$
	140	$113,2 \pm 8,2$	$39,6 \pm 6,1$
	160	$118,2 \pm 8,0$	$25,5 \pm 2,7$
CA	103	$113,1 \pm 7,0$	$27,3 \pm 4,7$
	120	$116,8 \pm 5,1$	$26,3 \pm 0,5$
	140	$115,9 \pm 4,7$	$15,8 \pm 0,8$
	160	$114,6 \pm 2,8$	$8,1 \pm 1,3$
GTA	103	$96,2 \pm 4,7$	$34,0 \pm 1,0$
	120	$96,1 \pm 2,2$	$39,4 \pm 7,1$
	140	$95,4 \pm 3,0$	$27,2 \pm 2,5$
	160	$92,5 \pm 4,3$	$17,6 \pm 3,1$
TA	103	$108, \pm 0 12,5$	$32,6 \pm 3,2$
	120	$118,6 \pm 7,6$	$35,4 \pm 6,0$
	140	$105,6 \pm 14,0$	$21,8 \pm 2,8$
	160	$116,0 \pm 5,1$	$6,8 \pm 2,0$
GSA	103	$112,1 \pm 1,4$	$40,1 \pm 1,7$
	120	$109,1 \pm 2,9$	$26,6 \pm 4,9$
	140	$109,2 \pm 2,2$	$27,5 \pm 6,0$
	160	$108,5 \pm 1,7$	$21,7 \pm 5,8$

plus faible que la température de traitement est élevée. En outre, une dégradation thermique des composés imprégnés dans le bois peut également se produire, et là encore, ce phénomène diminue d'autant plus le WPG que la température de traitement est élevée.

Les réactions entre les composés imprégnés, un polyol et des acides carboxyliques, et entre les acides carboxyliques et le bois sont des estérifications. Ces réactions de condensation dégagent une molécule d'eau par liaison ester formée, molécule d'eau qui est éliminée au cours du chauffage. Une perte de masse est donc également engendrée par ce biais, notamment pour les températures les plus élevées. Toutefois, cette perte de masse reste mineure par rapport à celle induite par la dégradation thermique, et un plus faible WPG ne peut alors pas indiquer à lui seul une plus grande formation d'esters au sein du matériau.

5.2 Résistance au lessivage

La modification chimique est une technique qui nécessite communément l'imprégnation d'une quantité importante de produits dans le bois afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes. Pour les bois modifiés commerciaux (Kebony[®] et Accoya[®]) on obtient typiquement un WPG compris entre 15% et 40% [Lande et al., 2008][Roger M. Rowell, 2014].

Ainsi, si le produit n'est pas correctement fixé, son lessivage se produira au cours de la vie du bois modifié, et les quantités de produit rejetées dans l'environnement seront importantes. De plus un fort taux de lessivage indiquera une moins bonne fixation du produit aux parois cellulaires du bois, et/ou une moins bonne polymérisation et donc une moins bonne efficacité du traitement.

La première caractérisation réalisée concernant les différents procédés étudiés est donc le taux de lessivage du produit imprégné. Elle sera le premier critère déterminant pour poursuivre, ou non, l'étude des procédés.

5.2.1 Influence des formulations

L'influence de la formulation, c'est-à-dire du rapport entre la quantité d'acide ou d'anhydride et de glycérol en solution, a été étudiée en réalisant, dans un premier temps, des traitements à 103°C, pour une durée de traitement de 72h. Seule la quantité de réactif varie donc ici.

En premier lieu, la détermination du rapport optimal entre la quantité d'acide et de glycérol a été réalisée sur les formulations à base d'acide citrique et de glycérol. Les résultats sont exprimés en fonction du ratio $\frac{COOH}{OH}$. Ce ratio est défini

de la façon suivante (équation 5.1) :

$$\frac{COOH}{OH} = \frac{\text{Nombre de groupes fonctionnels COOH en solution}}{\text{Nombre de groupes fonctionnels OH en solution}} \quad (5.1)$$

Avec,

Nombre de groupes fonctionnels en solution = fonctionnalite de la molécule × quantité de molécules en solution

Dans ces calculs, on prendra en compte les fonctionnalités suivantes pour les molécules employées :

- Glycérol : 3 fonctions alcool
- Acide citrique : 3 fonctions acide carboxylique (alcool tertiaire négligé)
- Anhydride succinique : 2 fonctions acide carboxylique
- Acide tartrique : 2 fonctions acide carboxylique et 2 fonctions alcool.

La figure 5.1 montre l'influence du ratio $\frac{COOH}{OH}$ sur le taux de lessivage. LR(%) diminue lorsque le ratio $\frac{COOH}{OH}$ augmente, ce qui signifie que plus le nombre de groupements acides carboxyliques est important relativement au nombre de groupements OH, moins le polymère formé dans le bois est lessivé. De plus au delà d'un rapport $\frac{COOH}{OH}$ égal à 1, c'est-à-dire dans le cas d'une réaction conduite dans des proportions stœchiométriques, le taux de lessivage reste stable. La même observation peut être faite avec l'anhydride succinique (figure 5.2).

L'acide tartrique (figure 5.3) présente autant de groupes alcools que de groupes acides carboxyliques (deux dans chaque cas). Il donc est impossible d'atteindre un rapport $\frac{COOH}{OH} = 1$ en solution en présence de glycérol (cette molécule comportant trois groupes alcools, et induisant ainsi un excès de ce groupe chimique). Ceci est une raison permettant d'expliquer les taux de lessivage supérieurs à ceux obtenus avec les autres formulations : il est impossible de réaliser une co-polymérisation en proportions stœchiométriques.

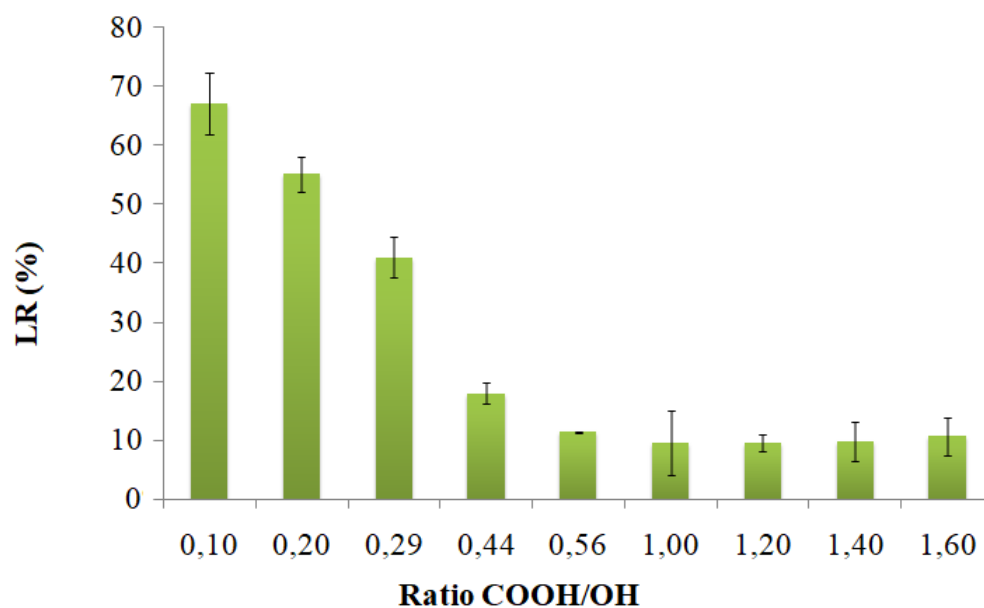


FIGURE 5.1 – Taux de lessivage pour les traitements à base d'acide citrique et de glycérol, réalisés à 103°C pendant 72 heures. Concentrations : réactifs : 43% (m/m), eau 57% (m/m)

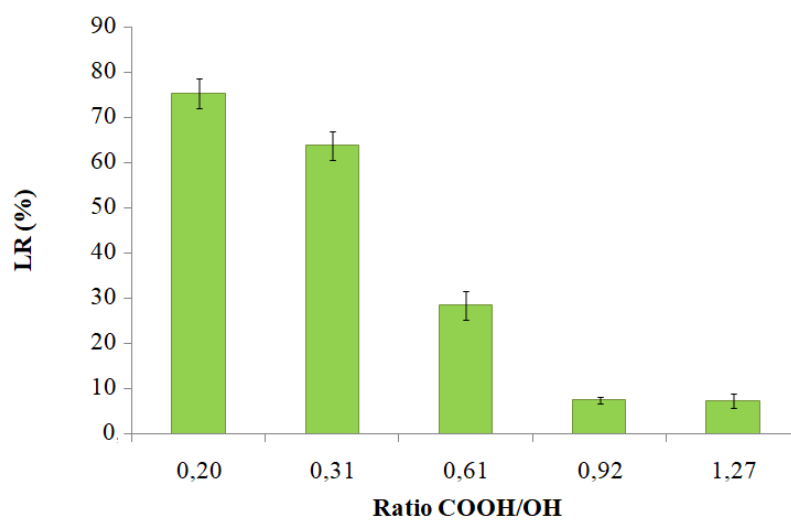


FIGURE 5.2 – Taux de lessivage pour les traitements à base d'anhydride succinique et de glycérol, réalisés à 103°C pendant 72 heures. Concentrations : réactifs : 44% (m/m), eau 56% (m/m)

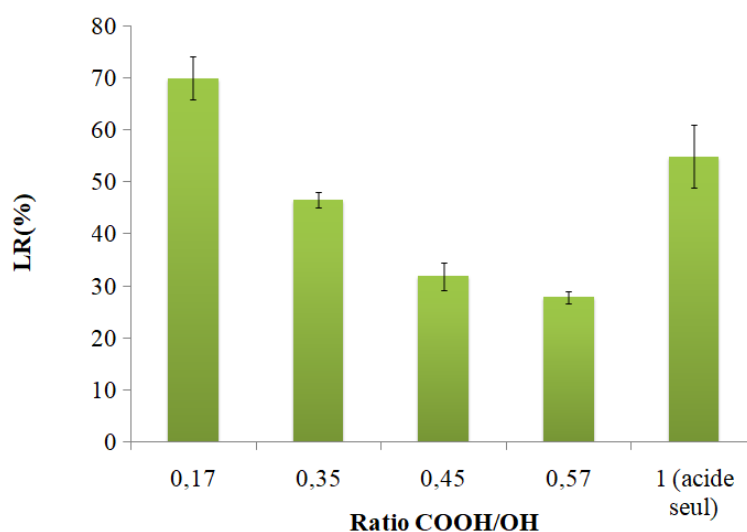


FIGURE 5.3 – Taux de lessivage pour les traitements à base d'acide tartrique et de glycérol, réalisés à 103°C pendant 72 heures. Concentrations : réactifs : 43% (m/m), eau 57% (m/m)

5.2.2 Influence de la température de traitement

Les formulations présentant les plus faibles taux de lessivage et la plus forte proportion de glycérol ont ensuite été employées avec des températures de traitement plus élevées, pour une durée de traitement toujours égale à 72 heures. Lesdites formulations sont données dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 – Formulations employées pour l'étude de l'influence de la température de traitement sur le lessivage

Formulation	Proportion massique du composé (% m/m)		
	acide/anhydride	glycérol	eau distillée
Acide citrique monohydraté : GCA	34	10	56
Acide tartrique : GTA	33	10	57
Anhydride succinique : GSA	26	17	57

Pour la suite, les solutions ayant les compositions données dans le tableau 5.2 seront dénommées :

- **GCA** : acide citrique et glycérol
- **GTA** : acide tartrique et glycérol

— **GSA** : anhydride succinique et glycérol

Les taux de lessivage mesurés sont présentés dans les figures 5.4, 5.5 et 5.6. Les trois traitements présentent la même évolution du taux de lessivage, avec une diminution de LR(%) correspondant à l'augmentation de la température de traitement.

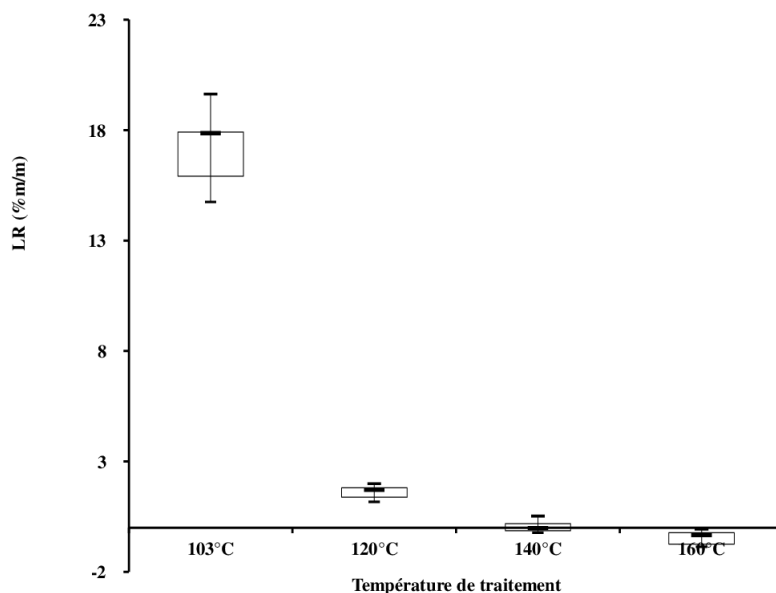


FIGURE 5.4 – Taux de lessivage (LR) des éprouvettes traitées par la solution GCA, à différentes températures

Ainsi, les taux de lessivage demeurent à chaque fois très élevés en employant une température de 103°C ($LR(\%) > 13\%$). Pour les traitements GCA et GSA, les taux de lessivages deviennent faibles avec une température de 120°C ($LR(\%) < 5\%$) et quasi nuls au-delà.

Le traitement GTA présente de plus forts taux de lessivage, et nécessite une température de traitement d'au moins 140° pour présenter des LR(%) acceptables.

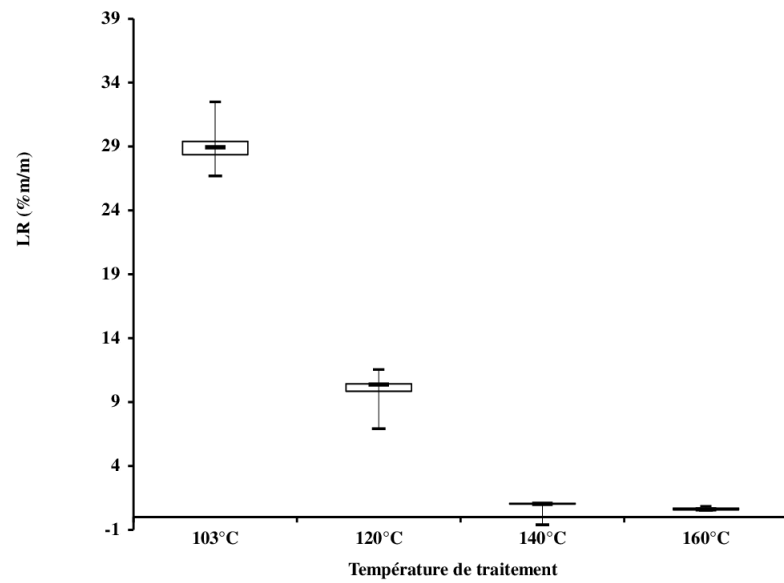


FIGURE 5.5 – Taux de lessivage (LR) des éprouvettes traitées par la solution GTA, à différentes températures

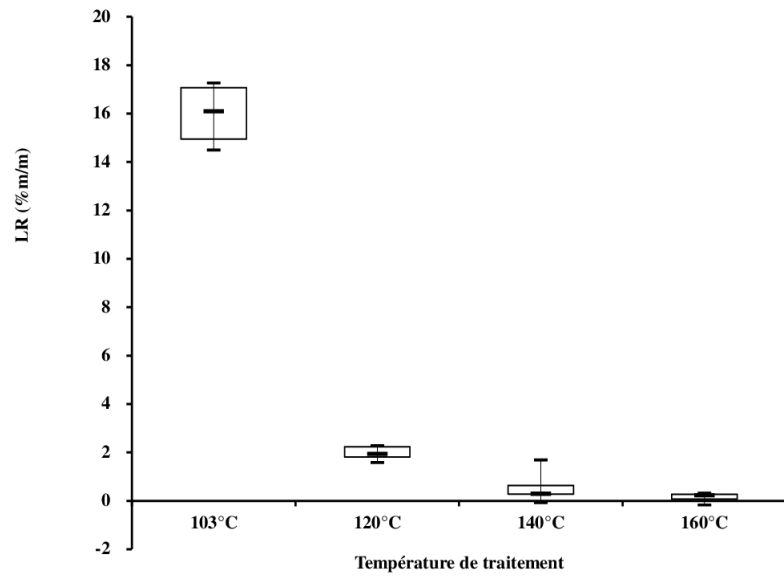


FIGURE 5.6 – Taux de lessivage (LR) des éprouvettes traitées par la solution GSA, à différentes températures

5.2.3 Lessivage de témoins

Afin de vérifier la possibilité de greffage des acides citriques et tartriques sur le bois, des formulations contenant exclusivement l'un des acides cités précédemment (respectivement notées CA et TA pour l'acide citrique et pour l'acide tartrique) ont été réalisées avec des concentrations massiques en acide identiques que pour les formulations GCA et GTA (CA :34% , TA, 33%). Le bois imprégné a été chauffé aux températures de 103°C, 120°C, 140°C,et 160°C pendant 72 h. Les résultats sont donnés sur la figure 5.7 a) et b).

L'acide ou l'anhydride succinique étant impossible à solubiliser dans les mêmes proportions que pour la solution GSA, cet essai n'a pas pu être conduit dans ce cas.

La même tendance qu'avec les formulation GCA, GSA et GTA est observée avec les traitements CA et TA, c'est-à-dire que plus la température de traitement est élevée, plus LR est bas. Cette tendance montre donc une meilleure fixation des produits de traitement dans le bois sans qu'ils aient de possibilité de polymérisation (étant ici en absence de glycérol).

Cette tendance indique la possibilité de greffage sur le bois par la formation de liaisons ester, ce qui est la seule hypothèse permettant d'expliquer pourquoi les acides ne sont que faiblement lessivés lorsque le traitement est réalisé à haute température comparé à des températures plus basses. L'estérification est en effet favorisée par de hautes températures de traitement.

De plus, les taux de lessivage sont supérieurs pour les formulations CA et TA que pour les formulations GCA et GTA respectivement, ce qui indique la formation de copolymères entre les acides et le glycérol. En effet, sans cette polymérisation, le glycérol serait également lessivé, ainsi que les molécules d'acide n'ayant pas réagi avec le bois, et engendrerait alors des LR supérieurs pour les formulations GCA et GTA par rapport aux formulation CA et TA.

La même opération a été réalisée avec une solution ne contenant que du glycérol (G : 10%(m/m)). La concentration de traitement en glycérol étant faible, produisant en conséquence de faibles gains de masse, les valeurs des taux de lessivage sont aberrantes. Les WPG sont très faibles voir négatifs pour le traitement réalisé à 160°C, en raison de la perte de masse engendrée par la dégradation thermique inhérente au traitement. Les valeurs de WPG avant et après lessivage sont alors plus cohérentes et sont données dans le tableau 5.3.

Le WPG systématiquement négatif après lessivage, et largement inférieur au WPG avant lessivage, montre que le glycérol ne se fixe pas dans le bois lorsqu'il est le seul réactif dans la formulation de traitement. Nous pouvons en déduire que lorsque LR est très faible pour les formulations polymérisables(GCA et GTA), c'est en raison de la formation d'un polymère entre le glycérol et les acides carboxyliques. L'essai réalisé avec le glycérol seul permet donc de confirmer les hypothèses

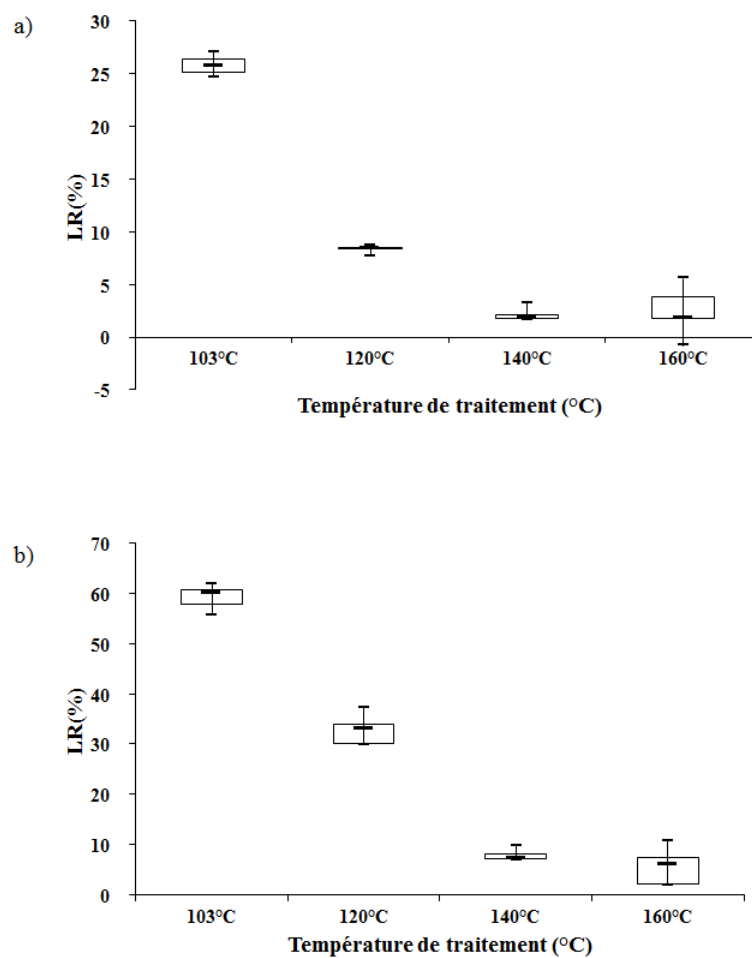


FIGURE 5.7 – Taux de lessivage pour les bois traités avec les formulations CA et TA à différentes températures pendant 72h : a) formulation CA, b) formulation TA

Tableau 5.3 – WPG avant et après lessivage pour le hêtre traité par une solution de glycérol à 10%(m/m) à différentes températures

Température de traitement	WPG avant lessivage (% ± écart-type)	WPG après lessivage (% ± écart-type)
103°C	6,4 ± 0,3	-0,8 ± 0,1
120°C	4,6 ± 0,3	-0,5 ± 0,4
140°C	1,8 ± 0,2	-0,9 ± 0,3
160°C	-2,6 ± 0,5	-3,7 ± 0,5

formulées précédemment.

5.2.4 Réduction de la durée de traitement

Afin de vérifier la faisabilité d'un traitement sur une durée correspondant davantage à celles pratiquées en industrie, pour le traitement thermique notamment, des essais de lessivage ont été conduits sur les formulations GSA et GCA avec des durées de chauffage raccourcies (6h, 10h, 24h). La température de 103°C n'ayant pas donné des résultats satisfaisants au cours des essais précédents, elle a été abandonnée.

Les résultats obtenus avec la formulation GCA sont donnés dans la figure 5.8 et dans les figures 5.9 et 5.10 pour les formulations GSA et GSA diluée deux fois (que nous noterons pour la suite GSA2) respectivement. Les figures présentant les barres d'erreur (\pm écart-type) sont données en annexe B.

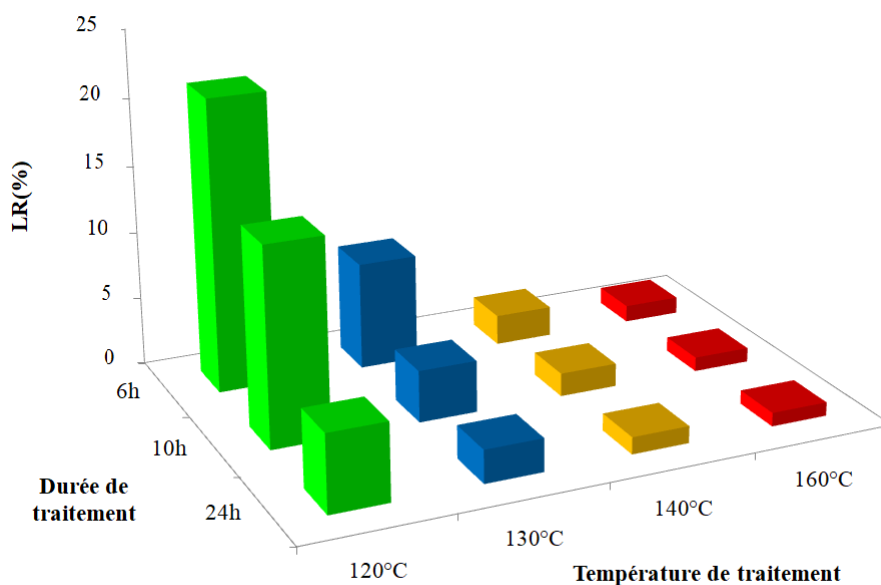


FIGURE 5.8 – Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution GCA à différentes températures et sur des durées variables

Les résultats de ces essais montrent que, tout autant que la température, la durée de traitement joue un rôle primordial quant à la fixation des produits dans le bois. En effet, on constate, surtout pour les températures de traitement les plus basses (120°C et 130°C) de très importantes variations du taux de lessivage, passant de plus de 20% pour les traitements GCA et GSA conduits à 120° pendant

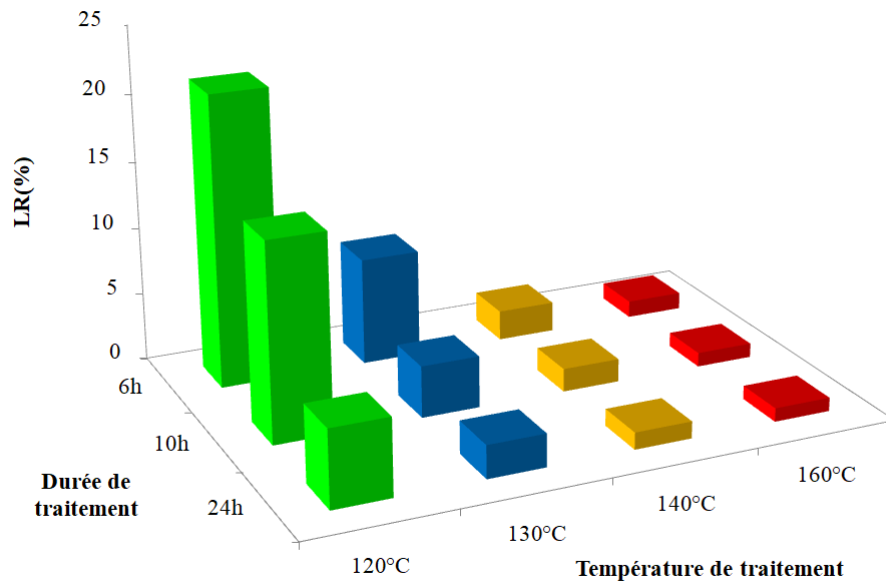


FIGURE 5.9 – Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution GSA à différentes températures et sur des durées variables

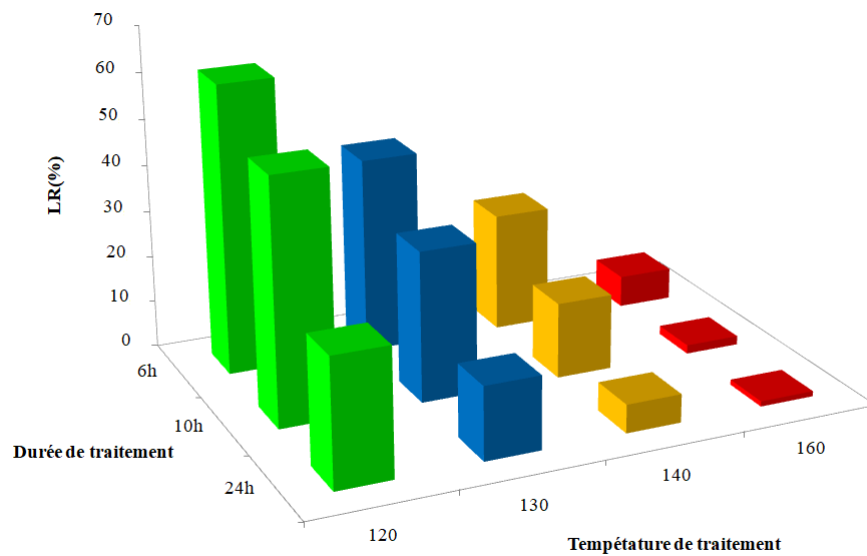


FIGURE 5.10 – Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution GSA2, (solution GSA diluée deux fois) à différentes températures et sur des durées variables

6 heures à environ 5% lorsque les traitements sont conduits pendant 24 heures à la même température.

En revanche, lorsque les traitements sont conduits à plus haute température (140° et 160°), les variations sont bien plus faibles. Pour envisager des procédés réalistes du point de vue industriel, il faudra alors se concentrer sur des températures de traitement relativement élevées.

En outre, la dilution de la solution d'imprégnation (GSA2 par rapport à GSA) produit une augmentation du taux de lessivage, ce qui est expliqué par une moins grande réactivité de la solution lorsqu'elle est diluée. La polymérisation étant favorisée par de fortes concentrations de produits, ce résultat n'est pas surprenant, et il semble alors difficile d'envisager le traitement pour des concentrations faibles, risquant alors de former des oligomères de faibles poids moléculaire, et ainsi davantage lessivables. Ce résultat tend alors également à montrer l'importance de la polymérisation *in situ* pour obtenir un traitement efficace.

Seule une température de 160°C nous permet ici d'obtenir une quantité de produit lessivé quasi nulle pour des durées de traitement inférieures à 24 heures.

5.2.5 Optimisation de la formulation GSA

La résistance au lessivage du hêtre modifié par les différents traitements à des températures montant jusqu'à 160°C a été étudiée sur des formulations (GCA, GTA et GSA) optimisées pour produire un lessivage aussi limité que possible, mais à une température de traitement de 103°C. Le glycérol est ici la molécule la moins onéreuse, et il est alors important de vérifier s'il est possible de l'utiliser dans de plus grandes proportions, lorsqu'on utilise des températures de traitement plus importantes. Nous avons vu également que la température de 160°C était la seule permettant d'obtenir des taux de lessivages satisfaisants.

Il a alors été choisi de tester des formulations à base d'anhydride succinique et de glycérol avec des rapports molaires différents de la formulation GSA, mais présentant le même pourcentage massique d'eau, à savoir 57%. Les éprouvettes de hêtre ont été imprégnées par les solutions présentées dans le tableau 5.4 puis chauffées à 160°C pendant 24 heures, durée plus proche de celles envisageables industriellement.

Les résultats sont représentés sur la figure 5.11.

Dans les deux nouvelles formulations (GSA-var1 et GSA-var2), les rapports $\frac{COOH}{OH}$ sont largement inférieurs à 1, indiquant un excès de fonctions alcools en solution. Néanmoins, les deux formulations présentent des résultats très différents avec un taux de lessivage inférieur à 1 en moyenne pour la solution GSA-var1 et d'environ 5% pour la solution GSA-var2.

En prenant en compte le fait que les alcools secondaires sont moins réactifs que les alcools primaires vis-à-vis de l'estérification, et en ne considérant alors que ces

Tableau 5.4 – Rapports massiques et molaires des formulations d’anhydride succinique et de glycérol testées à 160°C pendant 24 h

Formulation	Concentrations (% m/m) (an- hydride succi- nique : glycérol : eau)	Rapport molaire Anhydride succi- nique/Glycérol	Rapport COOH/OH
GSA	(26 : 17 : 57)	1,44	0,96
GSA-var1	(21.5 : 21.5 : 57)	0,92	0,61
GSA-var2	(17 : 26 : 57)	0,61	0,41

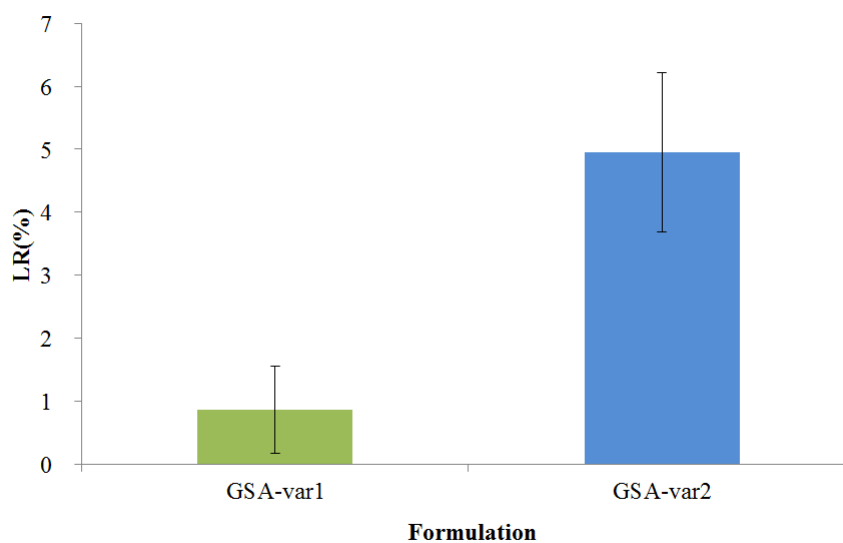


FIGURE 5.11 – Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution contenant différents rapports massiques d’anhydride succinique et de glycérol

derniers dans le nombre de fonctions OH en solution, l'anhydride succinique et le glycérol peuvent alors être considérés comme de fonctionnalité 2, et les rapports $\frac{COOH}{OH}$ sont alors respectivement de 0,92 et 0,61 pour GSA-var1 et GSA-var2.

Il n'est alors pas surprenant que la formulation présentant le rapport le plus proche de 1 ne présente qu'un taux de lessivage très faible, ayant la possibilité de former des chaînes de polymère plus longues, étant proche des conditions stœchiométriques. On notera aussi que, par rapport à la formulation GSA, le taux de lessivage est plus élevé pour GSA-var1 et GSA-var2 : la possibilité de former un polymère réticulé, et donc insoluble permet d'obtenir un produit moins lessivable.

La formulation GSA-var1 permet toutefois d'obtenir une bonne résistance au lessivage, et peut constituer une piste d'amélioration intéressante pour la suite.

5.3 Résistance à la biodégradation

5.3.1 Screenings

Traitements GCA, GSA et GTA conduits pendant 72 h

Les résultats des essais de screening (dégradation par *Coriolus versicolor* pendant 6 semaines) sur des éprouvettes traitées avec formulations GCA, GTA et GSA, et après chauffage à différentes températures pendant 72 h, sont donnés dans les figures 5.12, 5.13 et 5.14. Les témoins de virulence ont tous montré des pertes de masse supérieures à 20%.

Les pertes de masses liées à l'attaque du champignon présentent une tendance générale similaire pour chacun des trois traitements étudiés : elles diminuent avec l'augmentation de la température de traitement.

Pour les traitements à base d'acide citrique et d'anhydride succinique, une température de 140 °C permet d'obtenir une perte de masse quasi nulle, et reste dans tout les cas inférieure à 5%. Dans le cas du traitement à base d'acide tartrique, seule une température de traitement de 160 °C permet d'obtenir des pertes de masse inférieure à 3%, en deçà, les pertes de masse sont d'au moins 5% et généralement bien supérieures, et comparables à celles des contrôles.

Diminution des durées de traitement et réduction de la concentration de la formulation

Les pertes de masse engendrées par l'action de *Coriolus versicolor* sur les éprouvettes traitées par les formulations GSA et GSA2 pendant des durées et avec des températures différentes sont données dans les figures 5.15 et 5.16 respectivement. les graphiques présentant les écarts types sont donnés en annexe C

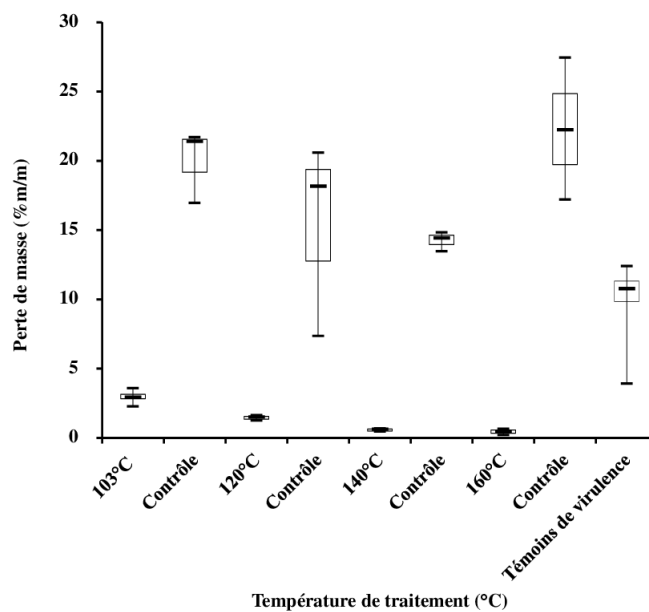


FIGURE 5.12 – Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par la solution GCA pendant 72 heures, à différentes températures

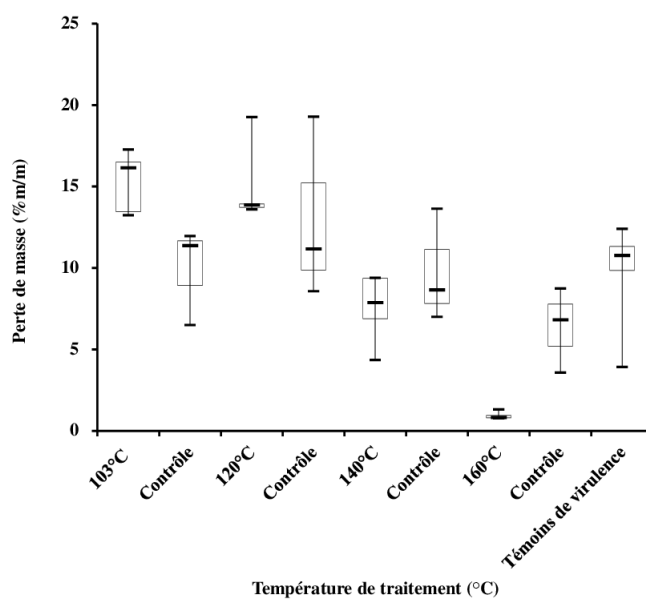


FIGURE 5.13 – Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par la solution GTA pendant 72 heures, à différentes températures

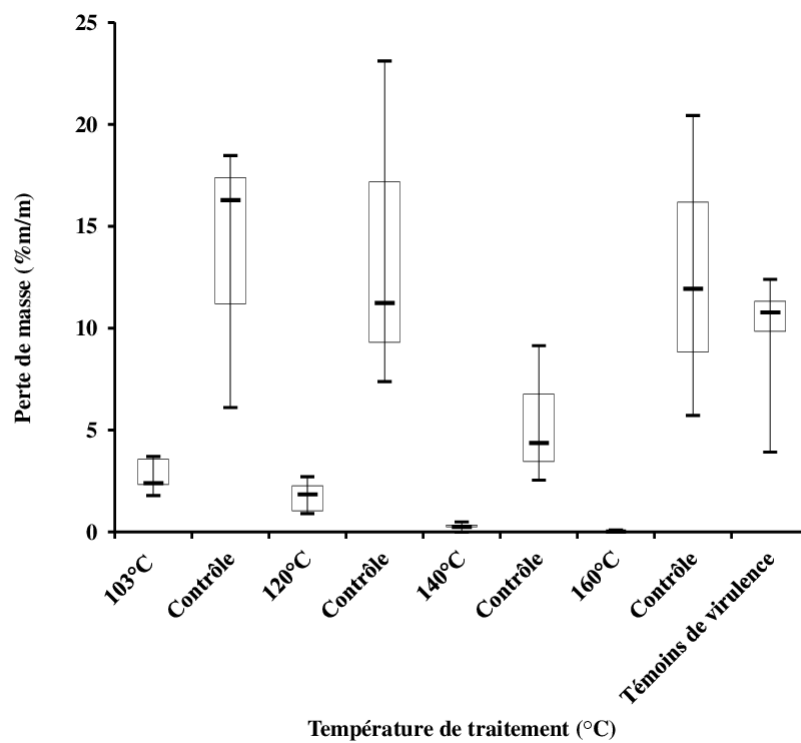


FIGURE 5.14 – Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par la solution GTA pendant 72 heures, à différentes températures

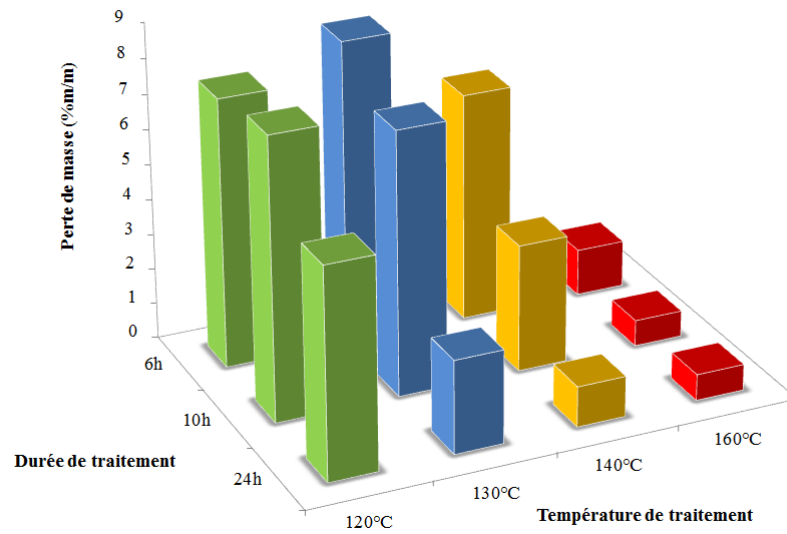


FIGURE 5.15 – Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par GSA à différentes températures, et pendant des durées variables

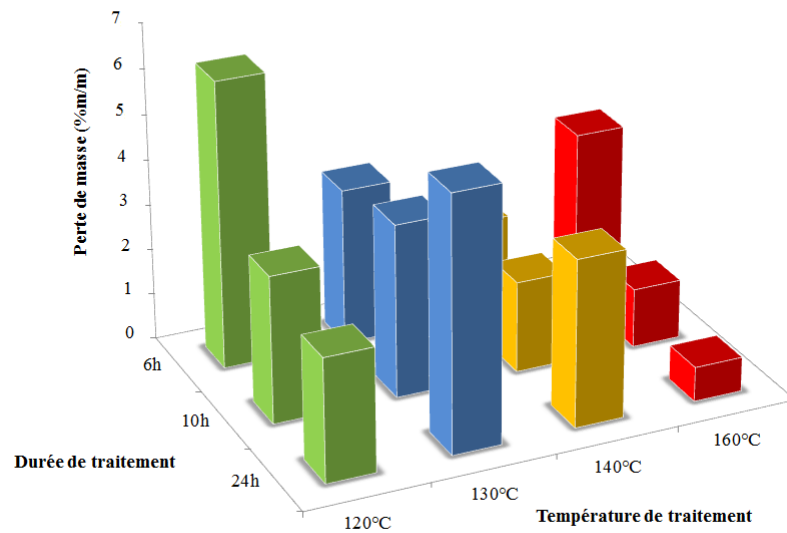


FIGURE 5.16 – Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par GSA2 à différentes températures, et pendant des durées variables

Pour le traitement GSA, comme cela est le cas avec le lessivage, on obtient de meilleurs résultats lorsque le traitement est conduit sur les durées les plus longues, et aux températures les plus élevées. Les différences entre les traitements réalisés à 160°C et les autres traitements sont particulièrement notables, puisqu'à cette température, qu'importe la durée de traitement, les pertes de masses engendrées par *Coriolus versicolor* restent très faibles ($PM(\%) < 2\%$). Pour les autres températures, même à 140°C, des pertes de masse importantes, supérieures à 3% sont observées (excepté le traitement de 24h à 140°C). Les traitements n'apportent donc pas ici de protection suffisante contre l'attaque de *Coriolus versicolor*.

Le traitement GSA2 produit des pertes de masse généralement supérieures à celles obtenues avec le traitement GSA. Ainsi, pour le traitement réalisé à 160°C pendant 6 heures, des pertes de masse supérieures à 3% sont constatées.

En outre, pour cette formulation, les traitements réalisés à 120°C et 140°C, ne montrent pas des pertes de masse diminuant avec l'augmentation de la durée du traitement. Ce résultat surprenant n'empêche pas que les éprouvettes traitées dans ces conditions présentent de fortes pertes de masse, et donc que le traitement mené dans ces conditions ne permet d'obtenir une bonne protection contre *Coriolus versicolor*. La forte variabilité constatée lors de l'essai oblige également à nuancer ces résultats.

Les résultats obtenus ici permettront pour la suite de choisir la température de 160°, avec la formulation GSA non diluée pour l'étude économique notamment, considérant qu'il s'agit ici du seul traitement permettant d'apporter une protection suffisante au bois.

5.3.2 Essais selon la norme EN 113

Première exposition

Pour valider l'efficacité d'un traitement selon cette norme, les éprouvettes doivent présenter une perte de masse de moins de 3% avec une tolérance de dépassement pour une seule éprouvette dont $PM(\%)$ ne doit en tout cas pas dépasser 5%.

De plus, les contrôles doivent présenter des $PM(\%)$ de 20% minimum. Pour deux flacons, les contrôles ont présenté des $PM(\%)$ inférieures à 20%, mais dans chacun de ces cas, l'éprouvette traitée ne satisfaisait pas de toute façon aux critères d'efficacité ($PM(\%) > 3\%$), ce qui a conduit à ne pas rejeter d'éprouvette.

Les témoins de virulence ont présenté des pertes de masse toujours supérieures à 20%, ce qui permet de valider l'essai de ce point de vue

Les résultats des essais effectués selon la norme NF-EN 113 sont donnés dans les figures 5.3.2 (*Coriolus versicolor*) et 5.3.2 (*Coniophora puteana*).

Ayant remarqué une faible efficacité des traitements à 103°C, quelle que soit

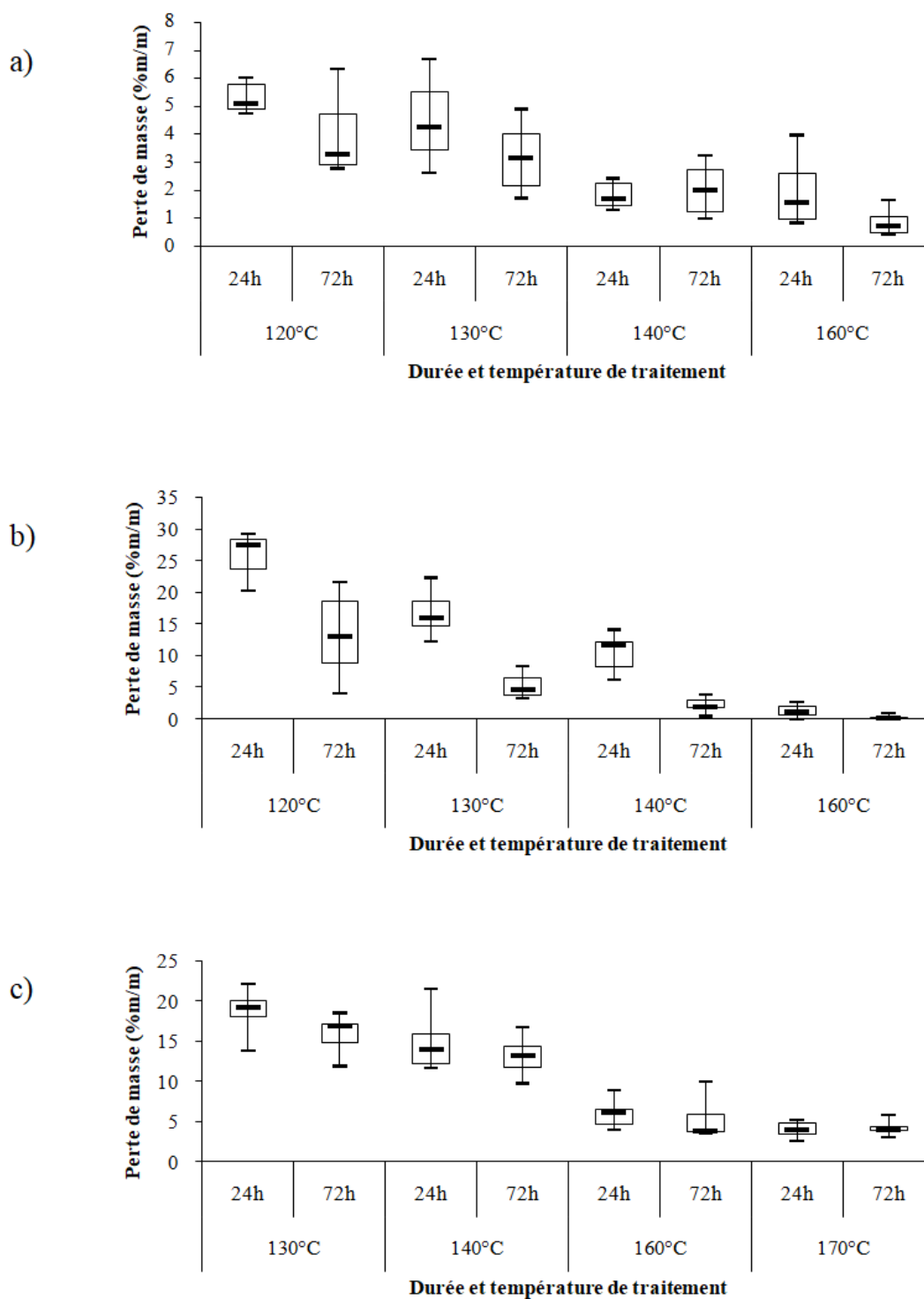


FIGURE 5.17 – Perte de masse liée à l'attaque de *Coriolus versicolor* sur des éprouvettes traitées par les formulations : a) GCA, b)GSA, et c) GTA.

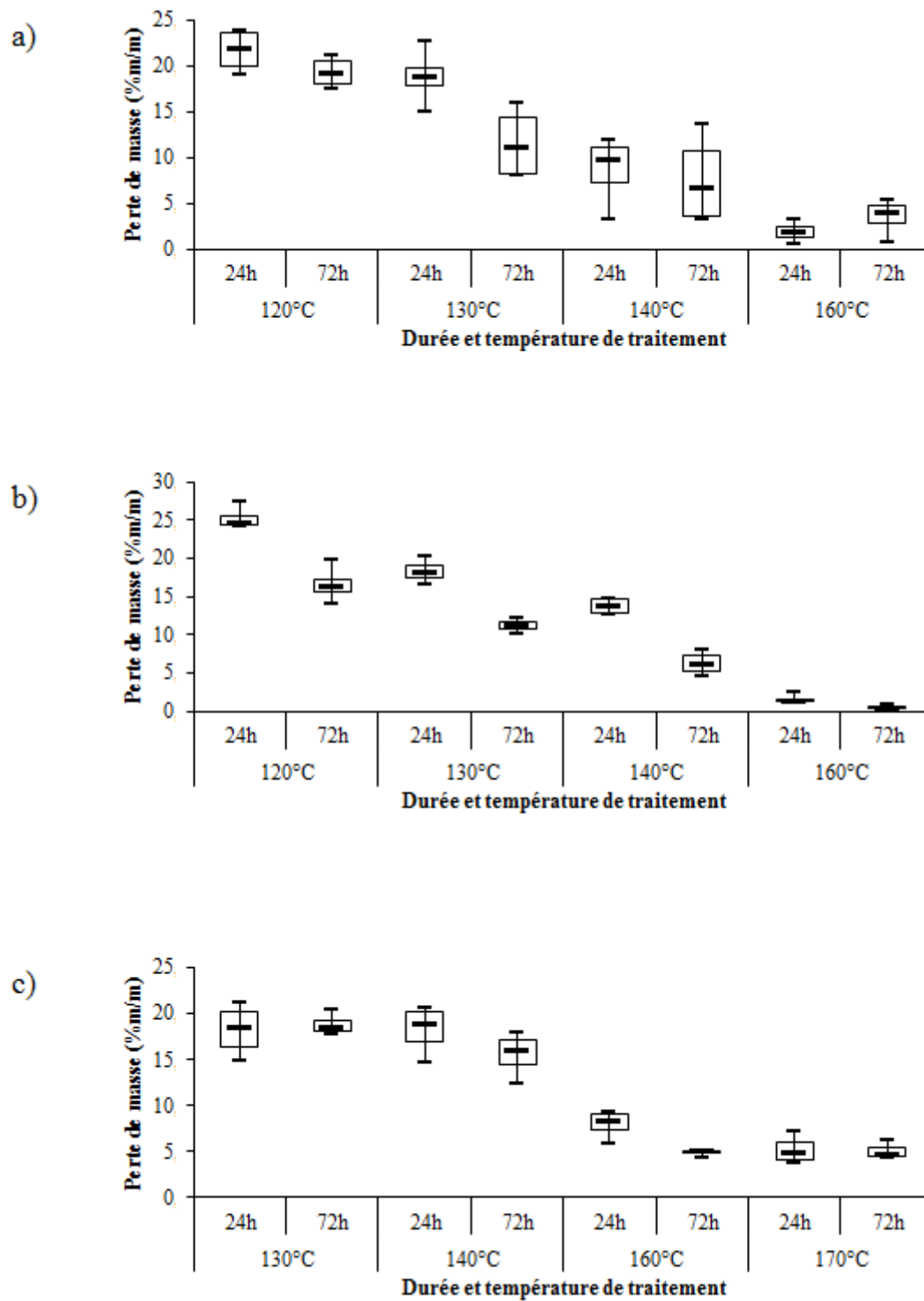


FIGURE 5.18 – Perte de masse liée à l'attaque de *Coniophora puteana* sur des éprouvettes traitées par les formulations : a) GCA, b)GSA, et c) GTA.

la solution employée (fort taux de lessivage, perte de masse importante lors des essais de screening), le choix a été fait de traiter les éprouvettes à des températures supérieures pour les essais selon la norme EN 113. Pour les formulations GCA et GSA ayant montré les meilleures performances du point de vue de la résistance au lessivage ainsi que sur les essais courts de biodégradation, la température la plus basse employée a été de 120°C, et la température maximale de 160°C. Pour le traitement GTA, les performances étant bien moins bonnes, les températures testées ont été ici supérieures, afin de rechercher un seuil d'efficacité éventuel. Les températures pour cette formulation de traitement vont ainsi d'un minimum de 130°C et jusqu'à 170°C.

Nous remarquons ici qu'aucun des trois traitements ne satisfait aux conditions pour des températures basses, c'est-à-dire comprises entre 120°C et 140°C, et ce, que la durée de cuisson des éprouvettes soit de 24 heures ou de 72 heures.

La formulation GTA ne satisfait même jamais à l'EN 113, montrant l'inefficacité de cette formulation face à l'attaque de champignons basidiomycètes, et confirmant les résultats obtenus en screening. Une température de traitement de 170°C, la plus élevée utilisée au cours des travaux présentés dans cette thèse, demeure insuffisante pour produire un traitement résistant.

En revanche, des performances prometteuses sont obtenues avec les traitements GCA, et surtout GSA conduits à 160°C.

Le traitement GCA présente des résultats satisfaisants que la durée de chauffage soit de 24h ou de 72h vis-à-vis de l'attaque de *Coriolus versicolor*. En revanche, et de façon assez surprenante, vis-à-vis de *Coniophora puteana* le traitement conduit durant 72h ne permet pas de satisfaire aux critères d'efficacité de la norme, alors qu'à la même température le traitement conduit durant 24h, lui, apporte une protection suffisante au bois. Une longue durée de traitement produisant un traitement thermique plus intense, et favorisant les réactions d'estérification conduisant à la polymérisation ou au greffage sur le bois, un comportement inverse serait normalement attendu.

Le traitement GSA conduit à 160°C permet dans tous les cas (24h ou 72h, attaque de *Coriolus versicolor* ou *Coniophora puteana*) d'atteindre des pertes de masses suffisamment faibles pour répondre aux exigences de la norme EN 113. La résistance à la biodégradation étant la propriété majeure que l'on cherche ici à améliorer, le traitement GSA sera par la suite celui qui fera l'objet de plus d'investigations.

Seconde exposition

Les éprouvettes des traitements GSA présentant la meilleure efficacité (à 160° pour les deux durées de polymérisation restées) ont été exposées une seconde fois à *Coriolus versicolor* afin de discriminer davantage la résistance obtenue suivant les

différents procédés. Les éprouvettes traitées à 140°C ont également été ré-exposées pour pouvoir juger des différences en termes de pertes de masses obtenues avec les deux températures de traitement.

Les résultats sont donnés sur la figure 5.19. Les pertes de masses constatées sur les contrôles et les témoins de virulence permettent de valider l'essai pour l'ensemble des éprouvettes testées.

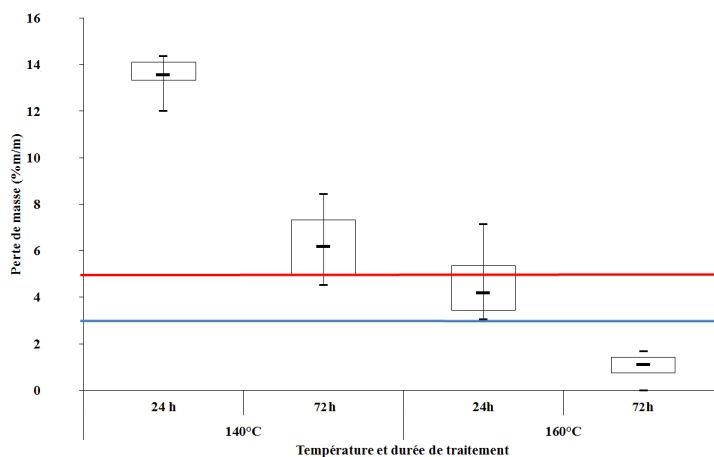


FIGURE 5.19 – Pertes de masses observées lors de la 2^{me} exposition à *Coriolus versicolor*. En rouge la limite de 5%, en bleu, la limite de 3%

La deuxième exposition est bien plus discriminante que la première au regard de l'importance des pertes de masses constatées. Les éprouvettes traitées à 140°C présentent des pertes de masse bien supérieures à celles obtenues lors de la première exposition, notamment pour le traitement de 72 h : les éprouvettes présentent des pertes de masse supérieures à 5% pour la seconde exposition et inférieures à ce seuil pour la première.

Les traitements réalisés à 160°C répondent aux critères d'efficacité de la norme pour la première exposition, mais ce n'est plus le cas dans le cas de la seconde exposition pour le traitement de 24 heures. Seul le traitement réalisé à 160°C pendant 72 h permet donc d'obtenir des résultats satisfaisants selon les critères de l'EN 113 après la deuxième exposition qui permet de discriminer clairement les deux durées de traitement employées.

Toutefois, la réalisation d'une seconde exposition n'est pas requise dans la norme EN-113, et le traitement GSA conduit à 160°C pendant 24 heures reste efficace.

Conclusions concernant la résistance à la biodégradation

Qu'importe la méthode d'essai employée (essais de screening ou EN 113), les pertes de masses induites par l'attaque des champignons montrent que, pour l'ensemble des formulations de traitement testées, l'augmentation de la température et de la durée de traitement favorisent une meilleure protection du bois. Comme pour le lessivage, un plus grand avancement des réactions d'estérification (substitution des groupements hydroxyyles du bois, ou polymérisation) permet d'expliquer ces tendances. Néanmoins, pour les températures les plus élevées notamment, une dégradation thermique du bois permet également d'augmenter la durabilité du matériau, et ce phénomène n'est donc pas à exclure.

On observe en outre que les essais de screening permettent de prévoir quelles formulations présenteront les meilleures performances au regard de l'EN 113, bien que l'EN 113 permette de mieux discriminer les variantes, surtout lorsqu'une deuxième exposition est réalisée.

Les essais biologiques menés ici ne nous permettent cependant pas de déterminer les modes d'actions précis des traitements, et, la réalisation d'essais avec des témoins (acides seuls, glycérol seul, etc...) pourrait permettre d'apporter davantage de réponses à ces questions.

De plus, les essais réalisés ici ont été initialement développés pour des traitements biocides, et peuvent alors présenter des biais pour ce qui est de tester l'efficacité de traitements de modification chimique.

5.4 Propriétés hygroscopiques

5.4.1 Stabilité dimensionnelle

Les valeurs d'ASE pour chacun des traitements sont présentées dans le tableau 5.5. Les traitements étudiés ici ont tous été réalisés avec une durée de chauffage de 72h.

La première observation à formuler, est que pour l'ensemble des traitements présentés ici, l'augmentation de la température de traitement produit une augmentation de l'ASE : une température de cuisson élevée favorise la formation d'un matériau plus stable.

Cette tendance est particulièrement notable pour les bois seulement imprégnés d'eau distillée, et dont l'ASE est très limité pour un traitement à 103°C mais significatif (30%) lorsque le bois est chauffé à 160°C.

Les traitements à base d'acide tartrique (GTA et TA) présentent une tendance similaire, mais une réelle différence est seulement présente entre les traitements réalisés à 103 et 120°C d'une part (ASE proche de 30%) et 140 et 160 °C d'autre part (ASE > 45%).

Tableau 5.5 – Valeur de l'ASE des différents traitements réalisés avec une durée de chauffage de 72 heures

Formulation	Température de traitement (°C)	ASE (%)
GCA	103	42,1 ± 4,0
	120	55,5 ± 4,0
	140	67,8 ± 3,2
	160	66,7 ± 2,4
GTA	103	29,9 ± 2,8
	120	28,6 ± 2,9
	140	47,9 ± 5,9
	160	55,9 ± 3,7
GSA	103	48,5 ± 5,0
	120	50,5 ± 6,2
	140	57,5 ± 3,5
	160	64,0 ± 7,0
Eau distillée	103	8,8 ± 6,5
	120	13,6 ± 1,3
	140	13,5 ± 2,6
	160	31,6 ± 3,2
CA	103	52,5 ± 1,6
	120	57,6 ± 5,9
	140	60,5 ± 3,5
	160	62,9 ± 4,0
TA	103	38,9 ± 5,0
	120	28,1 ± 6,7
	140	45,8 ± 3,9
	160	55,9 ± 3,7

Les formulations contenant de l'acide citrique (GCA et CA) montrent également des résultats similaires, avec des ASE plus importants que les formulations TA et GTA pour les traitements réalisés à 103°C et 120°C. L'acidité des solutions ne permet pas d'expliquer les différences d'ASE qui pourraient être engendrées par une plus forte dégradation thermique du bois. La réactivité de l'acide citrique, supérieure à celle de l'acide tartrique, notamment en raison de sa faculté à pouvoir former un anhydride au cours du traitement [Noordover et al., 2007] peut apporter une explication : la faculté de l'acide citrique à substituer davantage les groupes hydroxyles du bois, responsables de la reprise d'humidité, diminue le nombre de sites de sorption disponibles pour les molécules d'eau, et ainsi le gonflement du bois.

Les différences entre les formulations permettant la polymérisation (GCA et GTA) par rapport à celles contenant seulement un acide (TA et CA) ne permettent pas d'observer un effet induit par la polymérisation quant à la limitation du gonflement du bois.

Les meilleures performances obtenues avec les différents traitements (CA, TA, GCA, GTA, GSA) par rapport au bois simplement imprégné d'eau et chauffé peuvent également indiquer un autre mécanisme de stabilisation du bois : en raison de l'imprégnation des parois cellulaires par des produits qui, contrairement à l'eau, ne seront pas évaporés lors du séchage, le bois restera maintenu dans un état gonflé. Ce phénomène est responsable de la stabilisation du bois engendrée par la furfurylation.

Plusieurs phénomènes permettent donc la limitation des variations dimensionnelles du bois : la dégradation thermique du bois, le greffage des réactifs par liaison ester sur les sites de sorption, ou encore la saturation des parois cellulaires dans un état gonflé.

L'ensemble des traitements mis en œuvre ont ici permis de limiter les variations dimensionnelles du hêtre de façon majeure.

5.4.2 Isothermes de sorption

La figure 5.20 présente les isothermes de sorption (adsorption et désorption) obtenus. Seule la formulation GSA a été testée, en raison de la longueur des acquisitions (environ 1 semaine par échantillon).

Il est particulièrement notable que, peu importe la température de traitement employée, l'humidité d'équilibre du bois traité est fortement réduite par rapport au bois non traité.

En outre, la température de traitement influe également sur l'humidité d'équilibre du bois modifié : plus la température est élevée, plus l'humidité d'équilibre est réduite. Ce résultat est en adéquation avec les mesures de stabilité dimensionnelle, puisque l'humidité provoque le gonflement du bois.

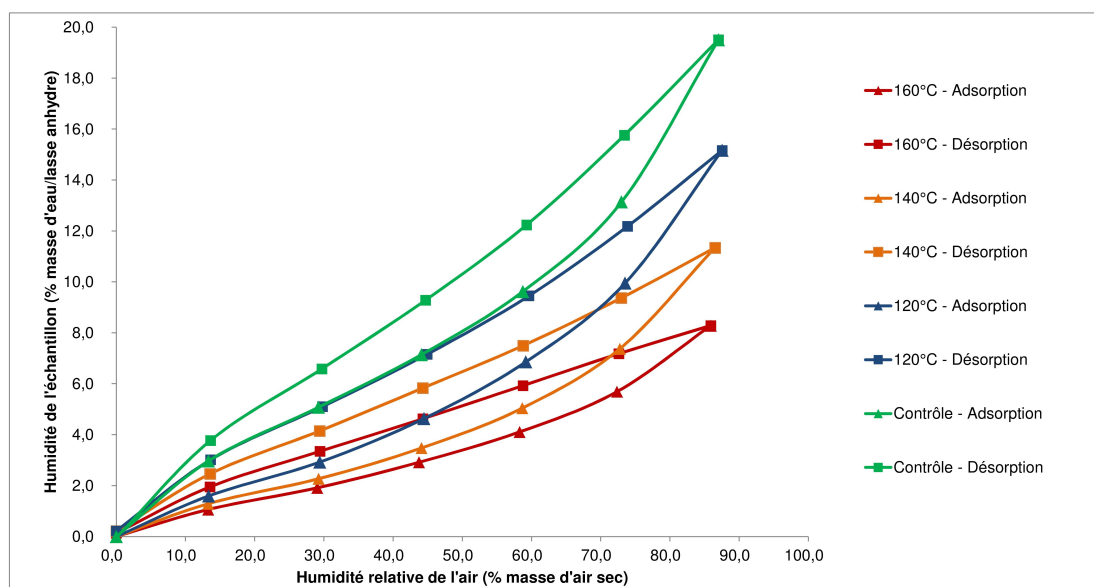


FIGURE 5.20 – Isothermes de sorption de hêtre modifié par la formulation GSA et chauffé à différentes températures

Cependant, la mesure des isothermes ne permet pas plus que les mesures de stabilité dimensionnelle de déterminer le mode d'action du traitement sur la limitation de la reprise d'humidité : celle-ci peut être à la fois due à la dégradation des macromolécules du bois lors du traitement thermique (hémicelluloses majoritairement), ou encore à la substitution des sites de sorption par formation de liaisons ester.

On notera également que l'hystérésis, c'est-à-dire la différence obtenue entre les courbes d'adsorption et de désorption, est altéré pour les bois traités par rapport au bois natif (figure 5.21). Lors de l'adsorption, le gonflement des macromolécules libère des sites de sorption non accessibles, qui seront donc plus nombreux lors de la désorption, produisant l'hystérésis.

Dans notre cas, l'hystérésis est inférieur pour les hautes humidités, ce qui est typique du traitement thermique, en raison de la réduction de l'humidité d'équilibre, et également de changements dans la porosité du matériau [Kymalainen et al., 2015]. La formation d'un polymère dans la paroi cellulaire du bois peut expliquer l'augmentation de l'hystérésis aux faibles humidités relatives par rapport au hêtre natif, en "emprisonnant" des molécules d'eau au cœur de cette paroi. Cette assertion reste toutefois purement hypothétique, et ce résultat, qui lui diffère de ce qui est observé avec le traitement thermique mériterait davantage d'investigations.

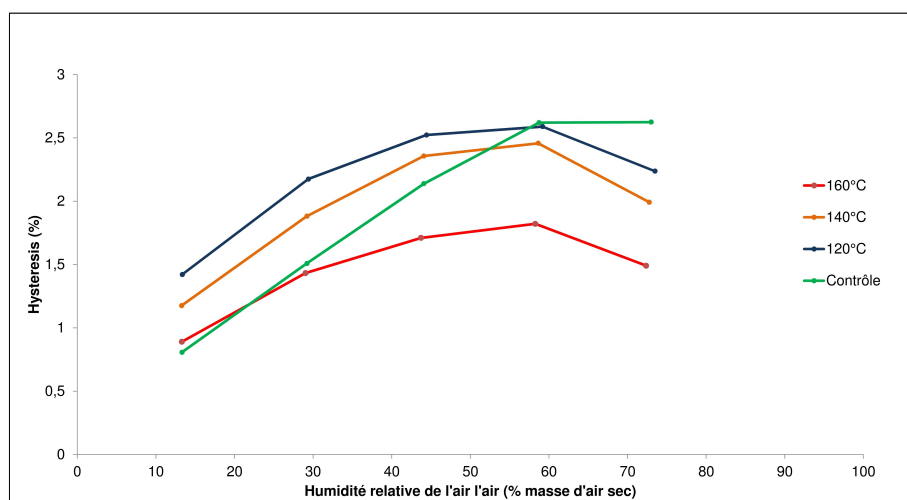


FIGURE 5.21 – Hystérésis correspondant aux isothermes de sorption de la figure 5.20

5.5 Résistance mécanique en flexion

Les valeurs des forces à la rupture obtenues lors des essais de flexion sont données dans la figure 5.22 pour les traitements comprenant une imprégnation d'eau distillée seule, une imprégnation de la solution CA et une imprégnation de la solution TA. Pour les traitements GCA et GTA, les résultats sont présentés dans la figure 5.23, et dans la figure 5.24 pour le traitement GSA. Dans l'ensemble des cas la durée de chauffage des éprouvettes est de 72 heures.

La résistance à la flexion des bois modifiés varie très largement en fonction des traitements employés.

En premier lieu, les bois imprégnés avec les acides seuls ou avec uniquement de l'eau distillée montrent un affaiblissement notable de la résistance mécanique du bois (figure 5.22). Si la perte de résistance n'est pas significative pour des traitements réalisés à 103°C, un affaiblissement est observé avec des températures plus élevées, et apparaît plus important lorsque le bois est imprégné d'acide (citrique ou tartrique). La dégradation thermique du matériau produisant cet effet, et étant catalysée par la présence d'acide [Brosse et al., 2010], ce phénomène est considéré comme étant ici responsable de la perte de résistance mécanique : plus la température de traitement est élevée, plus la résistance mécanique est faible.

Cependant, avec l'ajout de glycérol en solution (figure 5.23), permettant une polymérisation *in situ*, le même affaiblissement du matériau n'est pas observé, bien que dans le cas de la formulation GCA, une perte de résistance apparaît dans le cas où le traitement est réalisé à 160°C.

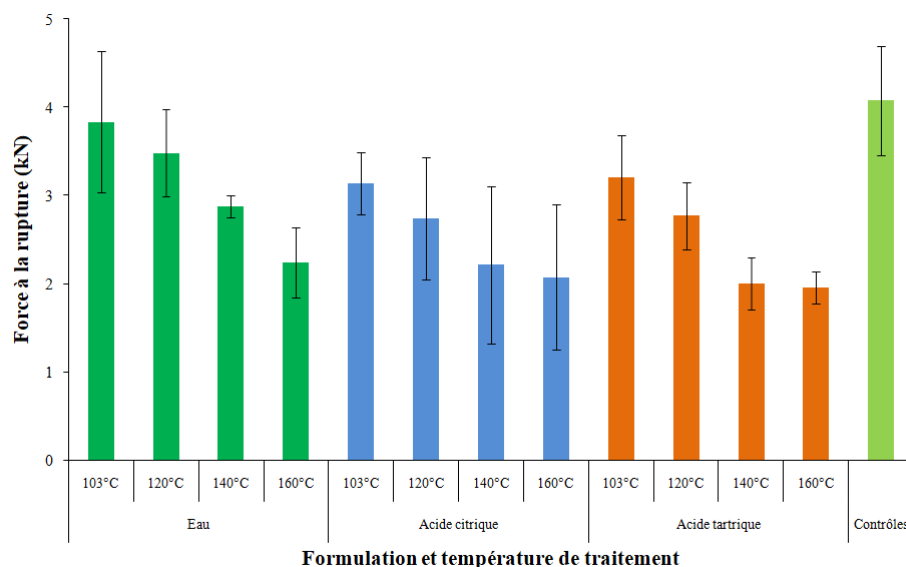


FIGURE 5.22 – Force à la rupture en flexion pour les éprouvettes traitées par les formulation CA et TA ou imprégnées d’eau distillée et cuites à différentes températures

La quantité d’acide en solution étant identique que pour les solutions CA et TA, une moins forte dégradation thermique ne semble pas être la raison pour laquelle le matériau présente une meilleure résistance mécanique. En revanche, la faculté à former un polymère permet d’expliquer la plus forte résistance en flexion des bois traités avec une solution contenant du glycérol.

Dans le cas du traitement GSA (figure 5.24), du fait de l’impossibilité d’imprégner le bois avec l’anhydride succinique seul, une telle comparaison n’a pas pu être menée. Toutefois, on observe que même pour une température de traitement de 160°C, aucune perte de résistance n’est induite par le traitement, et là encore la polymérisation *in situ* est considérée comme responsable de la compensation de la perte de résistance mécanique induite par la dégradation thermique.

Les différences entre les structures attendues des polymères, dépendant des molécules employées, permettent de formuler l’hypothèse que celles-ci sont responsables des différences observées quant à la résistance en flexion des traitements. Ainsi l’acide tartrique et l’anhydride succinique (figure 5.25) n’ont qu’une fonctionnalité 2, et auront tendance à former des structures plus linéaires, réagissant préférentiellement avec les alcools primaires du glycérol. Des liaisons entre les chaînes à partir des alcools secondaires expliquent dans un second temps la réticulation du polymère, mais ne limitent pas la longueur des chaînes, et favorisent

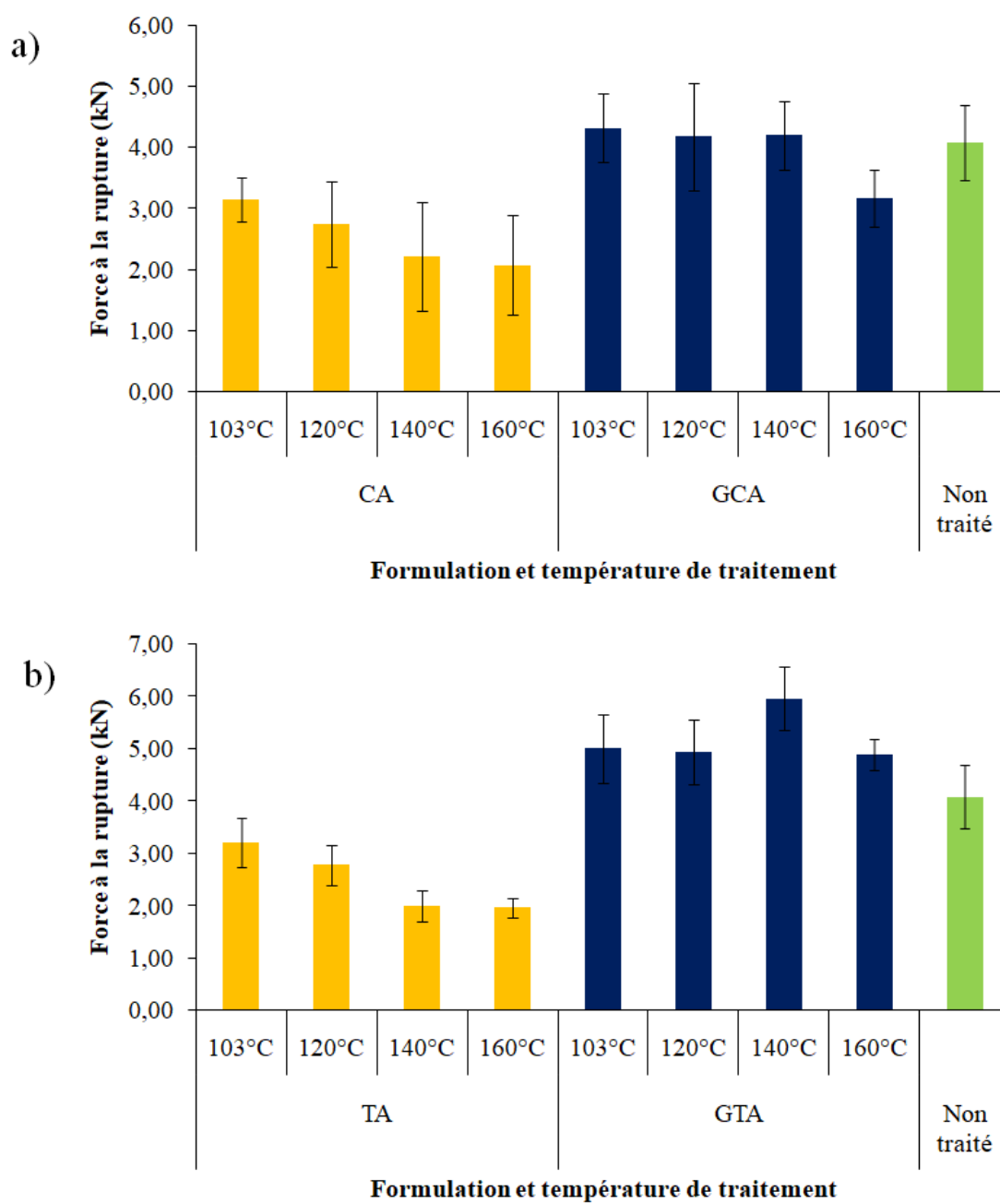


FIGURE 5.23 – Force à la rupture en flexion pour les éprouvettes traitées par les formulations a) TA et GTA, et b) CA et GCA

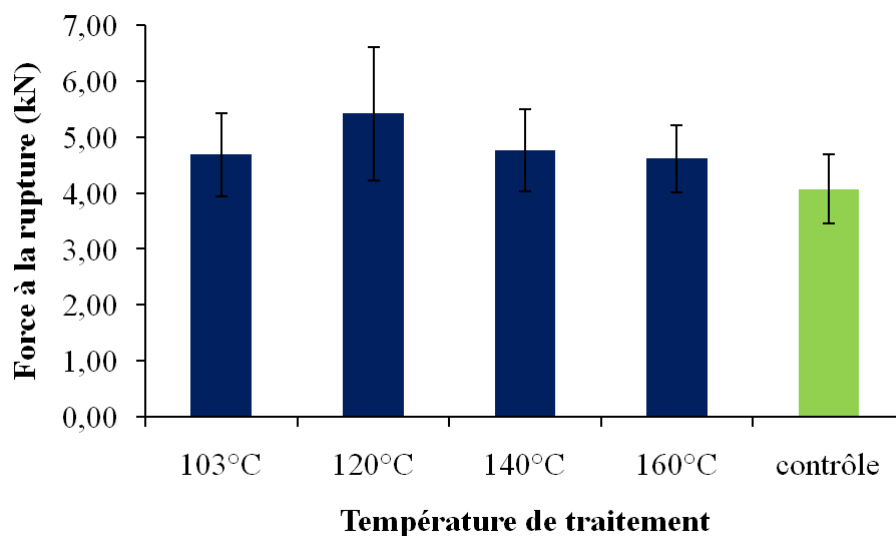


FIGURE 5.24 – Force à la rupture en flexion pour les éprouvettes traitées par la formulation GSA à différentes températures

la résistance mécanique du bois modifié.

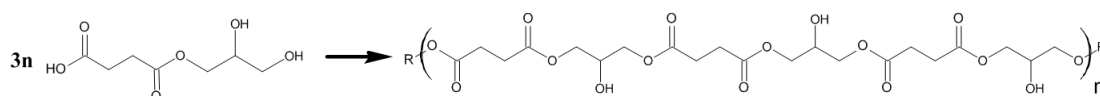


FIGURE 5.25 – formation de chaîne linéaire à partir de l'adduit de la formulation GSA

Pour la formulation GCA, l'acide citrique, de fonctionnalité 3 aura tendance à former des polymères très réticulés, sans présenter des chaînes de longueur importante et produisant ainsi un polymère moins résistant et ne permettant de renforcer le bois traité autant que les autres traitements.

Des polymères formant de plus longues chaînes sont en effet connus pour apporter de meilleures performances mécaniques dans le cas de leur utilisation en matrice de composites [Perrot, 2006]).

Une autres hypothèse peut être formulée quant à l'influence de la polymérisation sur la limitation de la dégradation mécanique du matériau : plus la polymérisation est avancée, plus la quantité d'acide ayant réagi est grande. Ainsi, la réaction d'estérification favorise une baisse de l'acidité du milieu, ce qui engendre une diminution de la catalyse de la dégradation thermique du bois. Cependant, la

molécule la plus réactive, l'acide citrique, engendre le matériau le moins résistant en présence de glycérol (traitement GCA, comparé aux traitements GTA et GSA). Ce phénomène s'il joue un rôle, reste donc tout à fait mineur par rapport à la polymérisation.

La résistance en flexion obtenue par le biais des différents traitements nous permet donc de formuler plusieurs conclusions :

- Lors du traitement, le bois est soumis à un traitement thermique entraînant une perte de résistance mécanique.
- L'acidité du traitement favorise cette dégradation.
- La formation de polymères *in situ* compense la dégradation thermique.
- La structure des réactifs employés, et donc des polymères formés change la résistance du matériau.

5.6 Caractérisations chimiques par spectroscopies

5.6.1 ATR-MIR

Les traitements GCA, GSA et GTA réalisés à différentes températures sur une durée de 72h ont été étudiés ici. Dans les mêmes conditions, les traitements CA et TA ont également été étudiés à titre de comparaison, ainsi que CA et TA sans chauffage.

Identification des bandes caractéristiques

Les spectres obtenus sont présentés dans les figures 5.26, 5.27 et 5.28.

L'identification des bandes infrarouges du hêtre sont largement décrites dans la littérature [Pandey and Pitman, 2003][Liu et al., 2017][Tjeerdsma and Militz, 2005]. L'attribution des bandes du bois est donnée dans le tableau 5.6.

On peut trouver, dans la littérature, des travaux sur la synthèse de polymères que nous avons formés dans le bois, que ce soit pour les formulations GCA [Franklin and Guhanathan, 2015a], [Halpern et al., 2014], GTA [De Giglio et al., 2015], et GSA [Agach et al., 2012]. Les spectres obtenus en FT-IR dans ces travaux nous permettent d'identifier les bandes caractéristiques induites par les traitements dans le hêtre modifié.

Pour le traitement GCA, les bandes principalement induites par le traitement à 1726 cm^{-1} et 1164 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement de liaisons C=O et C-O d'ester respectivement. Un épaulement à 1275 cm^{-1} est également observé, attribué lui à l'étirement des liaisons C-O d'ester. Des bandes similaires apparaissent avec le traitement CA après chauffage des éprouvettes, signalant la présence de liaisons ester formées. En revanche dans le cas où l'imprégnation par la formulation CA

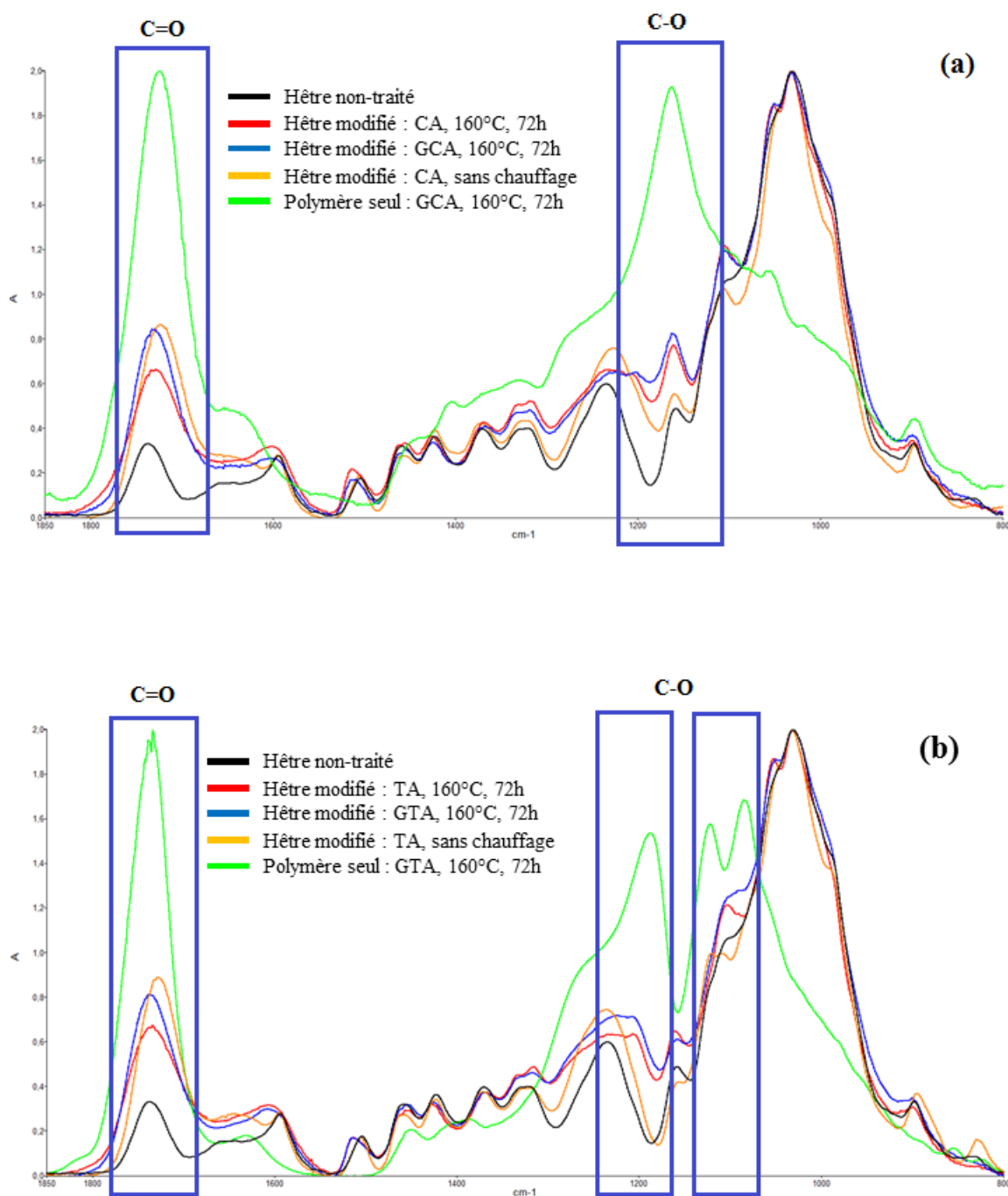


FIGURE 5.26 – Comparaison des spectres infrarouges du hêtre non-traité, du hêtre traité avec l'acide seul, du hêtre traité avec l'acide et le glycérol, et du polymère d'acide et de glycérol hors du bois pour les formulations a) GCA, b) GTA.

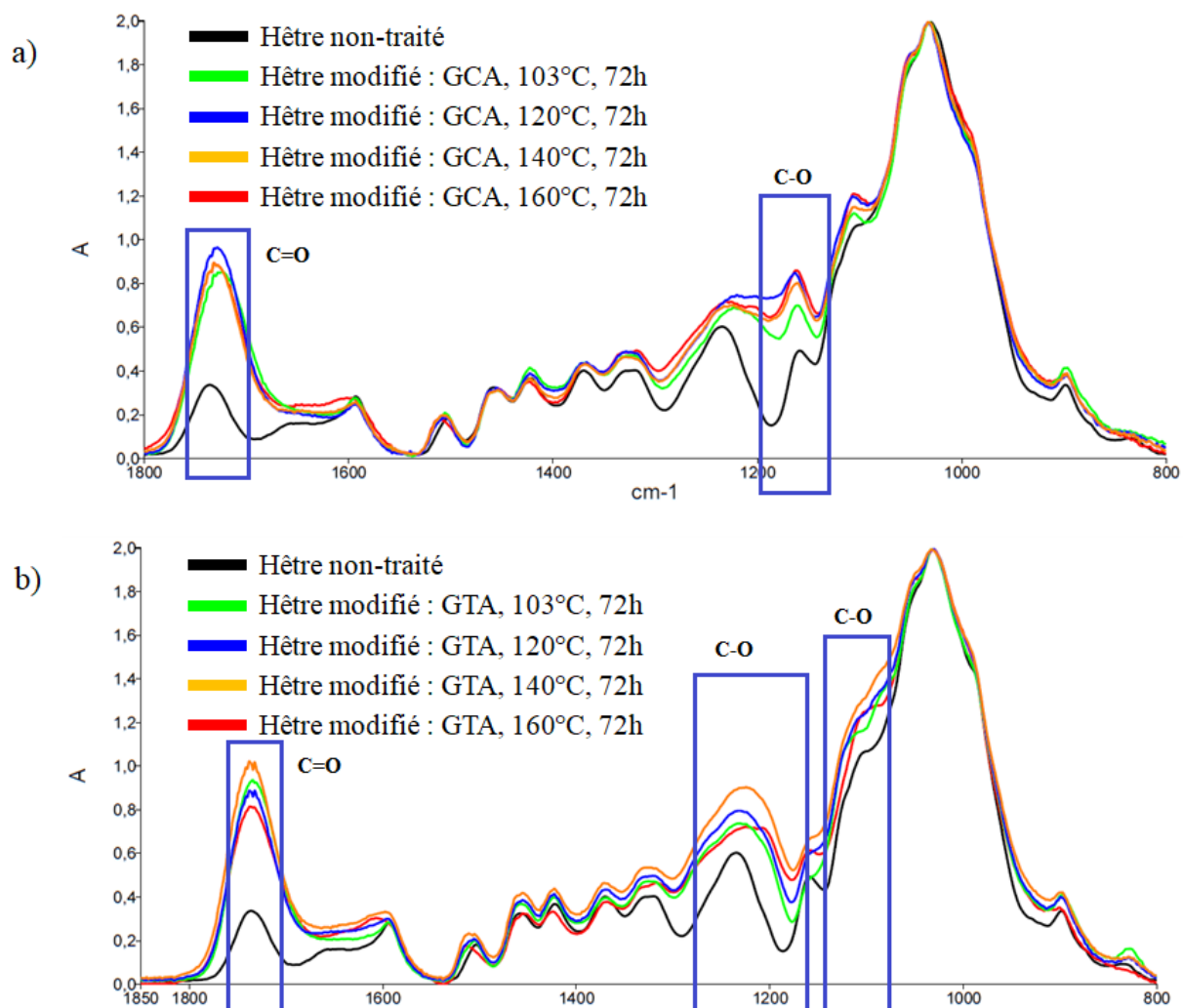


FIGURE 5.27 – Comparaison des spectres infrarouges du hêtre non-traité, et traité avec les formulations a) GCA, b) GTA, traité à différentes températures

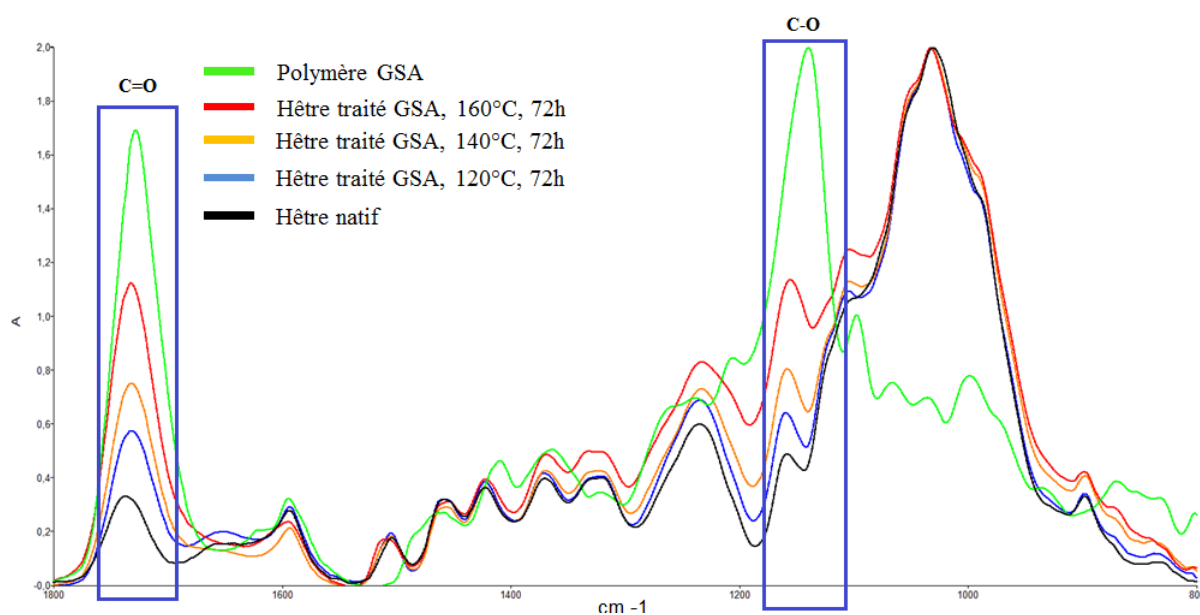


FIGURE 5.28 – Bandes infrarouges de hêtre traité avec la formulation GSA pendant 72h, à différentes températures, et comparaison avec le hêtre non traité et le polymère GSA seul

Tableau 5.6 – Identification des bandes d'absorption caractéristiques du hêtre

Longueur d'onde (cm^{-1})	Attribution
1737	C=O des Xylanes (hémicelluloses)
1660	Eau absorbée et C-O conjuguées
1595 et 1503	Vibration du squelette aromatique de la lignine
1456 et 1423	Déformation des C-H de la lignine et des carbohydrates
1371	Déformation des C-H de la cellulose et des hémicelluloses
1325	Vibration des C-H de la cellulose
1234	Vibration du cycle des unités syringyl (lignine)
1158	Étirement des liaisons C-O-C de la cellulose
1030	Étirement des liaisons C-OH des hémicelluloses
897	Déformation des liaisons C-H de la cellulose

n'est pas suivie d'étape de cuisson, les bandes caractéristiques sont observées à 1720 cm^{-1} et 1224 cm^{-1} et sont attribuées à la présence d'acides carboxyliques.

Les nombres d'ondes sont donc inférieurs dans le cas où le traitement ne contient pas d'étape de chauffage, et les bandes observées permettent de faire la distinction entre les liaisons C=O et C-O d'acides carboxyliques et d'esters.

Pour le traitement GTA, des observations similaires peuvent être formulées, avec des bandes caractéristiques à 1735 cm^{-1} (étirement de liaisons C=O d'ester), 1188 et 1122 cm^{-1} (étirement de liaisons C-O d'ester). Le bois imprégné par la solution TA suivi de chauffage montre des bandes similaires (attribuées également à des esters). Sans étape de chauffage, les bandes présentes à 1726 et 1238 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement de liaisons C=O et C-O d'acides carboxyliques.

Dans le cas des traitements comprenant de l'acide citrique et de l'acide tartrique, des bandes esters sont donc bien formées, que ce soit en présence de glycérol ou non.

Le traitement GSA présente deux bandes caractéristiques principales à 1729 cm^{-1} et 1140 cm^{-1} , elles aussi attribuées à l'étirement de liaisons C=O et C-O d'esters. En revanche, il n'a pas été possible d'imprégner le bois avec l'anhydride succinique seul, du fait de sa faible solubilité, comme cela a déjà été mentionné. Les mêmes comparaisons que pour les deux autres traitements ne sont donc pas possibles.

Analyse des résultats

La comparaison entre les traitements GCA et CA conduits à 160°C , la résine seule polymérisée à 160°C , le hêtre natif et le bois imprégné par la formulation CA sans chauffage est donnée sur la figure 5.26 a) et la même comparaison pour les formulations à base d'acide tartrique est donnée sur la figure 5.26 b).

On observe dans les deux cas que les traitements GCA ou GTA, et CA ou TA présentent de fortes bandes ester pour les traitements comprenant une étape de chauffage. En revanche, ces bandes ne sont pas observées pour les traitements CA et TA n'ayant pas compris d'étape de chauffage, et donc n'ayant pas permis d'estérification. Ce résultat confirme la possibilité pour les acides de se greffer au bois par la formation de liaisons ester avec les groupements hydroxyles du bois, les traitements CA et TA ne pouvant engendrer de polymérisation en l'absence de glycérol.

On observe également que les bandes ester pour les traitements GCA et GTA sont d'intensité supérieure à celles des traitements CA et TA respectivement. L'augmentation de l'intensité de ces bandes pour les bois traités avec des solutions contenant du glycérol par rapport aux solutions n'en contenant pas est alors attribuée à la formation de liaisons ester par polymérisation entre l'acide carboxylique employé le glycérol. La présence de ce polyol est, en effet, la seule différence

entre les traitements GCA et CA d'une part, et GTA et TA d'autre part.

Ces mesures permettent donc de confirmer à la fois le greffage sur le bois dans le cas où seul un acide est imprégné, ainsi que la polymérisation dans l'autre cas. Toutefois, la compétition entre les groupes OH présents dans le bois et ceux du glycérol ne permettent pas d'affirmer avec certitude que dans le cas des traitements GCA et GTA, les polymères formés sont également greffés sur le bois, ni, le cas échéant, dans quelles proportions. En effet, le glycérol possédant deux OH primaires, plus réactifs que les OH secondaires du bois, il se peut que dans le cas des traitements permettant la polymérisation, la réaction se fasse très majoritairement avec le glycérol et que le greffage soit alors mineur, ou même totalement absent.

L'intensité des bandes ester pour les traitements GCA et GTA varie également avec la température de traitement (figure 5.27). On observe notamment que pour le traitement GTA, l'intensité des bandes ester est la plus forte pour le traitement réalisé à 140°C, ce qui semble indiquer une meilleure polymérisation à cette température.

Pour le traitement GSA (figure 5.28), l'intensité des bandes ester est d'autant plus importante que la température de traitement est élevée, ce qui est très notable à 160°C, semblant montrer une polymérisation d'autant meilleure que la température de traitement est élevée. Toutefois, là encore, on ne peut distinguer les liaisons ester formées avec la co-polymérisation de glycérol et d'anhydride succinique, et le greffage de l'adduit sur le bois.

5.6.2 RMN solide du ^{13}C

Traitements étudiés

Les caractérisations par spectroscopie RMN solide du ^{13}C ont été réalisées sur des éprouvettes de hêtre traitées par la formulation GSA, ainsi que sur des bois traités avec cette même solution diluée deux fois.

Différentes conditions de cuisson ont de plus été étudiées. Elles sont présentées dans le tableau 5.7.

Résultats et analyse

Les pics présents sur les spectres (figures 5.29, 5.30, 5.31 et 5.32) sont attribués dans le tableau 5.8, d'après [Gilardi et al., 1995], et [Agach et al., 2012], qu'il s'agisse de pics correspondant à la structure du bois ou à celle des composés imprégnés dans le bois, et mentionnés dans le tableau 5.8 comme polymère.

La première des remarques à formuler est que les spectres présentent une résolution relativement médiocre. En effet, l'analyse du bois, composé de nombreux

Tableau 5.7 – Variantes ayant fait l'objet d'une analyse RMN

Solution d'im-prégnation	Durée de traite-ment	Température de traitement	Nom de la va-riante analysée
Néant	Néant	Néant	Hêtre natif
GSA	24 heures	160°C	24 GSA 160
GSA	6 heures	120°C	6 GSA 120
GSA2	24 heures	160°C	24 GSA2 160

Tableau 5.8 – Identification des pics obtenus en spectroscopie RMN solide du ^{13}C

Déplacement (ppm)	Attribution (en rouge, le carbone correspondant)
21	Bois : groupements acétate des hémicelluloses
29	Polymère : OOC-CH ₂ -CH ₂ -COO
56	Bois : groupements aryles de la lignine
62-65	Polymère : CH ₂ -CHOH-CH ₂
73	Polymère : CH ₂ -CHOR
75	Bois : carbone C-2, C-3 et C-5 de la cellulose et des hémicelluloses
84	Bois : carbone C-4 de la cellulose amorphe
89	Bois : carbone C-4 de la cellulose cristalline
105	Bois : carbone C-1 de la cellulose
154	Bois : carbones C-5 aromatiques de la lignine
172-174	Bois : groupes carbonyles des hémicelluloses, Poly-mère : CH ₂ -COOR (ester) ou CH ₂ -COOH (acide)
176	CH ₂ -COOH (acide)

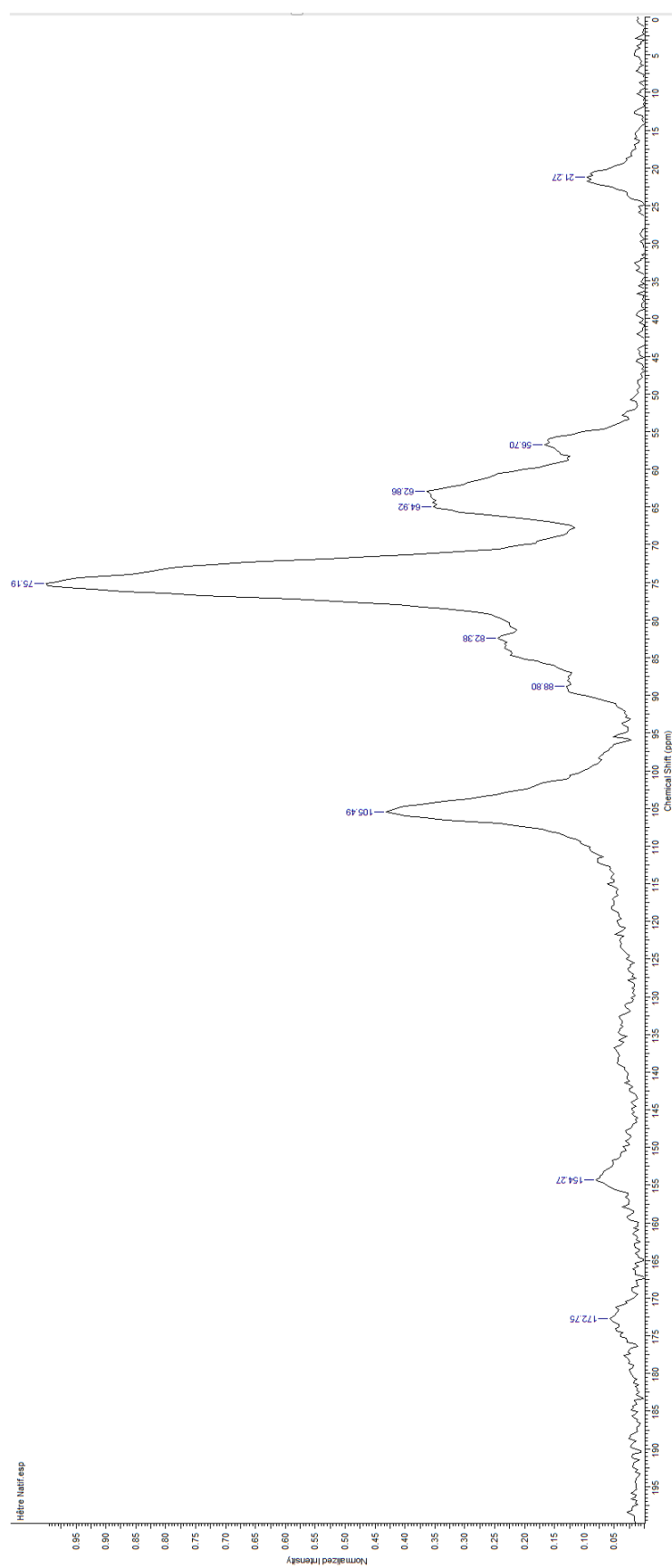


FIGURE 5.29 – Spectre RMN du hêtre natif

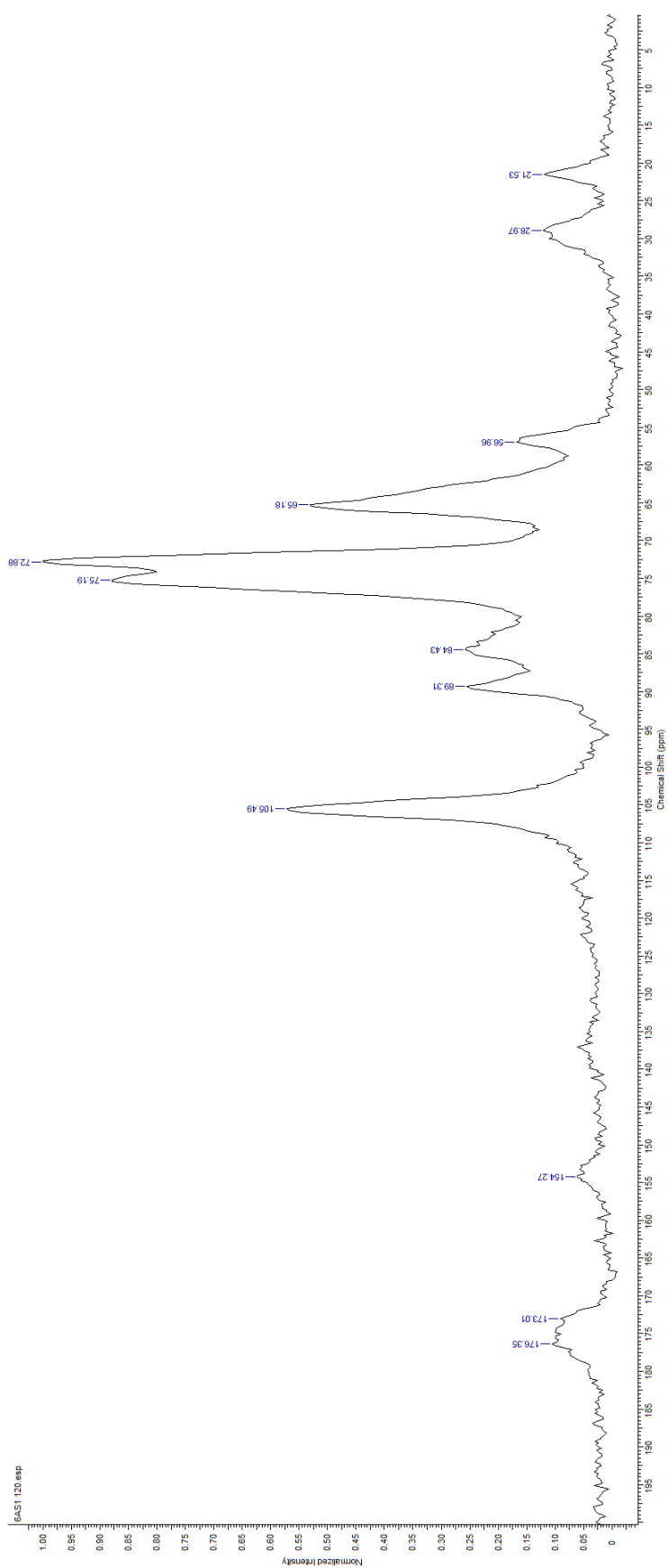


FIGURE 5.30 – Spectre RMN du hêtre traité avec la formulation GSA chauffé pendant 6 heures à 120°C

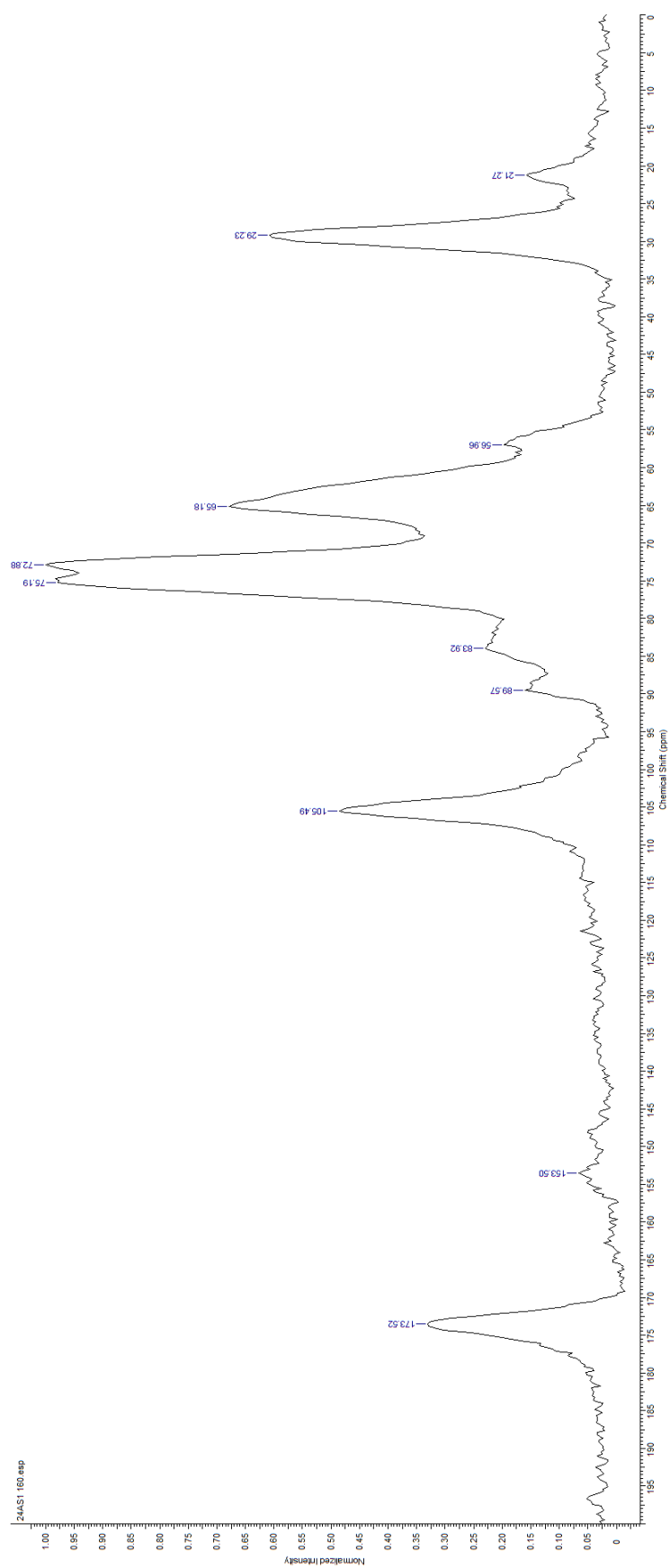


FIGURE 5.31 – Spectre RMN du hêtre traité avec la formulation GSA chauffé pendant 24 heures à 160°C

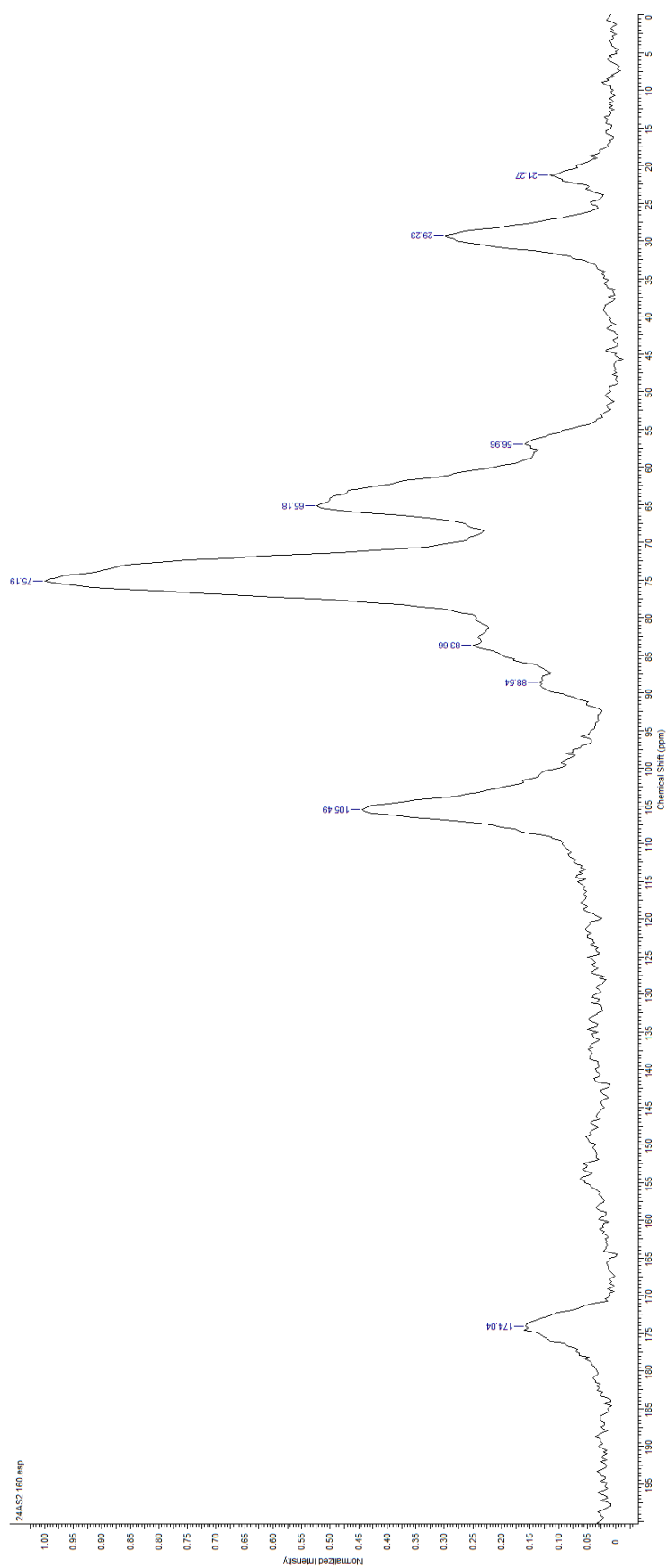


FIGURE 5.32 – Spectre RMN du hêtre traité avec la formulation GSA2 chauffé pendant 24 heures à 160°C

composés très divers, en présence ou non, d'autres composés chimiques (ceux imprégnés dans le bois), fait que les échantillons sont très loin d'être chimiquement purs et homogènes, ce qui produit la faible résolution constatée.

Cependant, plusieurs observations peuvent être faites, en premier lieu desquelles, l'apparition de pics, absents du spectre du bois natif, sur les spectres correspondant aux éprouvettes traitées. Ainsi les pics de déplacement 29 ppm et 73 ppm sont absents du bois, et les pics à 172 ppm et sont présents, mais à une très faible intensité pour le bois natif. Au contraire, pour les bois traités, ces pics montrent une forte intensité.

L'attribution du pic compris entre 172 et 174 ppm est délicate dans le sens où il peut être attribué à la fois à un carbone d'ester ou d'acide carboxylique. Néanmoins, la comparaison des spectres des traitements 6 GSA 120 et 24 GSA 160 tend à nous montrer qu'il s'agit là d'un pic correspondant à la formation d'esters.

En effet pour le traitement 6 GSA 120, c'est-à-dire correspondant aux temps et à la température de traitement la plus faible, et donc réalisé dans les conditions les moins favorables à l'estérification, on observe dans cette zone du spectre un massif large allant de 176 à 172 ppm, et de faible intensité. Pour le traitement 24 GSA 160, présentant la plus longue durée de chauffage combinée à la plus haute température de traitement, étant donc dans les conditions les plus favorables à l'estérification, on observe un pic beaucoup plus fin à 173 ppm.

La raison pour laquelle le massif est plus large et moins intense pour le traitement 6 GSA 120 est donc vraisemblablement lié au fait que l'ensemble de l'adduit n'a pas réagi en formant des liaisons ester, soit avec les groupements hydroxyles du bois, soit en polymérisant. On se trouve alors, dans ce cas, en présence de fonctions acides carboxyliques (176 ppm) et de fonctions ester (172 ppm). En revanche pour le traitement 24 GSA 160, la formation de fonction ester est bien plus importante.

Notons que les deux traitements ayant été faits avec la même solution, en présence d'espèces chimiques similaires, l'intensité des pics devrait être similaire. L'intensité du pic à 173 ppm étant largement plus forte pour le traitement le plus intense que pour le traitement le plus modéré, cela tend à confirmer les hypothèses formulées précédemment quant à la présence à la fois d'acides et d'esters dans le bois traité selon le procédé 6 GSA 120.

Cette tendance est encore plus marquée pour le pic à 29 ppm attribué au carbone 3 ($C\alpha$ de la fonction ester) de la figure 5.6.2. Dans le cas d'une polymérisation, les carbones 2 se trouvent dans le même environnement chimique, ce qui explique alors la nette augmentation de ce pic. La même observation peut être faite concernant le pic à 65 ppm attribué au carbone 5 de l'adduit comme le montre la figure 5.6.2. Dans le cas d'une formation de polymère par liaison ester, le carbone 7 se trouve également dans la même configuration que le carbone 5, ce qui induit une

plus grande intensité du pic.

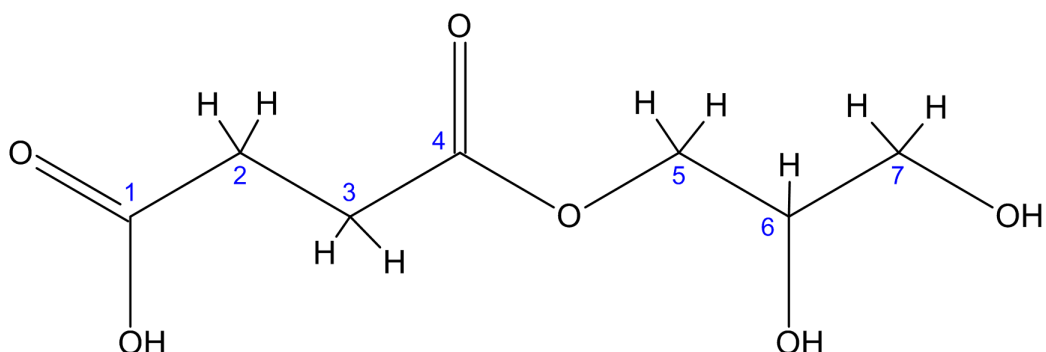


FIGURE 5.33 – Numérotation des carbones de l'adduit formé entre l'anhydride succinique et le glycérol

On peut donc conclure à la formation de polymère *in situ*, bien que des liaisons ester puissent également se former en réaction avec les groupements OH du bois.

On note également que, dans les mêmes conditions de traitement, mais avec une différence de concentration de la solution d'imprégnation (dilution par deux), entre les procédés 24 GSA 160 et 24 GSA2 160, l'intensité des pics à 173, 65 et 29 ppm, est différente : l'imprégnation d'une quantité deux fois moindre de réactif pour le traitement GSA2 par rapport au traitement GSA implique une moins grande quantité de liaisons ester formées, et donc une intensité des pics correspondants moins importante.

Enfin, l'intensité relative plus élevée des pics à 105 ppm, 89 ppm, 84 ppm, et 75 ppm dans le traitement 6 GSA 120 par rapports aux traitements réalisés à 160° semble confirmer la dégradation thermique du bois se produisant à haute température, ces pics étant respectivement attribués au carbone C-1 de la cellulose, aux carbones C-4 de la cellulose cristalline et amorphe et aux carbones C-2, C-3 et C-5 de la cellulose et des hémicelluloses.

5.7 Microscopie Electronique à Balayage

Une photographie de la paroi cellulaire du bois après imprégnation par la solution GSA, suivie d'un chauffage à 160°C est représentée sur la figure 5.34.

On observe clairement une couche que l'on peut qualifier de granuleuse et attribuée à un dépôt de polymère sur ladite paroi. La même observation peut être réalisée pour un traitement réalisé à 140°C (figure 5.35), ou encore, au niveau des perforations scalariformes, pour un traitement réalisé à 103°C (figure 5.36).

Cette constatation n'est pas vraie sur toute l'étendue des échantillons, puisque sur certaines parois le polymère est totalement absent (figure 5.37).

Cependant, les bois modifiés restent singuliers en observation MEB par rapport au bois natif (Figure 5.38), et peuvent donc en être distingués clairement.

De plus, il faut également noter qu'en dehors du léger dépôt parfois observé sur les parois cellulaires, les vides présents dans le bois ne sont pas obstrués. Nous pouvons en déduire que le polymère, s'il est présent, l'est alors majoritairement à l'intérieur des parois cellulaires du bois.

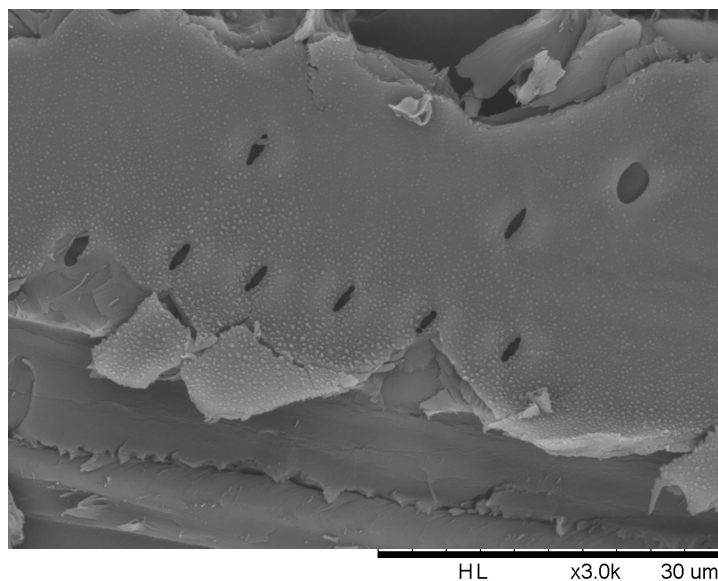


FIGURE 5.34 – Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 160°C. Un dépôt de polymère est apparent autour des ponctuations

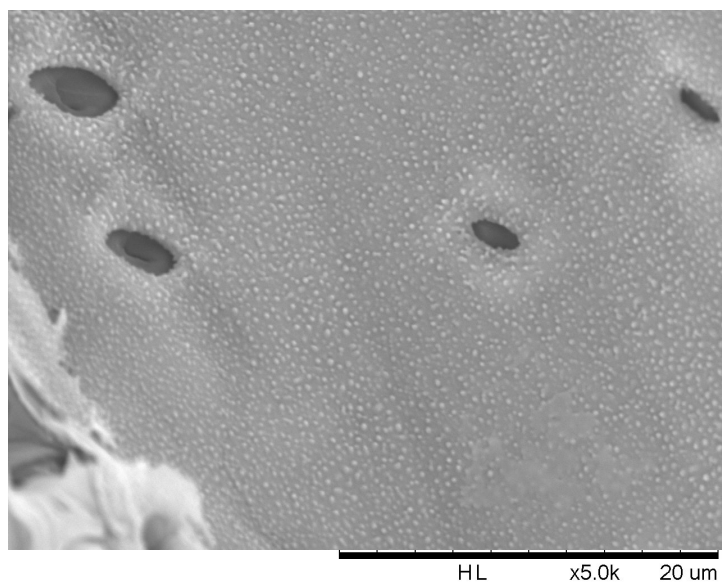


FIGURE 5.35 – Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 140°C. Un dépôt de polymère est apparent autour des ponctuations.

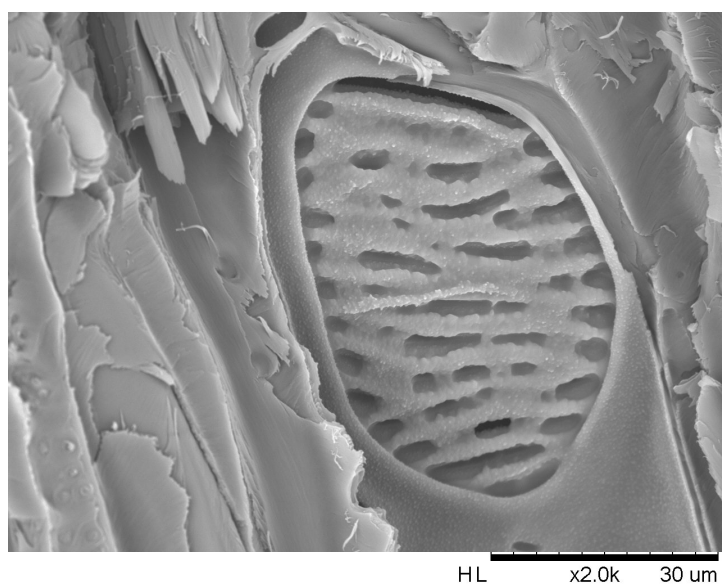


FIGURE 5.36 – Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 103°C. Un dépôt de polymère est apparent au niveau d'une ponctuation scalariforme.

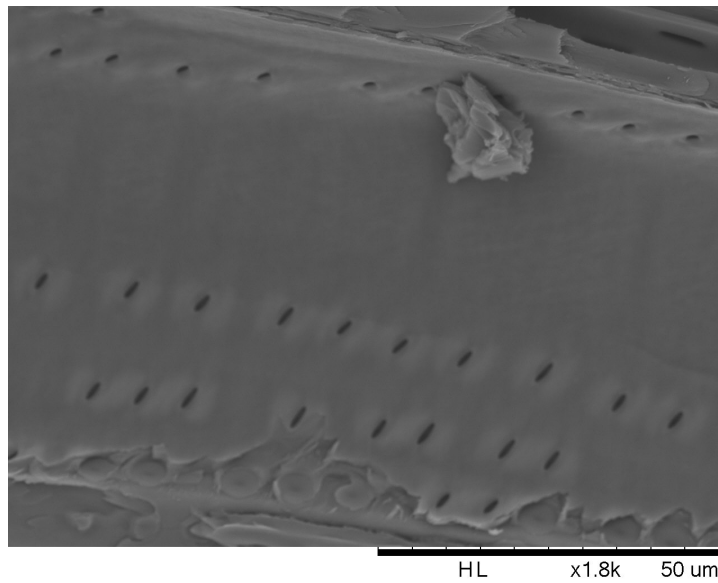


FIGURE 5.37 – Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 160°C, et ne présentant pas de dépôt de polymère apparent

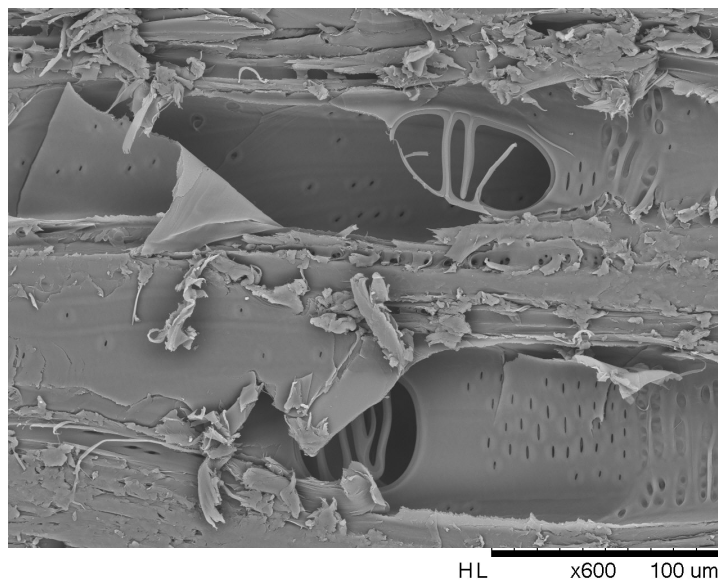


FIGURE 5.38 – Photographie MEB d'un échantillon de hêtre natif

5.8 Conclusions sur les propriétés et les caractérisations des traitements

5.8.1 Dégradation thermique induite par les traitements

De nombreuses observations montrent qu'une dégradation thermique est induite par les traitements développés dans cette thèse, et particulièrement ceux conduits à des températures importantes. Cette constatation n'est pas surprenante, et comme cela a déjà été mentionné, les conditions de traitement employées peuvent être très favorables à la dégradation thermique du bois : température élevée (160°C), durée de traitement parfois importante (72 h), ou encore présence d'acide en solution.

Ainsi, les gains de masse et la résistance mécanique sont d'autant plus faibles, la stabilité dimensionnelle et la résistance à l'attaque fongique sont d'autant plus fortes, que la température de traitement est haute.

Dans le cadre du traitement thermique simple, des constatations identiques peuvent être formulées : plus le chauffage est intense et long, plus la perte de masse engendrée par le traitement est importante. La dégradation des macromolécules du bois permet d'expliquer en partie les propriétés évoquées précédemment.

5.8.2 Greffage sur les groupes hydroxyles du bois

Le greffage sur le bois par formation de liaisons ester est l'explication la plus probable à certains des résultats observés. Ce phénomène peut se produire à la fois avec les monomères imprégnés (figure 5.39), ou encore avec les polymères/oligomères et le bois (figure 5.40).

Le lessivage du bois traité par des acides seuls (CA et TA) montre l'influence de la température sur le lessivage : plus celle-ci est élevée, plus le taux de greffage est élevé, ce qui confirme la fixation des produits par ce mécanisme. De plus ces résultats présentent les mêmes tendances que la résistance à la biodégradation, ce qui pourrait confirmer l'influence de la fixation sur l'inhibition de l'attaque de champignons.

En outre, les essais de stabilité dimensionnelle, montrent des différences entre les formulations employées. Les acidités des traitements CA et TA sont proches, et c'est alors la réactivité des acides vis-à-vis du greffage sur le bois qui permet d'expliquer les tendances observées : la dégradation thermique du matériau n'étant pas plus favorisée dans un cas que dans l'autre.

5.8. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIÉTÉS ET LES CARACTÉRISATIONS DES TRAITEMENTS

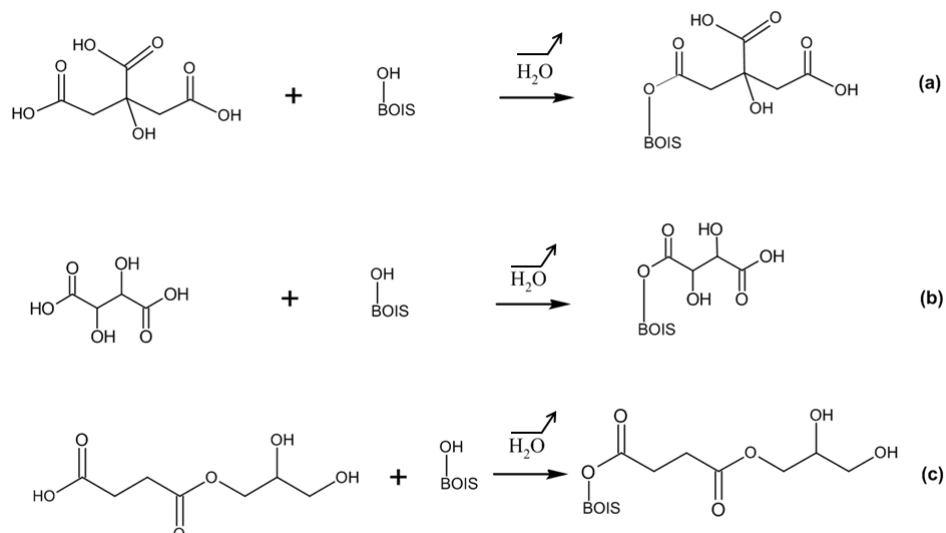


FIGURE 5.39 – Réactions d'estérification pouvant se produire entre les fonctions acides des produits imprégnés et les groupements hydroxyles du bois et permettant le greffage desdits produits par liaisons covalentes : (a) GCA, (b) GTA (c) GSA

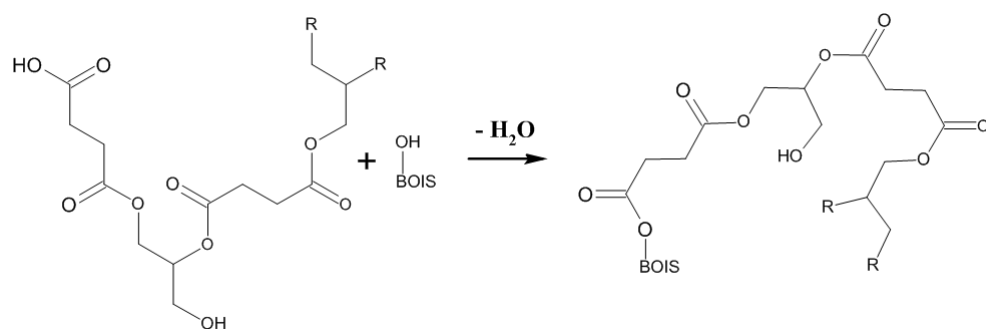


FIGURE 5.40 – Réactions d'estérification pouvant se produire entre les fonctions acides des produits des polymères ou oligomères formés *in situ* et les groupements hydroxyles du bois dans le cas du traitement GSA

5.8.3 Polymérisation *in situ*

Comme cela a déjà été mentionné, les essais de flexion montrent que dans le cas où la polymérisation est possible, la résistance du matériau est largement augmentée par rapport aux traitements ne le permettant pas. Ces observations sont en adéquation avec les observations faites avec les techniques de spectroscopie (Infrarouge et RMN).

Dans le cas du traitement GTA, la meilleure résistance mécanique est obtenue avec le traitement à 140°C. Ce traitement est également celui qui permet d'obtenir la plus forte intensité de bande ester en infrarouge, et les deux résultats vont alors dans le même sens : la formation de plus grandes chaînes de polymère permet une plus grande résistance mécanique.

Une dégradation thermique du matériau se produisant en même temps, que la polymérisation, et les deux phénomènes étant également favorisés par une température de traitement élevée, il n'est pas étonnant de retrouver les mêmes observations pour le traitement GSA : l'augmentation du degré de polymérisation ne fait alors que compenser la dégradation thermique du bois.

L'emploi d'acide ou d'anhydride, de fonctionnalité 2, dans la polymérisation avec le glycérol ne permet pas de former de ramification à partir de l'acide ou de l'anhydride. Les alcools secondaires, moins réactifs que les primaires, du glycérol sont alors les seuls groupes permettant la réticulation. Les réactions d'estérifications formeront alors préférentiellement des chaînes en réagissant avec les alcools primaires du glycérol, puis pourront former des liaisons entre ces chaînes par le biais de l'alcools secondaires.

Inversement, des structures très réticulées comme cela est attendu avec le traitement GCA, ne permettent qu'un moindre renforcement du matériau : dans le cas de la polymérisation entre le glycérol et l'acide citrique, les deux molécules possédant une fonctionnalité 3, la structure formée ne présentera pas de longues chaînes, mais une structure amorphe très ramifiée.

5.8.4 Difficultés quant à la caractérisation des phénomènes

La caractérisation précise des phénomènes observés demeure délicate. En effet, la réalisation de traitements *in situ* ne permet pas d'analyser les produits formés directement. De plus, pour les techniques spectroscopiques, la résolution des spectres ne peut alors être optimale : dans le cas de la RMN, l'obtention de massifs larges au lieu de pics sans recouvrement oblige à formuler des hypothèses afin de permettre l'analyse des résultats. De même, en infrarouge, le spectre du bois peut masquer en partie les bandes d'absorption induites par le traitement.

Le travail sur les résines seules ne permet pas non plus d'obtenir des conclusions quant aux polymères formés dans les bois : les réactions *in situ* ne sont pas

5.8. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIÉTÉS ET LES CARACTÉRISATIONS DES TRAITEMENTS

conduites dans les mêmes conditions qu'en dehors du bois, et rien ne permet de dire que les produits obtenus seront similaires. En outre, les résines formées sont des résines thermodurcissables qu'il n'a pas été possible de solubiliser, interdisant l'emploi de techniques telles que la GPC, ou le MALDI-TOF qui auraient pu nous renseigner sur la taille des polymères/oligomères formés.

La mise en lumière du greffage sur les parois cellulaires du bois dans le cas des traitements induisant une polymérisation est particulièrement délicate dans le cas de la formation de polyesters. Il nous a été impossible au sein d'un même échantillon de distinguer les liaisons ester intra-polymère et entre le polymère et le bois.

Seule la multiplication des caractérisations et la comparaison nous permet donc ici de formuler des hypothèses quant aux mécanismes impliqués par la réalisation des traitements.

5.8.5 Vers des traitements ciblés ?

Nous avons vu que les trois traitements principalement étudiés (GCA, GSA et GTA) ont des comportements très différents par rapport aux caractérisations menées : résistance à la biodégradation, stabilité dimensionnelle, propriétés mécaniques. Devant la difficulté d'obtenir des traitements parfaitement polyvalents, il faut alors se poser la question d'une spécialisation de ces traitements pour des applications données.

En effet, des traitements conduits à de hautes températures vont engendrer davantage de perte de résistance mécanique, sous l'effet de la dégradation thermique du matériau, que des traitements conduits à des températures plus basses. Leur stabilité dimensionnelle et leur résistance aux organismes biologiques seront favorisées par des températures de traitement plus sévères. Il y a alors une opposition entre les conditions de traitement permettant d'obtenir soit une bonne résistance mécanique, soit l'amélioration des autres propriétés.

En imaginant par exemple des applications structurelles en intérieur, c'est-à-dire pour des bois n'étant pas soumis à des variations d'humidité importantes, et par conséquent ne nécessitant pas de protection particulière contre l'attaque de champignons, et restant dimensionnellement stables, un traitement permettant un renforcement mécanique peut se trouver particulièrement intéressant, notamment pour le renforcement de certains assemblages. Le traitement GTA trouverait ici une application intéressante, bien que ses propriétés de durabilité, ou de résistance au lessivage soient médiocres.

De même, pour une utilisation en bardage extérieur, et n'ayant pas de rôle structurel, on s'attachera à augmenter la durabilité et la stabilité du bois, sans rechercher une résistance mécanique particulière. Les propriétés obtenues avec le traitement GSA sont prometteuses pour ce type d'applications.

5.8.6 Pistes d'améliorations des traitements

Une des pistes d'améliorations, qui n'a pas été testée ici, est l'emploi de catalyseur dans les solutions d'imprégnation. L'emploi d'acides forts permet de catalyser l'estérification, ce qui pourrait conduire à obtenir des performances de résistance au lessivage, de stabilité dimensionnelle, ou encore de résistance biologique similaires à celles obtenues ici, mais dans des durées de traitement réduites. Dans l'optique d'une industrialisation, les durées de 72 h souvent pratiquées ici sont en effet tout à fait inenvisageables.

Des variations de formulations peuvent également être étudiées, avec une augmentation du taux de glycérol pour ramener dans des proportions stœchiométriques les rapports entre les groupes OH et COOH, et ainsi favoriser les traitements dans une optique de renforcement mécanique. La réduction des durées de traitement est également bénéfique de ce point de vue.

Enfin, au niveau des modes de cuisson, l'utilisation de micro-ondes peut s'avérer prometteuse, en chauffant directement au cœur du bois, et en limitant ainsi les gradients pouvant provoquer des défauts au moment de la cuisson.

Troisième partie

Analyse de la viabilité des traitements, impacts environnementaux et économiques

Chapitre 6

Impact environnemental - Analyse de cycle de vie

L'étude de l'impact environnemental des traitements a été réalisée dans le cadre d'un projet de fin d'études au sein de l'ENSTIB (École Nationale Supérieure des Sciences et Technologies de l'Industrie du Bois), en collaboration avec Clément Debeaud et Pierre-Félix Verdié [Debeaud and Verdié, 2016]. Les traitements étudiés sont ceux pouvant, au moment de la conduite de cette étude, faire l'objet d'un développement commercial, c'est-à-dire les traitements GSA et GCA. Le critère durabilité étant primordial, et le traitement GTA ne présentant pas de propriétés satisfaisantes à cet égard, il n'a pas été inclus pour cette étude. Ces traitements seront comparés à un biocide et aux traitements d'acétylation et de furfurylation.

6.1 Méthodes

L'ensemble de l'étude a été conduite à partir du logiciel SimaPro, intégrant des bases de données concernant les différentes ressources utilisées (impact de la production d'énergie en fonction des différents lieux, impact de la fabrication des réactifs, etc...). Certains produits étant toutefois absents de la base, il a parfois fallu créer de nouvelles fiches produits, prenant en compte du mieux possible, leurs impacts environnementaux liées aux procédés de synthèse, à l'origine de la ressource, etc...

6.1.1 Unité fonctionnelle

L'unité fonctionnelle est la grandeur qui va permettre de comparer l'efficacité des traitements. En effet, les traitements doivent être comparés par rapport à leur capacité à accomplir une fonction. L'unité fonctionnelle choisie ici est : "**protéger**

1m³ de bois pendant 10 ans".

6.1.2 Traitements comparés

Les traitements étudiés vont avoir un impact environnemental qui dépendra de différents facteurs : approvisionnement en bois (mode de sylviculture, transports engendrés), produits imprégnés (énergie consommée durant la synthèse, impact des produits sur la santé, lieu de production...), lieu de production (transport pour livrer le bois là où il sera vendu ou utilisé), et également du procédé de traitement (consommation d'énergie pour le chauffage, rejets atmosphérique, déchets produits...).

L'ensemble des traitements considérés nécessitant une imprégnation des solutions par un procédé de vide-pression, cette étape est considérée comme identique pour tous les traitements et donc négligée pour l'étude, n'induisant pas de différence dans les procédés.

Les traitements pris en compte pour l'ACV sont les suivants :

Traitements GCA et GSA Pour ces traitements, les solutions sont les mêmes que mentionnées précédemment. Les conditions de chauffage sont de 140°C pendant 24 heures. Cette température de traitement est faible au regard des résultats, notamment biologiques présentés en amont. L'ACV a en effet été réalisée avant l'obtention des données permettant d'ajuster au mieux les conditions de traitements, un choix arbitraire a dû être formulé pour l'étude.

L'anhydride succinique n'étant pas inventorié dans les bases de données, il a été décidé de le substituer par l'anhydride maléique, du fait de la similarité des molécules. Il n'est donc pas considéré comme bio-sourcé. Une différence avec le traitement réel est alors induite, mais il est trop difficile d'évaluer le cycle de production d'anhydride succinique à partir de biomasse, et cette solution nous a alors paru plus adéquate.

Le glycérol et l'acide citrique sont présents dans la base de données.

Le lieu de production pour la simulation est localisé dans les Vosges.

Traitement biocide Le traitement biocide ne comporte pas de phase de chauffage, et l'imprégnation n'étant pas considérée ici, seuls les transports, la fabrication du biocide et l'approvisionnement en bois est considéré. La composition a été déterminée à partir de celle du Korasit KS2, traitement hydrosoluble communément utilisé : 2-aminoéthanol, carbonate de cuivre basique et N,N-Didécylo-N-méthylpoly(oxyéthyl)-ammoniumpropionate.

Comme pour les traitements précédents on considère le site de production dans les Vosges.

Furfurylation La formulation considérée est composée en proportions massiques de 70% d'eau, 25% d'alcool furfurylique et 5% d'acide citrique. Le traitement est conduit à 103°C pendant 12h. L'alcool furfurylique n'étant pas présent dans la base de données, ni aucune molécule similaire, son cycle de production a été reconstruit et intégré à la simulation à partir de données bibliographiques.

On considère le site de production en Norvège.

Acétylation La formulation est composée à 100% d'anhydride acétique, et le bois imprégné est chauffé à 140°C pendant 24heures.

Un site de production aux Pays-Bas, est retenu.

6.1.3 Approvisionnement en bois

Pour tous les traitements, on considère un approvisionnement en bois dans des scieries locales. Ainsi, les bois proviennent d'un rayon de 200 km autour du lieu de production : pour les bois modifiés commercialisés, une ressource est présente proche des sites de production, et pour le cas de nos traitements et du traitement biocide, on désire également utiliser une ressource locale.

6.1.4 Énergie consommée

Les données sur les modes de production d'énergie sont présentes dans la base de données exploitée, et la quantité d'énergie est calculée pour permettre le chauffage du bois et des réactifs imprégnés aux températures et aux durées précisées précédemment.

6.1.5 Fin de vie des produits

L'ensemble des bois étudiés sont considérés pour leur fin de vie comme des bois non-traités, sauf dans le scénario 3 précisé après. En effet, les fabricants de bois modifiés considèrent leurs produits pouvant être traités comme tels, et nous nous plaçons également dans cette logique. Pour le traitement biocide, faire l'hypothèse, dans un premier temps, que le bois traité ne doit pas être considéré comme devant être traité comme un déchet ultime, puis qu'il doit être incinéré comme tel, dans un second temps, nous permet de voir l'impact de la fin de vie sur l'impact du bois modifié.

6.2 Scénarii envisagés

6.2.1 Scénario 1 - Utilisation d'acide citrique provenant de Chine

Le scénario 1 considère l'utilisation d'acide citrique importé de Chine, ce pays étant actuellement le premier producteur mondial. L'impact du transport du produit, ainsi que ses conditions de fabrication sont impactés par le lieu de production : les normes environnementales de production ne sont pas les mêmes, et les transports induisent des variations sur les impacts engendrés par le produit.

6.2.2 Scénario 2 - Utilisation d'acide citrique produit en Europe par voie enzymatique

Dans le second scénario, on considère l'acide citrique comme produit en Europe, par voie enzymatique. Ce scénario permet d'observer la part prise par la localisation de la production du réactif en comparaison du scénario 1.

6.2.3 Scénario 3 - Fin de vie biocide similaire aux bois traités au chrome

Ce scénario permet de prendre en compte la problématique de la gestion de la fin de vie des bois traités avec les produits biocides. La base de données utilisée permet, en effet, de prendre en compte la gestion de la fin de vie des bois ainsi traités. En comparaison avec le scénario précédent, ce scénario nous permet donc d'appréhender l'importance de la gestion de la fin de vie de bois traités de cette manière.

6.3 Résultats et discussion

Les résultats sont donnés pour chacune des simulations selon différents critères, dont les principaux auxquels nous nous intéresseront sont la participation au changement climatique (émissions de gaz à effet de serre (GES)), la toxicité pour l'homme comprenant la carcinogénicité et l'écotoxicité pour les eaux douces. Ces trois facteurs permettent de balayer un spectre assez large d'impacts environnementaux.

Pour chaque critère, les résultats sont exprimés pour chaque traitement comme le pourcentage d'impact par rapport au traitement le plus impactant.

Pour le scénario 1 (figure 6.3), l'acétylation est le traitement le plus impactant au regard du changement climatique, et donc émettant le plus de GES. Dans des

proportions similaires, le traitement GCA est également assez fortement impactant.

Le traitement biocide est largement moins impactant que les traitements de modification chimique de ce point de vue : la nécessité de chauffer le bois imprégné dans le cas de la modification chimique, ce qui n'est pas le cas pour le bois imprégné de biocides, permet d'expliquer ce phénomène.

En ce qui concerne la toxicité humaine, les traitements biocide, d'acétylation et GCA présentent un impact similaire. La toxicité intrinsèque des molécules employées n'est pas ici le seul facteur pris en compte, car les conditions de production des réactifs employés jouent un rôle primordial. Les autres traitements sont environ deux fois moins impactant de ce point de vue.

Enfin, le traitement biocide est très largement plus impactant en ce qui concerne la toxicité pour les organismes aquatiques, les traitements de modification chimique impactent environ trois fois moins l'environnement selon ce critère.

Dans le scénario 2, le seul traitement modifié est le traitement GCA, avec une production européenne de l'acide citrique. On observe une très nette diminution (de l'ordre de 50%) de l'impact du traitement GCA sur le changement climatique. Les modes de production d'énergie sont moins émettrices de GES en Europe qu'en Chine (forte utilisation du charbon), ce qui permet d'expliquer en partie ce résultat, ainsi que l'absence de nécessité de transporter l'acide citrique par bateau depuis la Chine.

De même, pour la toxicité pour l'homme et pour les organismes aquatiques, l'utilisation d'acide citrique produit en Europe permet de diviser par deux l'impact du traitement sur ces paramètres. L'intérêt d'une production locale des réactifs employés trouve alors tout son intérêt ici.

Enfin, le scénario 3, considérant la fin de vie du bois traité par un biocide comme celle des produits contenant du chrome, si les variations ne sont pas notables pour les émissions de GES, la toxicité humaine et environnementale est largement augmentée. L'impact des traitements de modification chimique deviennent au regard de ces paramètres et comparativement au traitement biocide, totalement bénins.

6.4 Conclusions sur l'analyse de cycle de vie

Les méthodes mises en œuvre pour les simulations ne permettent pas d'obtenir très précisément l'impact environnemental de chacun des traitements. De nombreuses hypothèses ont du être formulées, et parfois, les bases de données ne permettent pas de considérer convenablement tous les traitements.

Cependant, cette analyse a permis de mettre en lumière l'importance du produit imprégné quant à l'impact environnemental du traitement : de fortes différences sont engendrées entre les différentes techniques de modification chimique.

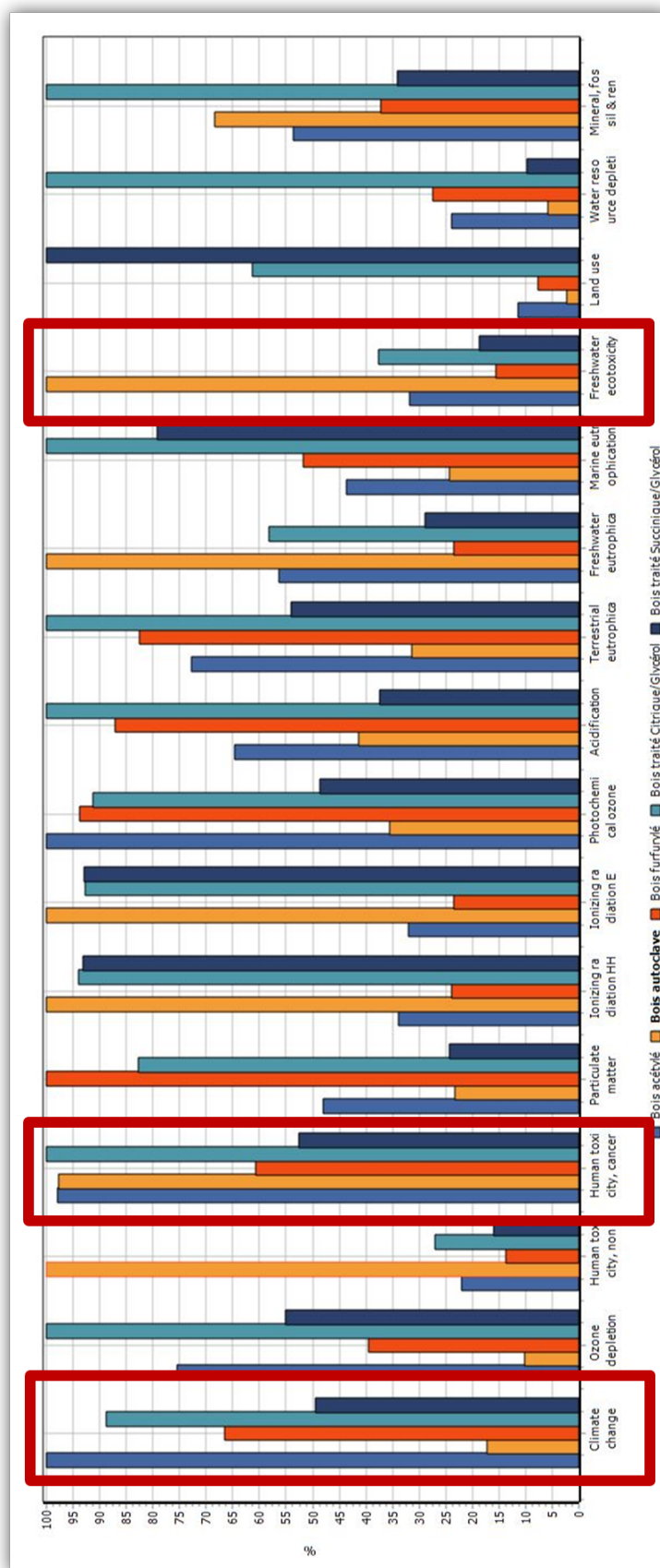


FIGURE 6.1 – Résultats de l'analyse de cycle de vie en considérant l'acide citrique comme importé de Chine

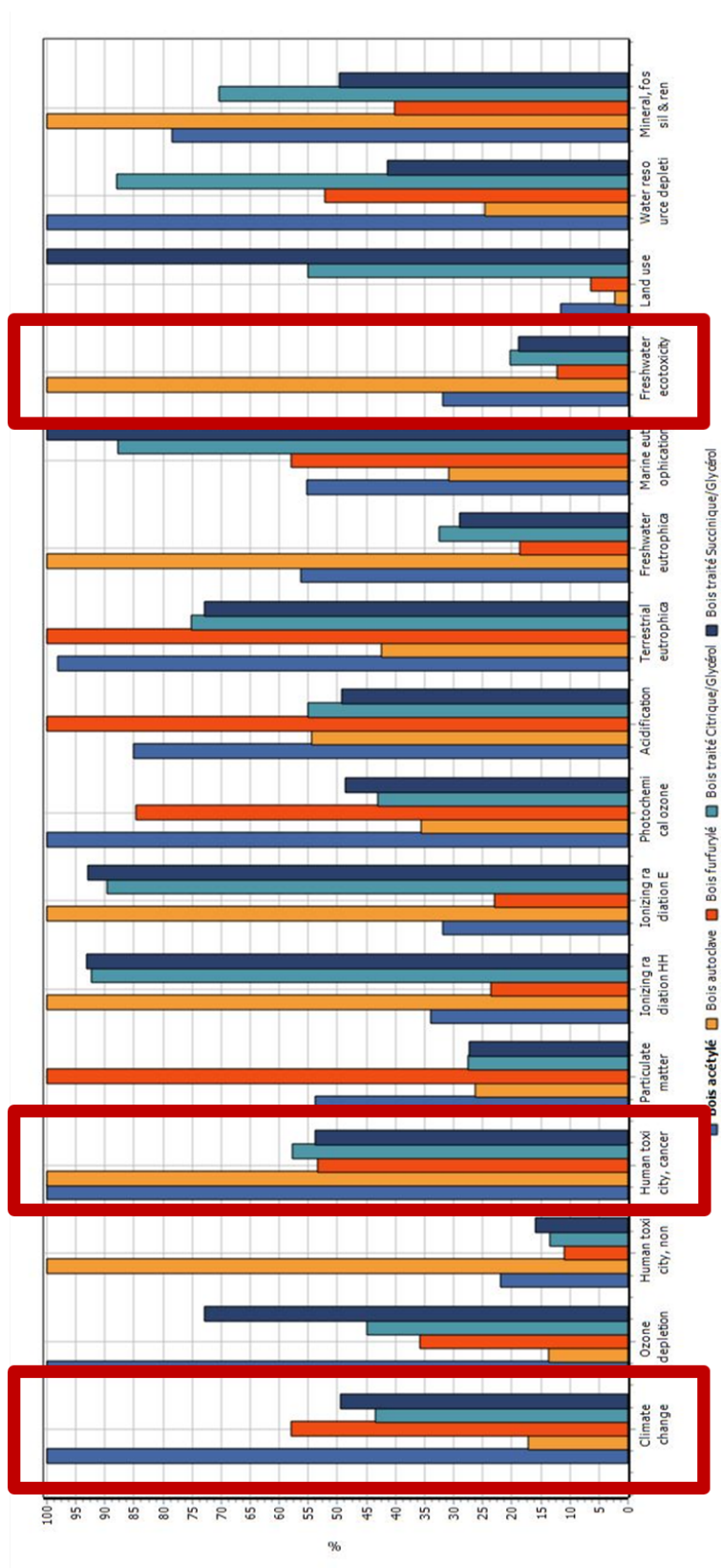


FIGURE 6.2 – Résultats de l'analyse de cycle de vie en considérant l'acide citrique comme produit en Europe par voie enzymatique

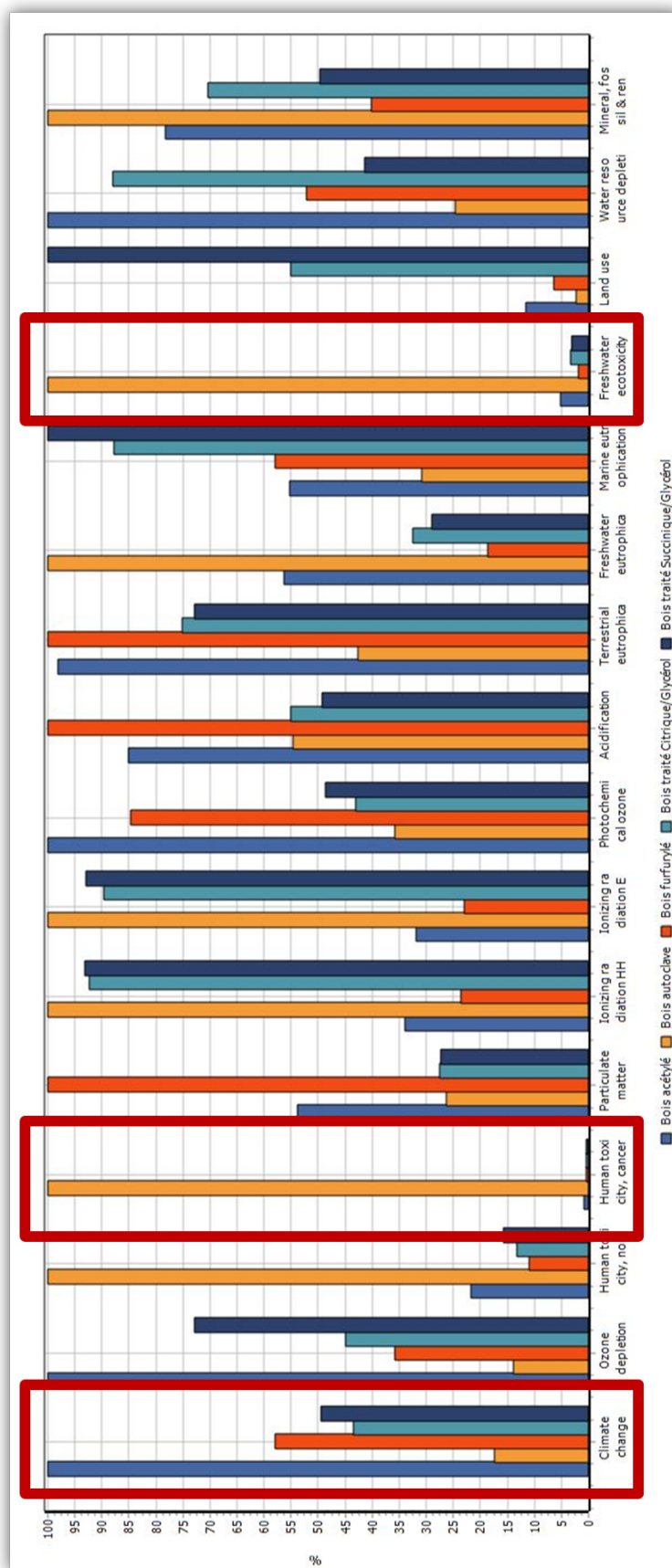


FIGURE 6.3 – Résultats de l'analyse de cycle de vie en considérant la fin de vie du traitement biocide comme similaire aux bois traités au chrome

L'origine des réactifs est également prépondérante, et tenter de valoriser une ressource locale par des traitements composés de produits transportés sur de très grandes distances n'est pas, d'un point de vue environnemental, très pertinent.

De plus, la composition du biocide est également très importante, et la présence du chrome est largement plus impactante au regard de l'écotoxicité, que l'utilisation de produits organiques, ou de sels de type CC, ou CCB.

Les procédés de modification chimique ne permettent pas d'apporter d'amélioration du point de vue de la limitation du changement climatique, du fait de la nécessité de chauffer les bois. Par contre, au regard de la toxicité pour l'homme ou pour l'environnement, ces produits peuvent apporter des améliorations considérables par rapport aux produits biocides.

Chapitre 7

Viabilité économique des procédés de modification chimique

Si l'impact environnemental est important concernant les traitements testés, et si ces traitements permettent d'apporter des améliorations de ce point de vue, il est impensable de produire des bois modifiés qui ne présentent pas de viabilité d'un point de vue économique. Il a donc été décidé de simuler le fonctionnement de la production de bois modifié de ce point de vue.

7.1 Cadre et hypothèses de l'étude

L'étude de la viabilité économique présentée ici a été réalisée en partenariat avec Thibaud Pradier et Quentin Riamon dans le cadre d'un projet de fin d'études à l'ENSTIB [Pradier and Riamon, 2017]. Elle a pour but de vérifier la faisabilité économique de l'un des procédés mentionnés dans la présente thèse, à savoir, le traitement GSA avec un chauffage de 160°C. Ce traitement a été choisi en fonction des propriétés mesurées à l'échelle laboratoire, et permet d'obtenir un compromis entre un faible taux de lessivage, une bonne résistance à la dégradation par les champignons, une stabilité dimensionnelle accrue et une limitation des pertes mécaniques induites par le traitement.

L'hypothèse de départ, qu'il est nécessaire de formuler ici, mais non vérifiée, est la validité technique du procédé à l'échelle industrielle. C'est-à-dire, que le procédé de traitement produit des propriétés comparables à celles mentionnées dans les parties précédentes à une plus grande échelle, pour des sections de bois de taille supérieure, et sans induire de défauts particuliers (fentes, gauchissement, etc...), ce qui reste encore à démontrer.

Tableau 7.1 – Données économiques sur le bois Accoya[®]

Chiffre d'affaires 2015	Volume de production 2015	de Croissance annuelle sur les 5 dernières années	an- Investissements récents
40,7 M€	33 483 m ³	Entre 30% et 35%	Mise en fonctionnement d'une nouvelle usine de capacité de 40000 m ³ /an

Tableau 7.2 – Données économiques sur le bois Kebony[®]

Chiffre d'affaires 2014	Volume de production 2014	de Croissance annuelle sur les 5 dernières années	an- Investissements récents
25 M€	25000 m ³	36% en moyenne	Mise en fonctionnement d'une nouvelle usine de capacité de 40000 m ³ /an pour 19M€

7.2 Benchmarking

Le marché considéré pour l'étude est restreint aux bois modifiés chimiquement, et le positionnement du produit ne vient donc pas concurrencer l'ensemble des bois traités (biocides, traitements thermiques, etc...). Nous comparerons donc le produit choisi avec des produits commerciaux aux caractéristiques proches, à savoir les bois Kebony[®] et Accoya[®] déjà mentionnés.

Ces deux entreprises connaissent actuellement une forte croissance dont les données sont spécifiées dans les tableaux 7.1 et 7.2.

Cette importante croissance (supérieure à 30% annuels pour leurs chiffres d'affaires), montre une augmentation de la demande pour ce type de produits. Pour répondre à cette demande, les deux concurrents ont procédé à d'importants investissements, consistant à chaque fois en de nouvelles unités de production, permettant de plus que doubler les capacités de production.

Le fort dynamisme du marché des bois modifiés indique ici la pertinence du développement de procédés analogues, ainsi que la viabilité industrielle de tels procédés, développés dans d'autres pays.

7.2.1 Positionnement des bois modifiés sur le marché

Les fabricants actuels de bois modifiés placent leurs produits sur un marché relativement similaire, les produits Accoya[®] et Kebony[®] étant principalement commercialisés pour une mise en œuvre sous forme de bardages ou lames de terrasses. Ils peuvent également être utilisés pour la réalisation de menuiseries ou encore d'ouvrages partiellement immergées, et donc dans une classe d'emploi particulièrement exigeante. Les prix sont ainsi donnés par m^2 , le prix au m^3 pouvant sembler très élevé, et se situent autour de $100\text{€}/m^2$.

7.3 Détermination du type d'entreprise

Préalablement à tout calcul de coût de produit, qui est déterminant en comparaison des traitements actuellement commercialisés, il est impératif de définir le fonctionnement de l'entreprise supposée produire notre bois modifié. En effet, les amortissements d'investissements liés à l'acquisition de l'outil de production, les frais de personnels, les frais de communication, etc... vont impacter le coût de revient du produit et doivent donc être définis aussi précisément que possible.

7.3.1 Positionnement et stratégie

Les marchés visés sont les mêmes que ce exploités par les entreprises citées précédemment, c'est-à-dire la production de lames de terrasses et de bardages pour des applications en classe d'emploi 3 (ou supérieures). Ainsi, l'entreprise produira du hêtre modifié sous forme de lames, qui seront vendues au m^2 . Les prix de vente seront inférieurs à ceux pratiqués par la concurrence afin de permettre une prise de part de marché.

7.3.2 Volume et organisation de la production

De la stratégie d'entreprise, et de son positionnement sur le marché, découle le volume de production lui-même déterminant les besoins de l'outil productif.

Un volume annuel de production de $10000 m^3$ est donné pour objectif, et paraît réaliste quant au marché existant : cette quantité reste assez raisonnable pour être écoulee. Ce volume correspond à environ 10% du marché. Toutefois, en début d'exercice, la production n'est pas au maximum de ses capacités, et le volume produit est initialement de $2250 m^3$ pour atteindre les pleines capacités au bout de la quatrième année de production.

Il est alors possible de déterminer la production quotidienne en considérant 251 jours ouvrés/an, qui serait d'environ $40m^3$.

Tableau 7.3 – Nature, caractéristiques techniques et prix (données obtenues auprès de fabricants(F) ou estimées(E)) des équipements de production, dans le cas de la création d'une usine de traitement du bois

Nature de l'équipement	Caractéristiques techniques	Prix
Bâtiment industriel	1200m ²	450000 €(F)
Cuves de stockage des réactifs	2 × 150m ³	2 × 100000 = 200000 €(F)
Réacteur chimique	Volume 20m ³ , permettant le chauffage et le refroidissement des réactifs	400000€(E)
Autoclaves d'imprégnation	2 × 15m ³ , Comprenant l'installation et le génie civil	2 × 360000 = 720000 €(F)
Four de cuisson	Volume 60m ³	100000 €(F)
Moulurière	Vitesse d'avance : 15m.min ⁻¹ , 4 arbres de corroyage + 2 arbres de profilage	170000€(F)
Total		2040000 €

En considérant un process de fabrication similaire à celui réalisé à l'échelle laboratoire en ce qui concerne les étapes du traitement, mais à l'échelle industrielle, nous obtenons les besoins suivants :

- Un bâtiment permettant l'accueil de l'outil productif
- Des cuves de stockage pour les réactifs
- Un réacteur permettant la synthèse de l'adduit (double enceinte permettant le chauffage et le refroidissement)
- Un autoclave d'imprégnation
- Un four de cuisson
- Des machines-outils permettant le corroyage des pièces traitées

Le fonctionnement de cet équipement requiert une équipe de 3 opérateurs.

7.3.3 Ligne de production

Les équipements lourds mentionnés dans cette partie sont indispensables à la réalisation du produit. Leurs nature, leurs caractéristiques et leur coût sont définis dans le tableau 7.3

7.3.4 Investissements nécessaires

En prenant en compte les investissements détaillés précédemment, on obtient un besoin en financement de l'outil productif de 2040000 €. En ajoutant d'autres matériels (chariot élévateur, informatique...), un investissement initial nécessaire de 2 060 800 €.

Si en termes comptables, l'amortissement de ces investissements se fait sur plusieurs années, et ne doit pas être compté en intégralité sur le premier exercice (le bâtiment sera amorti sur 20 ans et les autres équipements sur 10 ans) en termes de trésorerie, il faudra payer les fournisseurs directement, ce qui engendre un flux de trésorerie négatif pour l'entreprise.

De plus, l'investissement ne peut tenir compte que du besoin en équipements. En effet, il faut considérer que, avant même que la moindre vente soit réalisée, le personnel, les réactifs, le bois, etc... devront être payés, et ainsi, que l'investissement de départ doit prendre en compte ces coûts initiaux. Il faut également prévoir les volumes de vente en fonction du temps, afin de connaître la durée pendant laquelle l'entreprise ne pourra pas s'autofinancer.

La notion de besoin en fonds de roulement (BFR) devient alors nécessaire à appréhender : il s'agit du montant que l'entreprise doit financer afin de permettre son activité. Ce montant résulte de plusieurs facteurs : décalage entre les rentrées d'argent (durée de paiement des clients considérée ici de 60 jours), et les décaissements (paiement des fournisseurs à 40 jours), stocks de produits finis n'étant pas nécessairement vendus immédiatement, et stocks de matières premières devant être constitués afin de sécuriser la production. Ainsi, la création de l'entreprise engendre en plus des investissements liés à l'outil productif, un BFR de 1 250 677 €.

En prenant en compte tous ces paramètres, l'investissement total initial est estimé à 3 311 477 €.

7.3.5 Coûts de revient et prix de vente

Le coût de revient, correspond, pour l'entreprise, au prix qu'elle doit payer pour la fabrication du produit. Il comprend le coût de la matière première (bois, produits chimiques), les frais de personnels (opérateurs, administration), les frais commerciaux, les amortissements de l'outil productif, etc... Une fois calculé, il permet de déterminer la marge réalisée après avoir fixé le prix de vente. La stratégie choisie étant de se positionner légèrement en dessous des prix pratiqués par la concurrence, le coût de revient doit rester le plus bas possible afin de garantir une marge suffisante. L'intégration des différents postes de dépenses permet de voir la part prise par chacun dans le coût du produit (figure 7.1).

Le coût de revient au m^3 est ici de 1554 €.

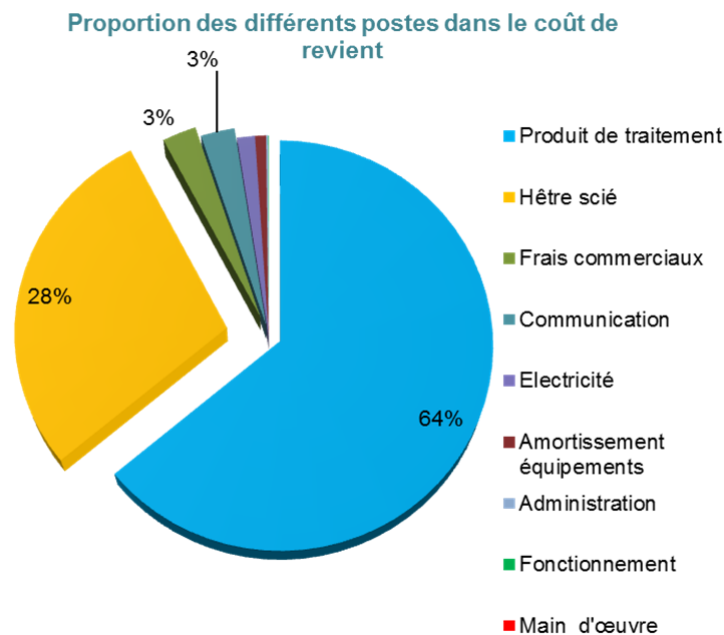


FIGURE 7.1 – Part des différents postes de dépenses dans le coût de revient du bois modifié

Le prix au m^2 intégrant une marge commerciale de 30% du bois modifié étudié est de 55 €. Le prix d'achat pour le client final devra cependant prendre en compte la marge du distributeur, qui s'additionnera au prix, mais restera dans les prix du marché, ou inférieur (avec une marge distributeur de 30%, on obtient un prix de 72 €/m²).

7.3.6 Rentabilité de l'investissement

Pour un investisseur, l'intérêt au financement de l'activité réside dans la plus-value qu'il va pouvoir en dégager. L'attrait pour l'opération dépend pour lui de sa rentabilité, notamment en comparaison d'autres placements qu'il pourrait faire. La viabilité économique du procédé dépend donc largement de la rentabilité espérée de l'investissement, car si elle est trop faible, aucun investisseur ne viendra financer l'entreprise, et l'activité ne pourra alors pas être créée.

La rentabilité de l'investissement a été calculée par le biais de la valeur actuelle nette (ou VAN) (équation 7.1) :

$$VAN = \sum_{t=0}^T CF_t(1+k)^{-t} \quad (7.1)$$

Avec,

- t : année prise en compte, avec $t=0$ l'année de la prise de décision
- T : période de l'investissement
- CF_t : flux de trésorerie net de l'année t
- k : taux d'actualisation

Le taux d'actualisation est la grandeur qui permet de prendre en compte le coût du capital. Il tient compte de l'inflation prévue (plus l'inflation sera élevée, plus le taux d'actualisation devra être grand pour prendre en compte la dévaluation de la monnaie), du taux d'intérêt pour un marché comparable, et, surtout, du risque pris avec cette investissement (marché très concurrentiel, risques liés à la réglementation, etc...).

La VAN permet, grâce à ce taux, de prendre en compte la variation de la valeur de l'argent, et d'exprimer la rentabilité à l'instant présent. Sans utiliser cette méthode, c'est-à-dire en se basant sur les flux de trésorerie sans actualisation, le risque est de considérer un investissement comme rentable alors qu'il ne l'est pas. Pour s'en rendre compte, nous prendrons l'exemple suivant :

Un investisseur place 100 000 € pour financer le lancement d'une entreprise. L'année 0, l'entreprise ne produit rien et consomme l'intégralité de cette somme, engendrant un flux de trésorerie négatif $CF_0 = -100000$ €. Les trois années suivantes, l'entreprise présente génère des flux de trésorerie positifs :

$$CF_1 = CF_2 = CF_3 = 35000\text{€}.$$

Si l'on additionne simplement les flux :

$$CF_0 + CF_1 + CF_2 + CF_3 = -100000 + 3 \times 35000 = 5000 \text{ €} > 0$$

L'investissement semble rentable. En procédant de cette manière, on ne tient pas compte de la variation de la valeur monétaire, puisque l'investissement se fait sur un temps long, ni du risque pris, puisque l'investisseur n'a pas de garantie au moment de la prise de décision que l'activité se déroulera comme escomptée.

En revanche, avec un calcul de VAN prenant en compte un taux d'actualisation $k = 5\%$ nous obtenons la valeur suivante :

$$VAN = CF_0 + CF_1 + CF_2 + CF_3$$

Soit,

$$VAN = \frac{-100000}{(1+0.05)^0} + \frac{35000}{(1+0.05)^1} + \frac{35000}{(1+0.05)^2} + \frac{35000}{(1+0.05)^3}$$

Et enfin,

$VAN = -4686 \text{ €} < 0$: l'investissement n'est pas rentable.

Dans notre cas, nous choisirons un taux d'actualisation $k = 5 \%$ également, qui peut être considéré comme élevé. Un taux d'actualisation élevé nous place dans un cas défavorable, et fait que le VAN calculée présente une estimation prudente de la rentabilité de l'investissement.

En prenant comme flux ce donnés dans l'annexe D, nous obtenons alors sur 10 ans une VAN de plus de 17 millions d'euros. Cela signifie, que pour un investissement initial de 3 311 477 €, permettant le lancement de l'activité, l'investisseur récupérera, en euros constants, l'intégralité de cet investissement plus environ 14 millions d'euros. Cette VAN est extrêmement élevée, et montre qu'un tel investissement est particulièrement rentable. De plus les hypothèses formulées ont été régies par des principes de prudence, ce qui implique une certaine confiance envers cette rentabilité. Enfin, la VAN devient positive au bout de la cinquième année d'exploitation : l'investisseur devra attendre cinq ans pour pouvoir considérer son investissement comme rentable.

7.4 Conclusion et perspectives concernant la viabilité économique

L'étude de la viabilité économique a montré que le traitement GSA peut être particulièrement rentable pour un investisseur, même si un investissement de départ assez important doit être consenti. Le prix de vente du produit est réaliste et inférieur à ceux pratiqués par la concurrence. Ces paramètres montrent la viabilité d'un point de vue économique du traitement développé.

Conclusion générale

Trois types de traitements ont été développés consistant en la formation de co-polyesters de glycérol avec d'autres molécules bio-sourcées : l'acide citrique, l'acide tartrique et l'anhydride succinique. Des améliorations notables des propriétés du hêtre ont été observées avec ces traitements, bien que ceux-ci présentent de fortes disparités en fonction des propriétés étudiées. Toutefois chacun d'entre eux a permis d'augmenter sensiblement la stabilité dimensionnelle du matériau, en diminuant très significativement son coefficient de gonflement.

Ainsi, l'emploi d'acide tartrique permet la conservation de la résistance mécanique du bois par rapport au hêtre natif, mais ne présente qu'un intérêt très limité en ce qui concerne la durabilité vis-à-vis de l'attaque de champignons.

L'acide citrique au contraire, induit une perte de résistance mécanique, mais, vraisemblablement du fait de sa plus grande réactivité, permet d'obtenir des traitements résistants au lessivage, et permettant d'augmenter la durabilité du bois.

La co-polymérisation de glycérol et d'anhydride succinique, ayant nécessité la formation d'un adduit préalablement à l'imprégnation a montré les performances les plus prometteuses. Ce traitement permet d'obtenir la meilleure résistance à l'attaque de champignons, sans affaiblir le matériau mécaniquement.

Ce traitement a également montré que du point de vue économique, il était parfaitement viable, et ainsi proposait une piste de valorisation intéressante pour le hêtre, essence actuellement difficilement valorisable, du fait de sa très faible durabilité notamment.

Les différentes caractérisations effectuées ont mis en lumière la polymérisation se produisant au sein de la paroi cellulaire, et la possibilité d'un greffage sur les groupements hydroxyles du bois. Les techniques spectroscopiques employées ont permis de confirmer ces tendances grâce à la comparaison de nombreuses variantes. Toutefois elles présentent certaines limites. Il n'a pas été possible de distinguer clairement, par spectroscopie, dans quel cas la greffage sur le bois, ou la polymérisation étaient présents, les deux phénomènes étant liés à une estérification.

De nombreuses pistes d'études restent cependant inexplorées :

Les conditions de traitement peuvent encore être largement améliorées, en réduisant les durées de traitement, ou en explorant des procédés qui n'ont pas été étudiés au cours de cette thèse, comme le micro-onde par exemple.

L'emploi de catalyseur reste également une piste de travail importante, pouvant améliorer la synthèse *in situ* de co-polyesters, en permettant des temps de réaction plus courts, et donc une efficacité des traitements dans des conditions améliorées.

L'emploi de polyglycérols peut également apporter une amélioration, en travaillant sur des molécules de taille supérieure, permettant d'obtenir des chaînes de polymères plus importantes. Des améliorations du point de vue des résistances au lessivage ou mécaniques peuvent être obtenues par ce biais.

De plus, certaines caractérisations restent à faire, comme la dureté (appréciable

pour des terrasses), la résistance aux insectes, ou encore l'aptitude du matériau au collage et aux finitions.

Enfin, le travail sur des bois de dimensions supérieures est nécessaire pour montrer la viabilité du traitement à une échelle industrielle. Il sera alors important de vérifier la qualité du traitement au cœur du matériau, et que le procédé n'implique pas l'apparition de défauts tels que des déformations, des fentes ou du collapse.

Bibliographie

- [A. Sheldon, 2012] A. Sheldon, R. (2012). Fundamentals of green chemistry : efficiency in reaction design. *Chemical Society Reviews*, 41(4) :1437–1451.
- [Adeoye et al., 2015] Adeoye, A. O., Lateef, A., and Gueguim-Kana, E. B. (2015). Optimization of citric acid production using a mutant strain of *Aspergillus niger* on cassava peel substrate. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 4(4) :568–574.
- [Adler, 1977] Adler, E. (1977). Lignin Chemistry - Past, Present and Future. *Wood Science and Technology*, 11(3) :169–218. WOS :A1977DX94800001.
- [AFNOR, 1985] AFNOR (1985). B51-006 Propriétés physiques et mécaniques du bois - Méthodes d’essais sur petites éprouvettes de bois sans défauts - Partie 14 : détermination du retrait volumique.
- [AFNOR, 1996] AFNOR (1996). NF-EN-113 - Produits de préservation du bois - Méthode d’essai pour déterminer l’efficacité protectrice vis-à-vis des champignons basidiomycètes lignivores - Détermination du seuil d’efficacité.
- [AFNOR, 1997] AFNOR (1997). EN-84 Produits de préservation du bois : Épreuves de vieillissement accéléré des bois traités avant essais biologiques Épreuve de délavage.
- [AFNOR, 2013] AFNOR (2013). EN-335 - Durabilité du bois et des matériaux à base de bois - Classes d’emploi : définitions, application au bois massif et aux matériaux à base de bois.
- [AFNOR, 2016] AFNOR (2016). NF-EN-350 - Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Méthodes d’essai et de classification de la durabilité vis-à-vis des agents biologiques du bois et des matériaux dérivés du bois.
- [Agach, 2012] Agach, M. (2012). *Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles d’oligoesters tensioactifs branchés à base d’acide succinique bio-sourcé et de glycérol*. PhD thesis, Université de Lille 1.
- [Agach et al., 2012] Agach, M., Delbaere, S., Marinkovic, S., Estrine, B., and Nardello-Rataj, V. (2012). Characterization, stability and ecotoxic properties

- of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10) :1956–1963.
- [Anastas and Kirchhoff, 2002] Anastas, P. T. and Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9) :686–694. WOS :000178085700002.
- [Andersson et al., 2005] Andersson, S., Serimaa, R., Väänänen, T., Paakkari, T., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2005). X-ray scattering studies of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Holzforschung*, 59(4) :422–427.
- [Baker and Hites, 2000] Baker, J. I. and Hites, R. A. (2000). Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Environmental Science & Technology*, 34(14) :2879–2886. WOS :000088156100001.
- [Barthelat et al., 2016] Barthelat, F., Yin, Z., and Buehler, M. J. (2016). Structure and mechanics of interfaces in biological materials. *Nature Reviews Materials*, 1(4) :natrevmats20167.
- [Bastani et al., 2015] Bastani, A., Adamopoulos, S., and Militz, H. (2015). Water uptake and wetting behaviour of furfurylated, N-methylol melamine modified and heat-treated wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 73(5) :627–634. WOS :000359022200007.
- [Baucher et al., 1998] Baucher, M., Monties, B., Montagu, M. V., and Boerjan, W. (1998). Biosynthesis and Genetic Engineering of Lignin. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 17(2) :125–197.
- [Beckers et al., 1994] Beckers, E. P. J., Militz, H., and Stevens, M. (1994). Resistance of acetylated wood to basidiomycetes, soft rot and blue stain, IRG/WP 94-40021. In *International Research Group on Wood Preservation*, Bali, Indonesia.
- [Bencko and Foong, 2017] Bencko, V. and Foong, F. Y. L. (2017). The history of arsenical pesticides and health risks related to the use of Agent Blue. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 24(2) :312–316. WOS :000403506900030.
- [Bendiksten et al., 2011] Bendiksten, R., Eilertsen, M., and Brynildsen, P. (2011). Process for Polymer Impregnating Wood. CIB : B27K3/15.
- [Bendiktsen et al., 2015] Bendiktsen, R., Eilertsen, M., and Brynildsen, P. (2015). United States Patent : 9156185 - Apparatus and operating systems for manufacturing impregnated wood.
- [Bischof et al., 2006] Bischof, V. S., Katovic, D., Schramm, C., Trajkovic, J., and Sefc, B. (2006). Polycarboxylic acids as non-formaldehyde anti-swelling agents for wood. *Holzforschung*, 60(4) :439–444.

- [Boonstra et al., 2006] Boonstra, M. J., Rijdsdijk, J. F., Sander, C., Kegel, E., Tjeerdsma, B., Militz, H., van Acker, J., and Stevens, M. (2006). MICROSTRUCTURAL AND PHYSICAL ASPECTS OF HEAT TREATED WOOD : PART 2. HARDWOODS. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 8(3) :209–218.
- [Boonstra et al., 2007] Boonstra, M. J., Van Acker, J., Tjeerdsma, B. F., and Kegel, E. V. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Science*, 64(7) :679–690. WOS :000250097700001.
- [Borges, 2014] Borges, L. M. S. (2014). Biodegradation of wood exposed in the marine environment : Evaluation of the hazard posed by marine wood-borers in fifteen European sites. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 96 :97–104.
- [Bosso et al., 2015] Bosso, A., Panero, L., Petrozziello, M., Sollazzo, M., Asproudi, A., Motta, S., and Guaita, M. (2015). Use of polyaspartate as inhibitor of tartaric precipitations in wines. *Food Chemistry*, 185 :1–6.
- [Brandstrom et al., 2003] Brandstrom, J., Bardage, S. L., Daniel, G., and Nilsson, T. (2003). The structural organisation of the S-1 cell wall layer of Norway spruce tracheids. *Iawa Journal*, 24(1) :27–40.
- [Brandstrom et al., 2002] Brandstrom, J., Daniel, G., and Nilsson, T. (2002). Use of soft rot cavities to determine microfibril angles in wood ; Advantages, disadvantages and possibilities. *Holzforschung*, 56(5) :468–472.
- [Bravery, 1978] Bravery, A. F. (1978). A miniaturised wood-block test for the rapid evaluation of wood preservative fungicides. volume IRG/WP 2113, page 9.
- [Brelid et al., 2000] Brelid, P. L., Simonson, R., Bergman, O., and Nilsson, T. (2000). Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 58(5) :331–337.
- [Brischke et al., 2006] Brischke, C., Bayerbach, R., and Rapp, A. O. (2006). Decay-influencing factors : A basis for service life prediction of wood and wood-based products. *Wood Material Science & Engineering*, 1(3-4) :91–107.
- [Brischke and Rolf-Kiel, 2010] Brischke, C. and Rolf-Kiel, H. (2010). Durability of European oak (*Quercus* spp.) in ground contact - A case study on fence posts in service. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(2) :129–137. WOS :000277138900002.
- [Brischke et al., 2007] Brischke, C., Welzbacher, C. R., Brandt, K., and Rapp, A. O. (2007). Quality control of thermally modified timber : Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L*a*b* color data on homogenized wood samples. *Holzforschung*, 61(1) :19–22. WOS :000243982600004.

- [Brosse et al., 2010] Brosse, N., El Hage, R., Chaouch, M., Petrissans, M., Dumarcay, S., and Gerardin, P. (2010). Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9) :1721–1726. WOS :000281369500036.
- [Candelier et al., 2017] Candelier, K., Hannouz, S., Thevenon, M.-F., Guibal, D., Gerardin, P., Petrissans, M., and Collet, R. (2017). Resistance of thermally modified ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood under steam pressure against rot fungi, soil-inhabiting micro-organisms and termites. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75(2) :249–262. WOS :000394358700009.
- [Cheng et al., 2005] Cheng, M., Chen, W., and Weerasooriya, T. (2005). Mechanical Properties of Kevlar® KM2 Single Fiber. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 127(2) :197–203.
- [Cirule et al., 2014] Cirule, D., Latvian State Inst. of Wood Chemistry, R. L., Meija-Feldmane, A., Latvian State Inst. of Wood Chemistry, R. L., and Kuka, E. (2014). Colour stability of thermally modified hardwood. In *Research for Rural Development. International Scientific Conference Proceedings (Latvia)*. Latvia University of Agriculture.
- [Clemons et al., 2007] Clemons, C., Young, R. A., and Rowell, R. M. (2007). Moisture Sorption Properties of Composite Boards from Esterified Aspen Fiber. *Wood and Fiber Science*, 24(3) :353–363.
- [Cloutier and Fortin, 1993] Cloutier, A. and Fortin, Y. (1993). A model of moisture movement in wood based on water potential and the determination of the effective water conductivity. *Wood Science and Technology*, 27(2) :95–114.
- [Damay et al., 2015] Damay, J., Fredon, E., Gerardin, P., and Lemmens, P. (2015). Evaluation of Axial Impregnation as an Alternative to Classical Wood Vacuum Pressure Impregnation Method. *Maderas-Ciencia Y Tecnologia*, 17(4) :883–892. WOS :000371883700017.
- [De Giglio et al., 2015] De Giglio, E., Bonifacio, M. A., Cometa, S., Vona, D., Mattioli-Belmonte, M., Dicarlo, M., Ceci, E., Fino, V., Cicco, S. R., and Farinola, G. M. (2015). Exploiting a new glycerol-based copolymer as a route to wound healing : Synthesis, characterization and biocompatibility assessment. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 136 :600–611.
- [Debeaud and Verdié, 2016] Debeaud, C. and Verdié, P.-F. (2016). Impact environnemental de composites bois-biopolymères. Rapport de Projet de Fin d'Etudes, ENSTIB.
- [Despot et al., 2008] Despot, R., Hasan, M., Jug, M., and Šefc, B. (2008). Biological durability of wood modified by citric acid. *Drvna industrija : Scientific journal of wood technology*, 59(2) :55–59.

- [Dimou et al., 2015] Dimou, C., Kopsahelis, N., Papadaki, A., Papanikolaou, S., Kookos, I. K., Mandala, I., and Koutinas, A. A. (2015). Wine lees valorization : Biorefinery development including production of a generic fermentation feedstock employed for poly(3-hydroxybutyrate) synthesis. *Food Research International*, 73 :81–87.
- [ECHA, 2017] ECHA (2017). Produits biocides.
- [Šefc et al., 2012] Šefc, B., Trajković, Jelena, Sinković, Tomislav, Hasan, Marin, and Ištok, I. (2012). Compression strength of Fir and Beech Wood modified by Citric Acid. *Drvna Industrija*, 63(1) :45–50.
- [Šefc et al., 2009] Šefc, B., Trajković, J., Hasan, M., Katović, D., Bischof Vukušić, S., and Frančić, M. (2009). Dimensional stability of wood modified by citric acid using different catalysts. *Drvna industrija : Scientific journal of wood technology*, 60(1) :23–26.
- [Engelund et al., 2013] Engelund, E. T., Thygesen, L. G., Svensson, S., and Hill, C. A. S. (2013). A critical discussion of the physics of wood-water interactions. *Wood Science and Technology*, 47(1) :141–161. WOS :000313010100009.
- [Epmeier et al., 2004] Epmeier, H., Westin, M., and Rapp, A. (2004). Differently modified wood : comparison of some selected properties. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(sup5) :31–37.
- [Eslyn et al., 1975] Eslyn, W., Kirk, T., and Efland, M. (1975). Changes in Chemical Composition of Wood Caused by 6 Soft-Rot Fungi. *Phytopathology*, 65(4) :473–476.
- [Esteves and Pereira, 2008] Esteves, B. and Pereira, H. (2008). Wood modification by heat treatment : a review. *BioResources*, 4(1) :370–404.
- [FCBA, 2017] FCBA (2017). Liste des produits industriels de traitement préventifs.
- [Feist and Mraz, 1978] Feist, W. C. and Mraz, E. (1978). Comparison of outdoor and accelerated weathering of unprotected softwoods [Thuja plicata]. *Forest Products Journal*.
- [Franklin and Guhanathan, 2015a] Franklin, D. S. and Guhanathan, S. (2015a). Influence of chain length of diol on the swelling behavior of citric acid based pH sensitive polymeric hydrogels : A green approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(5) :n/a–n/a.
- [Franklin and Guhanathan, 2015b] Franklin, D. S. and Guhanathan, S. (2015b). Investigation of citric acid–glycerol based pH-sensitive biopolymeric hydrogels for dye removal applications : A green approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121 :80–86.

- [Freeman and McIntyre, 2008] Freeman, M. H. and McIntyre, C. R. (2008). A Comprehensive Review of Copper-Based Wood Preservatives. *Forest Products Journal*, 58(11) :6–27. WOS :000261642300002.
- [Gascon-Garrido et al., 2013] Gascon-Garrido, P., Oliver-Villanueva, J. V., Ibiza-Palacios, M. S., Militz, H., Mai, C., and Adamopoulos, S. (2013). Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (*Reticulitermes* spp.). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 82 :13–16. WOS :000319545800003.
- [George et al., 2005] George, B., Suttie, E., Merlin, A., and Deglise, X. (2005). Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2) :268–274.
- [Gibson, 2012] Gibson, L. J. (2012). The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *Journal of the Royal Society Interface*, 9(76) :2749–2766. WOS :000309269100001.
- [Gilardi et al., 1995] Gilardi, G., Abis, L., and Cass, A. (1995). C-13 Cp/Mas Solid-State Nmr and Ft-Ir Spectroscopy of Wood Cell-Wall Biodegradation. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(3) :268–275. WOS :A1995QP51300012.
- [Goldstein and Dreher, 1960] Goldstein, I. and Dreher, W. (1960). Stable Furfuryl Alcohol Impregnating Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 52(1) :57–58. WOS :A1960XG23700044.
- [Goldstein, 1960] Goldstein, I. S. (1960). Creosoted wood coated with a furfuryl alcohol polymer. Classification aux États-Unis 428/489, 428/528, 525/353, 525/385, 525/340, 427/417; Classification internationale C09D171/00, D06P1/44, C09D171/14; Classification coopérative C09D171/14, D06P1/44; Classification européenne D06P1/44, C09D171/14.
- [Gontard et al., 1993] Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J. (1993). Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water-Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. *Journal of Food Science*, 58(1) :206–211. WOS :A1993KP93400049.
- [Goodell, 2003] Goodell, B. (2003). Brown-rot fungal degradation of wood : Our evolving view. In Goodell, B., Nicholas, D. D., and Schultz, T. P., editors, *Wood Deterioration and Preservation : Advances in Our Changing World*, volume 845, pages 97–118. Amer Chemical Soc, Washington. WOS :000182865600006.
- [Goodell et al., 1997] Goodell, B., Jellison, J., Liu, J., Daniel, G., Paszczynski, A., Fekete, F., Krishnamurthy, S., Jun, L., and Xu, G. (1997). Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. *Journal of Biotechnology*, 53(2-3) :133–162. WOS :A1997XC33400005.

- [Grace, 1998] Grace, J. K. (1998). Resistance of pine treated with chromated copper arsenate to the formosan subterranean termite. *Forest Products Journal*, 48(3) :79–82. WOS :000072721300018.
- [Halpern et al., 2014] Halpern, J. M., Urbanski, R., Weinstock, A. K., Iwig, D. F., Mathers, R. T., and von Recum, H. A. (2014). A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102(5) :1467–1477.
- [Hatakka, 2001] Hatakka, A. (2001). Biodegradation of lignin. In *Lignin, Humic Substances and Coal*, volume 1, pages 129–167. Wiley-Blackwell, Weinheim ; Chichester, volume 1 edition edition.
- [Hering et al., 2012] Hering, S., Keunecke, D., and Niemz, P. (2012). Moisture-dependent orthotropic elasticity of beech wood. *Wood Science and Technology*, 46(5) :927–938.
- [Hietala et al., 2005] Hietala, S., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S., and Viitanieni, P. (2005). Structure of Thermally Modified Wood Studied by Liquid State NMR Measurements. *Holzforschung*, 56(5) :522–528.
- [Hill, 2006] Hill, C. (2006). *Wood Modification : Chemical, Thermal and Other Processes*. Renewable resources. Wiley.
- [Hill and Jones, 1996] Hill, C. a. S. and Jones, D. (1996). The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides - The effect of chain length. *Holzforschung*, 50(5) :457–462. WOS :A1996VH62600012.
- [Hill et al., 2009] Hill, C. A. S., Norton, A., and Newman, G. (2009). The Water Vapor Sorption Behavior of Natural Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(3) :1524–1537.
- [Hill et al., 2012] Hill, C. A. S., Ramsay, J., Keating, B., Laine, K., Rautkari, L., Hughes, M., and Constant, B. (2012). The water vapour sorption properties of thermally modified and densified wood. *Journal of Materials Science*, 47(7) :3191–3197.
- [Hong-Hai et al., 2005] Hong-Hai, L., Qing-Wen, W., Lin, Y., Tao, J., and Ying-Chun, C. (2005). Modification of larch wood by intensive microwave irradiation. *Journal of Forestry Research (Harbin)*, 16(3) :237–240.
- [Hosseinpourpia and Mai, 2016] Hosseinpourpia, R. and Mai, C. (2016). Mode of action of brown rot decay resistance of acetylated wood : resistance to Fenton’s reagent. *Wood Science and Technology*, 50(2) :413–426.
- [IGN, 2013] IGN (2013). RÉSULTATS D’INVENTAIRE FORESTIER - Vosges.
- [INRS, 2016] INRS (2016). Alcool furfurylique Fiche toxicologique 160.

- [Islam et al., 2008] Islam, M. N., Ando, K., Yamauchi, H., Kobayashi, Y., and Hattori, N. (2008). Comparative study between full cell and passive impregnation method of wood preservation for laser incised Douglas fir lumber. *Wood Science and Technology*, 42(4) :343–350.
- [Kamdem et al., 2002] Kamdem, D. P., Pizzi, A., and Jermannaud, A. (2002). Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60(1) :1–6.
- [Kern et al., 2013] Kern, M., McGeehan, J. E., Streeter, S. D., Martin, R. N. A., Besser, K., Elias, L., Eborall, W., Malyon, G. P., Payne, C. M., Himmel, M. E., Schnorr, K., Beckham, G. T., Cragg, S. M., Bruce, N. C., and McQueen-Mason, S. J. (2013). Structural characterization of a unique marine animal family 7 cellobiohydrolase suggests a mechanism of cellulase salt tolerance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(25) :10189–10194.
- [Kertulis-Tartar et al., 2006] Kertulis-Tartar, G. M., Ma, L. Q., Tu, C., and Chirenje, T. (2006). Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using *Pteris vitrata* L. : A two-year study. *International Journal of Phytoremediation*, 8(4) :311–322.
- [Kim et al., 2005] Kim, H.-S., Yang, H.-S., and Kim, H.-J. (2005). Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(4) :1513–1521.
- [Kim and Singh, 2000] Kim, Y. S. and Singh, A. P. (2000). Micromorphological characteristics of wood biodegradation in wet environments : A review. *Iawa Journal*, 21(2) :135–155.
- [Kumar, 1994] Kumar, S. (1994). Chemical Modification of Wood. *Wood and Fiber Science*, 26(2) :270–280. WOS :A1994NH78200013.
- [Kumar and Agarwal, 1982] Kumar, S. and Agarwal, S. (1982). Chemical Modification of Wood with Thioacetic Acid. *Acs Symposium Series*, 187 :303–320. WOS :A1982NT60500020.
- [Kymalainen et al., 2015] Kymalainen, M., Rautkari, L., and Hill, C. A. S. (2015). Sorption behaviour of torrefied wood and charcoal determined by dynamic vapour sorption. *Journal of Materials Science*, 50(23) :7673–7680. WOS :000361526200014.
- [Lande et al., 2004a] Lande, S., Eikenes, M., and Westin, M. (2004a). Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(sup5) :14–21.
- [Lande et al., 2004b] Lande, S., Westin, M., and Schneider, M. (2004b). Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19 :22–30. WOS :000226118200004.

- [Lande et al., 2008] Lande, S., Westin, M., and Schneider, M. (2008). Development of modified wood products based on furan chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 484 :367–378. WOS :000256185800001.
- [Leonowicz et al., 2001] Leonowicz, A., Cho, N. S., Luterek, J., Wilkolazka, A., Wojtas-Wasilewska, M., Matuszewska, A., Hofrichter, M., Wesenberg, D., and Rogalski, J. (2001). Fungal laccase : properties and activity on lignin. *Journal of Basic Microbiology*, 41(3-4) :185–227.
- [L’Hostis and Wegerich, 2014] L’Hostis, C. and Wegerich, J.-F. (2014). Furfurylation du hêtre.
- [Liu et al., 2017] Liu, X. Y., Timar, M. C., Varodi, A. M., and Sawyer, G. (2017). An investigation of accelerated temperature-induced ageing of four wood species : colour and FTIR. *Wood Science and Technology*, 51(2) :357–378.
- [Lora and Glasser, 2002] Lora, J. H. and Glasser, W. G. (2002). Recent Industrial Applications of Lignin : A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2) :39–48.
- [Ma et al., 2012] Ma, J., Yu, X., Xu, J., and Pang, Y. (2012). Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate). *Polymer*, 53(19) :4145–4151. WOS :000308576300015.
- [Mamman et al., 2008] Mamman, A. S., Lee, J.-M., Kim, Y.-C., Hwang, I. T., Park, N.-J., Hwang, Y. K., Chang, J.-S., and Hwang, J.-S. (2008). Furfural : Hemicellulose/xylosoederived biochemical. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2(5) :438–454. WOS :000261950600017.
- [Marcroft et al., 2014] Marcroft, J., Bongers, F., Perez, F. P., Alexander, J., and Harrison, I. (2014). Structural Performance of Accoya (R) Wood under Service Class 3 Conditions. *Materials and Joints in Timber Structures : Recent Developments of Technology*, 9 :615–627. WOS :000329970600056.
- [Matsuda, H and Ueda, M, 1987] Matsuda, H and Ueda, M (1987). Catalysts for the etherification reaction of wood with an epoxy compound. 33(11) :884–891.
- [McQueen and Stevens, 1998] McQueen, J. and Stevens, J. (1998). Disposal of CCA-treated wood. *Forest Products Journal*, 48(11-12) :86–90.
- [Michels and Wagemann, 2010] Michels, J. and Wagemann, K. (2010). The German Lignocellulose Feedstock Biorefinery Project. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 4(3) :263–267. WOS :000278513800012.
- [Militz, 1991] Militz, H. (1991). The Improvement of Dimensional Stability and Durability of Wood Through Treatment with Noncatalyzed Acetic-Acid Anhydrid. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 49(4) :147–152. WOS :A1991FH46800006.
- [Militz et al., 2011] Militz, H., Schaffert, S., Peters, B. C., and Fitzgerald, C. J. (2011). Termite resistance of DMDHEU-treated wood. *Wood Science and Technology*, 45(3) :547–557.

- [Moghaddam et al., 2016] Moghaddam, M. S., Walinder, M. E. P., Claesson, P. M., and Swerin, A. (2016). Wettability and swelling of acetylated and furfurylated wood analyzed by multicycle Wilhelmy plate method. *Holzforschung*, 70(1) :69–77. WOS :000367822500009.
- [Mohnen, 2008] Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology*, 11(3) :266–277. WOS :000257016600006.
- [Murphy and Brown, 2005] Murphy, B. L. and Brown, J. (2005). Environmental forensics aspects of PAHs from wood treatment with creosote compounds. *Environmental Forensics*, 6(2) :151–159.
- [Nakamura et al., 1981] Nakamura, K., Hatakeyama, T., and Hatakeyama, H. (1981). Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. *Textile Research Journal*, 51(9) :607–613.
- [National, 2011] National, I. F. (2011). Volume de bois sur pied dans les forêts françaises : 650 millions de mètres cubes supplémentaires en un quart de siècle.
- [Nelson et al., 1995] Nelson, B., Goni, M., Hedges, J., and Blanchette, R. (1995). Soft-Rot Fungal Degradation of Lignin in 2700-Year-Old Archaeological Woods. *Holzforschung*, 49(1) :1–10.
- [Nishiyama et al., 2002] Nishiyama, Y., Langan, P., and Chanzy, H. (2002). Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I(beta) from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 124(31) :9074–9082.
- [Nishiyama et al., 2003] Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., and Langan, P. (2003). Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I(alpha), from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47) :14300–14306. WOS :000186722200045.
- [Nitsos et al., 2013] Nitsos, C. K., Matis, K. A., and Triantafyllidis, K. S. (2013). Optimization of Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass in the Bioethanol Production Process. *Chemsuschem*, 6(1) :110–122. WOS :000313702200016.
- [Noordover et al., 2007] Noordover, B. A. J., Duchateau, R., van Benthem, R. A. T. M., Ming, W., and Koning, C. E. (2007). Enhancing the Functionality of Biobased Polyester Coating Resins through Modification with Citric Acid. *Biomacromolecules*, 8(12) :3860–3870.
- [Nordstierna et al., 2008] Nordstierna, L., Lande, S., Westin, M., Karlsson, O., and Furo, I. (2008). Towards novel wood-based materials : Chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung*, 62(6) :709–713. WOS :000261562500012.

- [numéro 2004-1227, 2004] numéro 2004-1227, D. (2004). Décret numéro 2004-1227 du 17 novembre 2004 relatif aux conditions de mise sur le marché et d'emploi de l'arsenic et de ses composés, du colorant bleu, du pentabromodiphényléther et de l'octabromodiphényléther et modifiant le décret numéro 92-1074 du 2 octobre 1992.
- [Nzihou and Stanmore, 2013] Nzihou, A. and Stanmore, B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass-A brief review. *Journal of Hazardous Materials*, 256 :56–66.
- [Okoye and Hameed, 2016] Okoye, P. U. and Hameed, B. H. (2016). Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a by-product of biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 :558–574.
- [Oltean et al., 2007] Oltean, L., Teischinger, A., and Hansmann, C. (2007). Influence of Temperature on Cracking and Mechanical Properties of Wood During Wood Drying - a Review. *Bioresources*, 2(4) :789–811.
- [Pandey and Pitman, 2003] Pandey, K. K. and Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52(3) :151–160.
- [Passialis and Voulgaridis, 2005] Passialis, C. N. and Voulgaridis, E. V. (2005). Water Repellent Efficiency of Organic Solvent Extractives from Aleppo Pine Leaves and Bark Applied to Wood. *Holzforschung*, 53(2) :151–155.
- [Patel et al., 2012] Patel, A. D., Meesters, K., den Uil, H., de Jong, E., Blok, K., and Patel, M. K. (2012). Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage : application to biobased processes. *Energy & Environmental Science*, 5(9) :8430–8444. WOS :000307595000002.
- [Perrot, 2006] Perrot, Y. (2006). *Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène*. PhD thesis, Université de Bretagne Sud.
- [PETR du Pays d'Epinal, 2016] PETR du Pays d'Epinal, A. (2016). Charte forestière de territoire du Pays d'Epinal, coeur des Vosges. Une territoire rural sur la voie de l'attractivité économique durable. Technical report.
- [Pimentel et al., 2005] Pimentel, D., Zuniga, R., and Morrison, D. (2005). Update on the environmental and economic costs associated with alien-invasive species in the United States. *Ecological Economics*, 52(3) :273–288.
- [Pizzi, 2006] Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding : opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8) :829–846.

- [Pol and Alexander, 2015] Pol and Alexander (2015). Process for the acetylation of wood and acetylated wood. Classification aux États-Unis 428/220, 428/541, 427/297, 427/351 ; Classification internationale B27K3/08, B27K3/36 ; Classification coopérative Y10T428/662, B27K3/36, B27K3/346, C08B3/06, C08H8/00, B27K3/0214, B27K3/08.
- [Popescu et al., 2011] Popescu, M.-C., Popescu, C.-M., Lisa, G., and Sakata, Y. (2011). Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure*, 988(1-3) :65–72. WOS :000288525400009.
- [Pradier and Riamon, 2017] Pradier, T. and Riamon, Q. (2017). Etude de la viabilité technico-économique d'un procédé de modification chimique du bois, Projet de fin d'études.
- [Ragauskas et al., 2014] Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., Davison, B. H., Dixon, R. A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A. K., Saddler, J. N., Tschaplinski, T. J., Tuskan, G. A., and Wyman, C. E. (2014). Lignin Valorization : Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science*, 344(6185) :709–+. WOS :000335912900030.
- [Rapp, 2001] Rapp, A. O. (2001). Review of Heat Treatments Of Wood. page 66, Antibes, France. A.O. Rapp.
- [Ratto et al., 2004] Ratto, M., Ritschkoff, A. C., and Viikari, L. (2004). Enzymatically polymerized phenolic compounds as wood preservatives. *Holzforschung*, 58(4) :440–445. WOS :000223036900016.
- [Ribeiro et al., 2000] Ribeiro, A. B., Mateus, E. P., Ottosen, L. M., and Bech-Nielsen, G. (2000). Electrolytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. *Environmental Science & Technology*, 34(5) :784–788.
- [Roger M. Rowell, 2014] Roger M. Rowell (2014). Acetylation of wood - A review. *International Journal of Lignocellulosic Product*, 1 :1–27.
- [Roussel et al., 2001] Roussel, C., Marchetti, V., Lemor, A., Wozniak, E., Loubinoux, B., and Gerardin, P. (2001). Chemical modification of wood by polyglycerol/maleic anhydride treatment. *Holzforschung*, 55(1) :57–62. WOS :000166896600009.
- [Rousset et al., 2009] Rousset, P., Lapierre, C., Pollet, B., Quirino, W., and Perre, P. (2009). Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins. *Annals of Forest Science*, 66(1) :110–110.
- [Rowell, 1983] Rowell, R. M. (1983). Chemical Modification of Wood. *Forest Products Abstracts*, 6(12) :363–382.
- [Rowell, 2013] Rowell, R. M. (2013). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press - Taylor & Francis Group, second edition edition.

- [Rowell et al., 1987] Rowell, R. M., Esenther, G. R., Nicholas, D. D., and Nilsson, T. (1987). Biological Resistance of Southern Pine and Aspen Flakeboards Made from Acetylated Flakes. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 7(3) :427–440.
- [Rowell et al., 1990] Rowell, R. M. U. D. o. A., Simonson, R., and Tillman, A. M. (1990). Acetyl balance for the acetylation of wood particles by a simplified procedure. *Holzforschung (Germany, F.R.)*.
- [Royer et al., 2011] Royer, M., Diouf, P. N., and Stevanovic, T. (2011). Polyphenol contents and radical scavenging capacities of red maple (*Acer rubrum* L.) extracts. *Food and Chemical Toxicology*, 49(9) :2180–2188.
- [Schmidt, 2006] Schmidt, O. (2006). *Wood and Tree Fungi. Biology, Damage, Protection, and Use*. Springer.
- [Schneider et al., 2006] Schneider, P. F., Levien, K. L., and Morrell, J. J. (2006). Effect of wood characteristics on pressure responses during supercritical carbon dioxide treatment. *Wood and Fiber Science*, 38(4) :660–671. WOS :000241741900010.
- [Schultz and Nicholas, 2000] Schultz, T. P. and Nicholas, D. D. (2000). Naturally durable heartwood : evidence for a proposed dual defensive function of the extractives. *Phytochemistry*, 54(1) :47–52.
- [Sejati et al., 2017] Sejati, P. S., Imbert, A., Gerardin-Charbonnier, C., Dumarcay, S., Fredon, E., Masson, E., Nandika, D., Priadi, T., and Gerardin, P. (2017). Tartaric acid catalyzed furfurylation of beech wood. *Wood Science and Technology*, 51(2) :379–394. WOS :000395073600010.
- [Shibata et al., 2006] Shibata, M., Inoue, Y., and Miyoshi, M. (2006). Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate). *Polymer*, 47(10) :3557–3564.
- [Singh and Singh, 2012] Singh, T. and Singh, A. P. (2012). A review on natural products as wood protectant. *Wood Science and Technology*, 46(5) :851–870.
- [STAMM, 1977] STAMM, A. J. (1977). Dimensional Stabilization of Wood with Furfuryl Alcohol Resin. In *Wood Technology : Chemical Aspects*, volume 43 of *ACS Symposium Series*, pages 141–149. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. DOI : 10.1021/bk-1977-0043.ch009.
- [Tarmian et al., 2009] Tarmian, A., Remond, R., Faezipour, M., Karimi, A., and Perre, P. (2009). Reaction wood drying kinetics : tension wood in *Fagus sylvatica* and compression wood in *Picea abies*. *Wood Science and Technology*, 43(1-2) :113–130.

- [Thygesen et al., 2005] Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A. B., and Stahl, K. (2005). On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 12(6) :563–576. WOS :000234144200002.
- [Thygesen et al., 2010] Thygesen, L. G., Engelund, E. T., and Hoffmeyer, P. (2010). Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part I : Results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce. *Holzforschung*, 64(3) :315–323. WOS :000276810800006.
- [Tjeerdsma et al., 1998] Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., and Militz, H. (1998). Characterisation of thermally modified wood : molecular reasons for wood performance improvement. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 56(3) :149–153. WOS :000074099100002.
- [Tjeerdsma and Militz, 2005] Tjeerdsma, B. F. and Militz, H. (2005). Chemical changes in hydrothermal treated wood : FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 63(2) :102–111. WOS :000228315200003.
- [Tondi et al., 2013] Tondi, G., Thevenon, M. F., Mies, B., Standfest, G., Petutschnigg, A., and Wieland, S. (2013). Impregnation of Scots pine and beech with tannin solutions : effect of viscosity and wood anatomy in wood infiltration. *Wood Science and Technology*, 47(3) :615–626.
- [Torgovnikov and Vinden, 2010] Torgovnikov, G. and Vinden, P. (2010). Microwave Wood Modification Technology and Its Applications. *Forest Products Journal*, 60(2) :173–82.
- [Trouy, 2015] Trouy, M.-C. (2015). *Anatomie du bois. Formation, fonctions et identification*. Synthèses. Quae edition.
- [Union Européenne, 2012] Union Européenne (2012). *Règlement concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides*.
- [Verma et al., 2009a] Verma, M., Sharma, S., and Prasad, R. (2009a). Biological alternatives for termite control : A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(8) :959–972. WOS :000272218800001.
- [Verma et al., 2009b] Verma, P., Junga, U., Militz, H., and Mai, C. (2009b). Protection mechanisms of DMDHEU treated wood against white and brown rot fungi. *Holzforschung*, 63(3) :371–378. WOS :000266016900018.
- [Viell et al., 2016] Viell, J., Inouye, H., Szekely, N. K., Frielinghaus, H., Marks, C., Wang, Y., Anders, N., Spiess, A. C., and Makowski, L. (2016). Multi-scale processes of beech wood disintegration and pretreatment with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate/water mixtures. *Biotechnology for Biofuels*, 9 :7. WOS :000367708400001.

- [Viguier et al., 2015] Viguier, J., Jehl, A., Collet, R., Bleron, L., and Meriaudeau, F. (2015). Improving strength grading of timber by grain angle measurement and mechanical modeling. *Wood Material Science & Engineering*, 10(1) :145–156.
- [Viitaniemi et al., 1997] Viitaniemi, Jamsa, Ek, and Viitanen (1997). Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products. Classification aux États-Unis 34/396, 34/497; Classification internationale F26B9/06, F26B3/02, B27K1/00, B27K5/00, F26B7/00; Classification coopérative F26B2210/16, F26B3/02; Classification européenne F26B3/02.
- [Vinden et al., 2011] Vinden, P., Torgovnikov, G., and Hann, J. (2011). Microwave modification of Radiata pine railway sleepers for preservative treatment. *European Journal of Wood and Wood Products*, 69(2) :271–279. WOS :000289438300013.
- [Washusen and Ilic, 2001] Washusen, R. and Ilic, J. (2001). Relationship between transverse shrinkage and tension wood from three provenances of *Eucalyptus globulus* Labill. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 59(1-2) :85–93.
- [Weber et al., 2002] Weber, W. J., Jang, Y. C., Townsend, T. G., and Laux, S. (2002). Leachate from land disposed residential construction waste. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 128(3) :237–245.
- [Westin et al., 2006] Westin, M., Rapp, A., and Nilsson, T. (2006). Field test of resistance of modified wood to marine borers. *Wood Material Science & Engineering*, 1(1) :34–38.
- [Willför et al., 2005] Willför, S., Sundberg, A., Hemming, J., and Holmbom, B. (2005). Polysaccharides in some industrially important softwood species. *Wood Science and Technology*, 39(4) :245–257.
- [Wilson and Holldobler, 2005] Wilson, E. O. and Holldobler, B. (2005). Eusociality : Origin and consequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(38) :13367–13371. WOS :000232115100004.
- [Wyman, 2003] Wyman, C. E. (2003). Potential Synergies and Challenges in Refining Cellulosic Biomass to Fuels, Chemicals, and Power. *Biotechnology Progress*, 19(2) :254–262.
- [Xie et al., 2005] Xie, Y., Krause, A., Mai, C., Militz, H., Richter, K., Urban, K., and Evans, P. D. (2005). Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polymer Degradation and Stability*, 89(2) :189–199. WOS :000230156900001.
- [Ximenes et al., 2010] Ximenes, E., Kim, Y., Mosier, N., Dien, B., and Ladisch, M. (2010). Inhibition of cellulases by phenols. *Enzyme and Microbial Technology*, 46(3-4) :170–176.

Table des figures

1.1	Représentation du β -D-glucopyranose	20
1.2	Représentation de la cellobiose	20
1.3	Représentation de la cellulose sous forme cristalline. Les liaisons hydrogène faibles sont représentées sous forme de pointillés	21
1.4	Monomères constitutifs des hémicelluloses : a) β -D-glucose, b) acide glucuronique (β -D-glucose oxydé sur le carbone 6), c) β -D-mannose, d) β -D-galactose, e) β -D-xylose, f) α -L-arabinose	22
1.5	Les trois monomères de base formant la lignine : a) Alcool coumaryle, b) alcool coniférylique, c) alcool sinapylique	23
1.6	Proposition de structure de lignine de résineux d'après Adler (1977), et identification des unités constitutives.	23
1.7	Représentation dans l'espace de la structure présentée en figure 1.1.3	24
1.8	Représentation d'homogalacturonanes	25
1.9	Représentation schématique de la paroi cellulaire du bois	27
1.10	Arrachement de couches de la paroi cellulaire sur du hêtre (<i>Fagus sylvatica</i> L.) vue au MEB	27
1.11	Structure anatomique des bois de résineux. 1) Trachéide longitudinale du bois final, 2) Canal résinifère longitudinal 3) Trachéide longitudinale du bois initial, 4) Canal résinifère radial, 5) Ponctuation aréolée, 6) Parenchyme radial, 7) Trachéide radiale	28
1.12	Structure anatomique des bois de feuillus. 1) Vaisseau, 2) Limite de cerne 3) Fibre , 4)Rayon ligneux, 5) Perforation scalariforme, 6) Perforation simple	29
1.13	Représentation des trois directions et plans ligneux du bois	30
1.14	Allure d'un isotherme de sorption pour le bois	32
1.15	Attaque de pourriture cubique sur une souche de bois en forêt	38
1.16	Attaque de champignons de pourriture molle à un stade avancé sur des souches en forêt	39
1.17	% des communes infestées par les termites par département, d'après l'Observatoire National Termites (termite.com.fr, consulté le 09 octobre 2017)	40

1.18	Souche soumise à l'attaque de coléoptères, et de pourriture brune dans une forêt des Vosges.	41
1.19	Trous causés par un Syrex géant (<i>Urocerus gigas</i>), et souche présentant des galeries d'insectes sous son écorce dans une forêt des Vosges.	41
1.20	Radical gaïacoxyle	42
1.21	Grisaillement non-uniforme d'une façade en contreplaqué lié à une fuite d'eau en toiture	43
1.22	Grisaillement uniforme sur des gîtes à Celles-sur-plaine (Vosges) (Agence Cartignies-Canonica)	43
2.1	Vue générale de la passerelle des gorges de Crosery	49
2.2	Détails de conception de la passerelle des gorges de Crosery. Les flèches rouges indiquent les protections des bois de bout	50
2.3	Vue globale du clocher de Remiremont (Vosges) et détail des taillons composant sa toiture	50
2.4	Représentation de la structure du pentachlorophénol	52
2.5	Représentation de la structure de l'azaconazole (a), du tébuconazole (b) et du propiconazole (c)	52
2.6	Représentation de la structure de d'une PCDD	55
2.7	Réaction d'acétylation	60
2.8	Réactions possibles à partir de monomère d'alcool furfurylique : (1) condensation permettant la formation d'une chaîne polymérique, (2) réaction ne permettant pas la formation de polymère	63
2.9	Réaction de formation de formation de formaldéhyde à partir de dimère d'alcool furfurylique	64
2.10	Réactions de réticulation entre (1) une chaîne de PFA dont la réaction est terminée et une chaîne de PFA possédant un groupe hydroxyle en bout, et (2) deux chaînes de PFA par réaction avec le formaldéhyde émis par la réaction présentée en figure 2.8-(2)	64
2.11	Fixation d'une chaîne de PFA à la lignine par liaison covalente	64
3.1	Répartition des volumes de bois sur pied en Alsace (année 2012), source Agreste, Ministère de l'Agriculture	72
3.2	Production de sciages selon les essences en Alsace (année 2012), source Agreste, Ministère de l'Agriculture	72
3.3	Exportation de grumes de hêtre vers la Chine en valeur, source Agreste, Ministère de l'Agriculture	73
3.4	Acides carboxyliques choisis : a) acide citrique, b) acide succinique, c) acide tartrique.	77
3.5	Représentation du glycérol.	78

4.1	Réaction entre l'anhydride succinique et le glycérol permettant la formation d'un adduit soluble	84
4.2	Schématisation du procédé de traitement	85
4.3	Éprouvettes en cours d'essai biologique selon la norme NF-EN 113	89
4.4	Schéma représentant le montage réalisé pour les essais de flexion	92
4.5	Appareil de mesure infrarouge équipé d'un ATR, et zoom sur le dispositif d'acquisition comprenant une vis de serrage permettant d'assurer un contact suffisant entre l'échantillon et le cristal	92
5.1	Taux de lessivage pour les traitements à base d'acide citrique et de glycérol, réalisés à 103°C pendant 72 heures. Concentrations : réactifs : 43% (m/m), eau 57% (m/m)	99
5.2	Taux de lessivage pour les traitements à base d'anhydride succinique et de glycérol, réalisés à 103°C pendant 72 heures. Concentrations : réactifs : 44% (m/m), eau 56% (m/m)	99
5.3	Taux de lessivage pour les traitements à base d'acide tartrique et de glycérol, réalisés à 103°C pendant 72 heures. Concentrations : réactifs : 43% (m/m), eau 57% (m/m)	100
5.4	Taux de lessivage (LR) des éprouvettes traitées par la solution GCA, à différentes températures	101
5.5	Taux de lessivage (LR) des éprouvettes traitées par la solution GTA, à différentes températures	102
5.6	Taux de lessivage (LR) des éprouvettes traitées par la solution GSA, à différentes températures	102
5.7	Taux de lessivage pour les bois traités avec les formulations CA et TA à différentes températures pendant 72h : a) formulation CA, b) formulation TA	104
5.8	Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution GCA à différentes températures et sur des durées variables	105
5.9	Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution GSA à différentes températures et sur des durées variables	106
5.10	Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution GSA2, (solution GSA diluée deux fois) à différentes températures et sur des durées variables	106
5.11	Taux de lessivage (LR(%)) des éprouvettes traitées par la solution contenant différents rapports massiques d'anhydride succinique et de glycérol	108
5.12	Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par la solution GCA pendant 72 heures, à différentes températures	110

5.13	Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par la solution GTA pendant 72 heures, à différentes températures	110
5.14	Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par la solution GTA pendant 72 heures, à différentes températures	111
5.15	Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par GSA à différentes températures, et pendant des durées variables	112
5.16	Perte de masse constatée lors des essais de screening des éprouvettes traitées par GSA2 à différentes températures, et pendant des durées variables	112
5.17	Perte de masse liée à l'attaque de <i>Coriolus versicolor</i> sur des éprouvettes traitées par les formulations : a) GCA, b)GSA, et c) GTA.	114
5.18	Perte de masse liée à l'attaque de <i>Coniophora puteana</i> sur des éprouvettes traitées par les formulations : a) GCA, b)GSA, et c) GTA.	115
5.19	Pertes de masses observées lors de la 2 ^{me} exposition à <i>Coriolus versicolor</i> . En rouge la limite de 5%, en bleu, la limite de 3%	117
5.20	Isothermes de sorption de hêtre modifié par la formulation GSA et chauffé à différentes températures	121
5.21	Hystéresis correspondant aux isothermes de sorption de la figure 5.20	122
5.22	Force à la rupture en flexion pour les éprouvettes traitées par les formulation CA et TA ou imprégnées d'eau distillée et cuites à différentes températures	123
5.23	Force à la rupture en flexion pour les éprouvettes traitées par les formulations a)TA et GTA, et b) CA et GCA	124
5.24	Force à la rupture en flexion pour les éprouvettes traitées par la formulation GSA à différentes températures	125
5.25	formation de chaîne linéaire à partir de l'adduit de la formulation GSA	125
5.26	Comparaison des spectres infrarouges du hêtre non-traité, du hêtre traité avec l'acide seul, du hêtre traité avec l'acide et le glycérol, et du polymère d'acide et de glycérol hors du bois pour les formulations a) GCA, b) GTA.	127
5.27	Comparaison des spectres infrarouges du hêtre non-traité, et traité avec les formulations a) GCA, b) GTA, traité à différentes températures	128
5.28	Bandes infrarouges de hêtre traité avec la formulation GSA pendant 72h, à différentes températures, et comparaison avec le hêtre non traité et le polymère GSA seul	129

5.29	Spectre RMN du hêtre natif	133
5.30	Spectre RMN du hêtre traité avec la formulation GSA chauffé pendant 6 heures à 120°C	134
5.31	Spectre RMN du hêtre traité avec la formulation GSA chauffé pendant 24 heures à 160°C	135
5.32	Spectre RMN du hêtre traité avec la formulation GSA2 chauffé pendant 24 heures à 160°C	136
5.33	Numérotation des carbones de l'adduit formé entre l'anhydride succinique et le glycérol	138
5.34	Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 160°C. Un dépôt de polymère est apparent autour des ponctuations	139
5.35	Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 140°C. Un dépôt de polymère est apparent autour des ponctuations.	140
5.36	Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 103°C. Un dépôt de polymère est apparent au niveau d'une ponctuation scalariforme.	140
5.37	Photographie MEB d'un échantillon de bois modifié par imprégnation d'anhydride succinique et de glycérol en solution aqueuse, suivie d'un chauffage à 160°C, et ne présentant pas de dépôt de polymère apparent	141
5.38	Photographie MEB d'un échantillon de hêtre natif	141
5.39	Réactions d'estérification pouvant se produire entre les fonctions acides des produits imprégnés et les groupements hydroxyles du bois et permettant le greffage desdits produits par liaisons covalentes : (a) GCA, (b) GTA (c) GSA	143
5.40	Réactions d'estérification pouvant se produire entre les fonctions acides des produits des polymères ou oligomères formés <i>in situ</i> et les groupements hydroxyles du bois dans le cas du traitement GSA	143
6.1	Résultats de l'analyse de cycle de vie en considérant l'acide citrique comme importé de Chine	154
6.2	Résultats de l'analyse de cycle de vie en considérant l'acide citrique comme produit en Europe par voie enzymatique	155
6.3	Résultats de l'analyse de cycle de vie en considérant la fin de vie du traitement biocide comme similaire aux bois traités au chrome	156

7.1	Part des différents postes de dépenses dans le coût de revient du bois modifié	164
B.1	Histogramme présentant les taux de lessivage des bois traités avec la formulation GCA, à différentes durées et températures	202
B.2	Histogramme présentant les taux de lessivage des bois traités avec la formulation GSA, à différentes durées et températures	203
B.3	Histogramme présentant les taux de lessivage des bois traités avec la formulation GSA diluée deux fois, à différentes durées et températures	204
C.1	Pertes de masse constatées sur les éprouvettes traitées par la formulation GSA à différentes durées et températures, après des essais de screening de 6 semaines par <i>Coriolus versicolor</i>	206
C.2	Pertes de masse constatées sur les éprouvettes traitées par la formulation GSA diluée deux fois, à différentes durées et températures, après des essais de screening de 6 semaines par <i>Coriolus versicolor</i> .	207
D.1	Flux de trésorerie engendrés par une entreprise de fabrication de bois modifiés chimiquement selon le procédé envisagé	210

Liste des tableaux

1.1	Liste de champignons communs de pourriture brune , et leurs domaines de présence principaux d'après [Schmidt, 2006]	35
1.2	Liste de champignons communs de pourriture blanche, et leurs domaines de présence principaux d'après [Schmidt, 2006], (*) Présence en intérieur	37
2.1	Classes d'emploi pour les ouvrages en bois	46
2.2	Liste des substances actives autorisées pour les produits de protection du bois (1/2)	53
2.3	Liste des substances actives autorisées pour les produits de protection du bois(2/2)	54
4.1	Provenance des réactifs employés	83
5.1	TI et WPG pour les éprouvettes de $20 \times 20 \times 20mm^3$ traitées durant 72 heures. Moyenne \pm écart-type. Formulations (%m/m) (Eau distillée : eau distillée 100 ; GCA : glycérol 10, acide citrique 34, eau distillée 56 ; CA : acide citrique 34, eau distillée 66 ; GTA : glycérol 10, acide tartrique 33, eau distillée 57 ; TA : acide tartrique 33, eau distillée 67 ; GSA : glycérol 17, anhydride succinique 26, eau distillée 57	96
5.2	Formulations employées pour l'étude de l'influence de la température de traitement sur le lessivage	100
5.3	WPG avant et après lessivage pour le hêtre traité par une solution de glycérol à 10%(m/m) à différentes températures	104
5.4	Rapports massiques et molaires des formulations d'anhydride succinique et de glycérol testées à 160°C pendant 24 h	108
5.5	Valeur de l'ASE des différents traitements réalisés avec une durée de chauffage de 72 heures	119
5.6	Identification des bandes d'absorption caractéristiques du hêtre	129
5.7	Variantes ayant fait l'objet d'une analyse RMN	132

5.8	Identification des pics obtenus en spectroscopie RMN solide du ^{13}C	132
7.1	Données économiques sur le bois Accoya [®]	160
7.2	Données économiques sur le bois Kebony [®]	160
7.3	Nature, caractéristiques techniques et prix (données obtenues auprès de fabricants(F) ou estimées(E)) des équipements de production, dans le cas de la création d'une usine de traitement du bois	162
A.1	TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 72 h sur les éprouvettes de $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$.	198
A.2	TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 72 h sur les éprouvettes de $25 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$.	199
A.3	TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 24 h sur les éprouvettes de $50 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$.	199
A.4	TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 72 h sur les éprouvettes de $50 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$.	200

Annexes

Annexe A

Gains de masse obtenus lors des traitements

Tableau A.1 – TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 72 h sur les éprouvettes de $180 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$.

Formulation	Température de traitement ($^{\circ}\text{C}$)	TI (% m/m)	WPG (% m/m)
eau distillée	103	$102,8 \pm 5,4$	$-0,11 \pm 0,05$
	120	$104,3 \pm 5,4$	$-0,42 \pm 0,02$
	140	$104,6 \pm 4,5$	$-1,1 \pm 0,09$
	160	$100,4 \pm 2,5$	$-4,3 \pm 0,16$
GCA	103	$114,9 \pm 6,8$	$45,2 \pm 2,4$
	120	$123,6 \pm 6,0$	$46,3 \pm 2,5$
	140	$121,4 \pm 11,0$	$33,6 \pm 2,7$
	160	$119,2 \pm 3,9$	$24,2 \pm 0,8$
CA	103	$104,6 \pm 10,0$	$27,0 \pm 2,6$
	120	$116,6 \pm 4,5$	$24,4 \pm 1,2$
	140	$110,2 \pm 10,1$	$13,9 \pm 1,0$
	160	$108,7 \pm 11,1$	$3,5 \pm 1,6$
GTA	103	$110,2 \pm 9,4$	$38,6 \pm 2,6$
	120	$105,7 \pm 13,3$	$32,4 \pm 3,4$
	140	$119,5 \pm 3,5$	$31,5 \pm 2,1$
	160	$103,2 \pm 16,0$	$17,6 \pm 2,4$
TA	103	$104,7 \pm 4,4$	$30,8 \pm 1,4$
	120	$109,3 \pm 6,1$	$27,2 \pm 2,4$
	140	$114,7 \pm 4,7$	$21,0 \pm 1,7$
	160	$112,7 \pm 6,5$	$1,3 \pm 1,1$
GSA	103	$121,7 \pm 7,7$	$34,8 \pm 2,9$
	120	$125,3 \pm 9,3$	$36,1 \pm 4,3$
	140	$124,9 \pm 9,5$	$33,6 \pm 4,7$
	160	$121,7 \pm 12,9$	$29,1 \pm 6,9$

Tableau A.2 – TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 72 h sur les éprouvettes de $25 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$.

Formulation	Température de traitement (°C)	TI (% m/m)	WPG (% m/m)
GCA	103	$120,9 \pm 1,9$	$38,4 \pm 3,3$
	120	$126,0 \pm 3,6$	$42,6 \pm 1,4$
	140	$125,5 \pm 6,1$	$38,5 \pm 1,7$
	160	$126,0 \pm 4,7$	$28,8 \pm 1,3$
CA	103	$119,3 \pm 11,6$	$27,5 \pm 2,5$
	120	$114,3 \pm 10,7$	$21,9 \pm 1,6$
	140	$123,8 \pm 12,6$	$14,9 \pm 1,4$
	160	$116,8 \pm 9,1$	$4,1 \pm 0,6$
GTA	103	$133,6 \pm 8,7$	$47,9 \pm 3,1$
	120	$130,6 \pm 12,4$	$44,5 \pm 4,1$
	140	$134,1 \pm 9,8$	$41,3 \pm 3,1$
	160	$138,3 \pm 7,8$	$31,0 \pm 2,1$
TA	103	$120,4 \pm 7,8$	$30,5 \pm 1,6$
	120	$126,9 \pm 8,2$	$30,5 \pm 1,9$
	140	$121,2 \pm 10,3$	$21,1 \pm 2,2$
	160	$121,6 \pm 10,3$	$4,2 \pm 1,0$
GSA	103	$138,3 \pm 10,5$	$53,6 \pm 4,3$
	120	$139,2 \pm 8,5$	$51,7 \pm 2,8$
	140	$134,8 \pm 9,9$	$46,5 \pm 2,7$
	160	$129,2 \pm 10,2$	$39,1 \pm 2,9$

Tableau A.3 – TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 24 h sur les éprouvettes de $50 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$.

Formulation	Température de traitement (°C)	TI (% m/m)	WPG (% m/m)
GCA	120	$77,9 \pm 5,6$	$26,6 \pm 2,2$
	130	$79,8 \pm 5,5$	$26,6 \pm 2,1$
	140	$88,0 \pm 7,7$	$27,8 \pm 2,4$
	160	$82,0 \pm 4,5$	$20,9 \pm 1,3$
GTA	130	$115,8 \pm 15,8$	$38,6 \pm 5,6$
	140	$112,0 \pm 11,4$	$36,2 \pm 3,9$
	160	$110,5 \pm 9,8$	$29,4 \pm 3,5$
	170	$115,2 \pm 14,7$	$25,8 \pm 4,3$
GSA	120	$98,9 \pm 5,7$	$37,2 \pm 2,4$
	130	$104,4 \pm 7,4$	$38,8 \pm 2,9$
	140	$96,7 \pm 6,3$	$34,5 \pm 2,6$
	160	$89,5 \pm 10,2$	$29,3 \pm 3,4$

Tableau A.4 – TI(%) et WPG(%) obtenus avec différents traitements conduits pendant 72 h sur les éprouvettes de $50 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$.

Formulation	Température de traitement ($^{\circ}\text{C}$)	TI (% m/m)	WPG (% m/m)
GCA	120	$77,9 \pm 5,6$	$26,6 \pm 2,2$
	130	$80,5 \pm 10,7$	$25,9 \pm 3,8$
	140	$74,4 \pm 12,9$	$21,8 \pm 4,2$
	160	$81,4 \pm 10,6$	$16,2 \pm 3,4$
GTA	130	$120,1 \pm 7,6$	$39,0 \pm 2,8$
	140	$110,0 \pm 9,8$	$34,1 \pm 3,0$
	160	$114,0 \pm 18,2$	$25,6 \pm 5,1$
	170	$112,5 \pm 18,3$	$17,1 \pm 4,5$
GSA	120	$97,1 \pm 13,5$	$35,7 \pm 5,0$
	130	$108,9 \pm 15,4$	$39,3 \pm 5,8$
	140	$100,4 \pm 7,3$	$35,0 \pm 2,9$
	160	$103,0 \pm 17,4$	$31,7 \pm 5,3$

Annexe B

Taux de lessivage

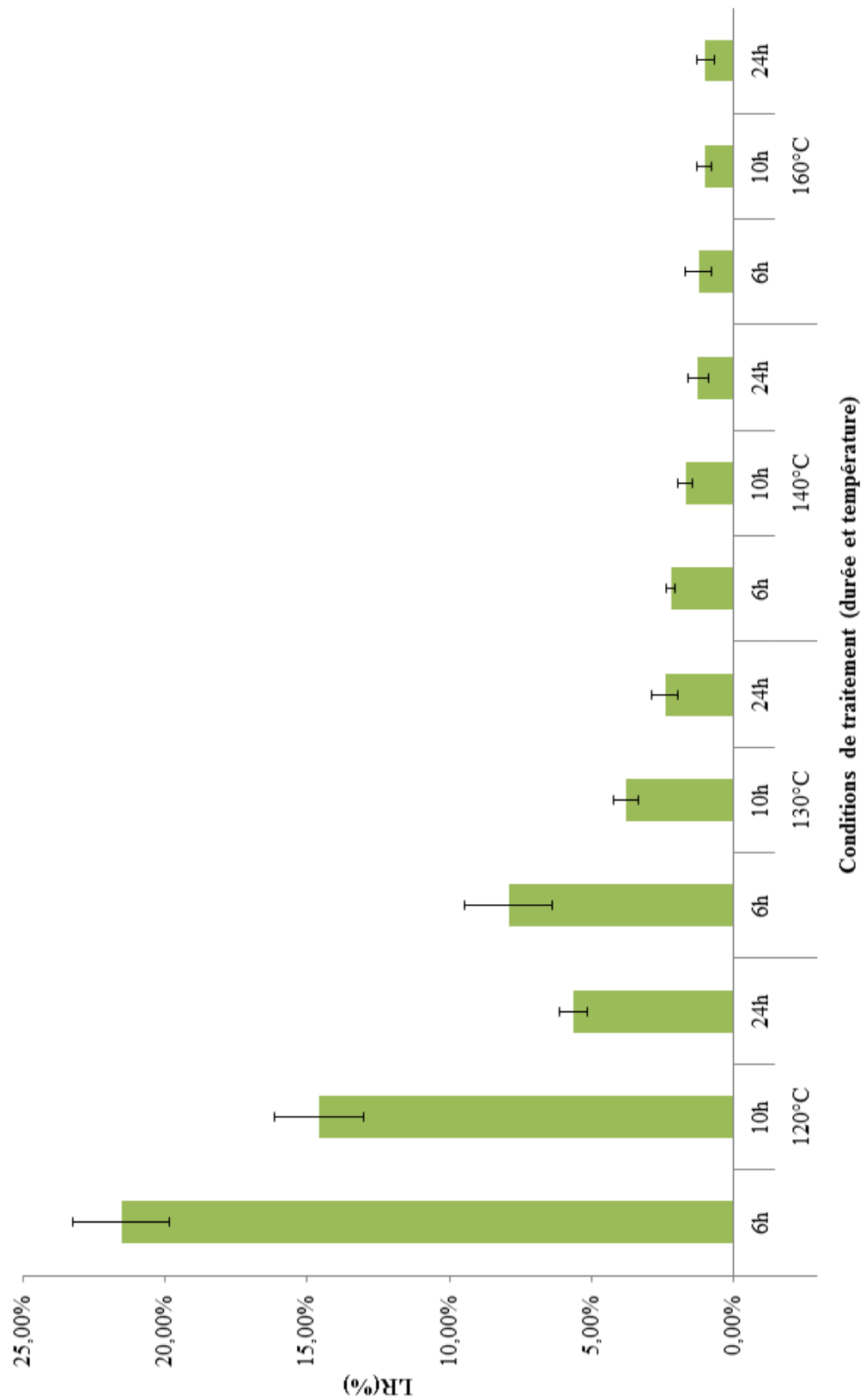


FIGURE B.1 – Histogramme présentant les taux de lessivage des bois traités avec la formulation GCA, à différentes durées et températures

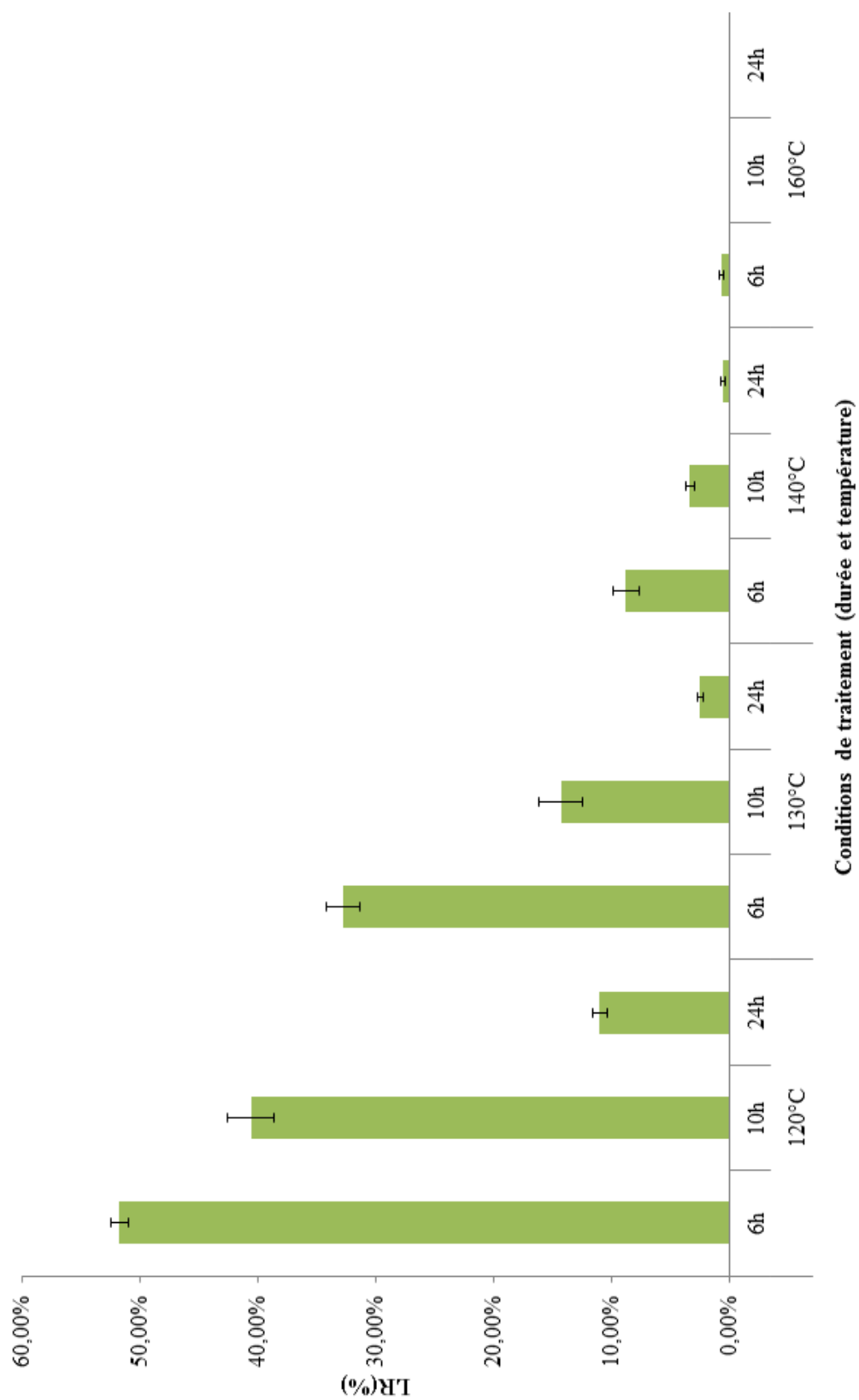


FIGURE B.2 – Histogramme présentant les taux de lessivage des bois traités avec la formulation GSA, à différentes durées et températures

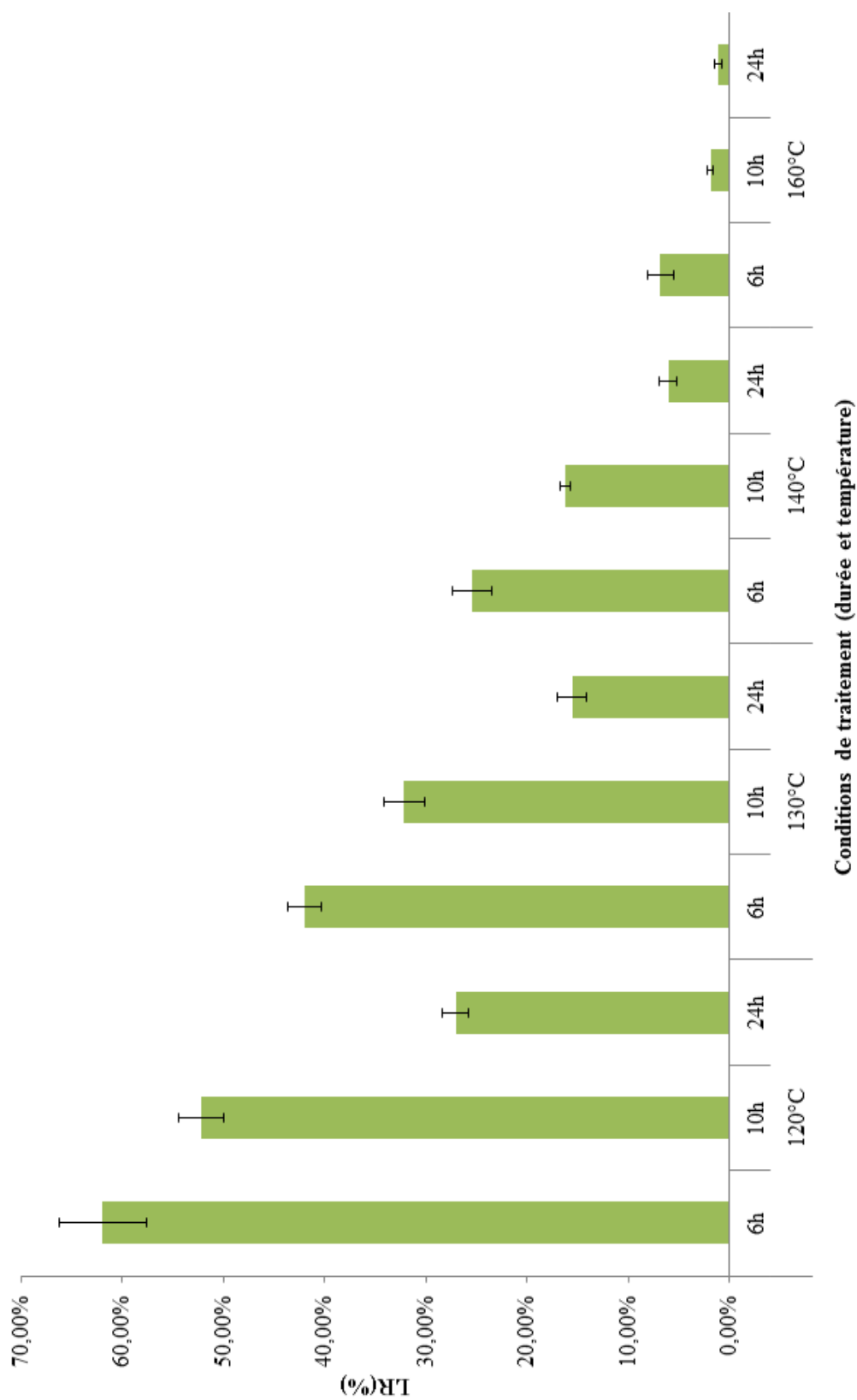


FIGURE B.3 – Histogramme présentant les taux de lessivage des bois traités avec la formulation GSA diluée deux fois, à différentes durées et températures

Annexe C

Essais de screening sur les formulations GSA et GSA2

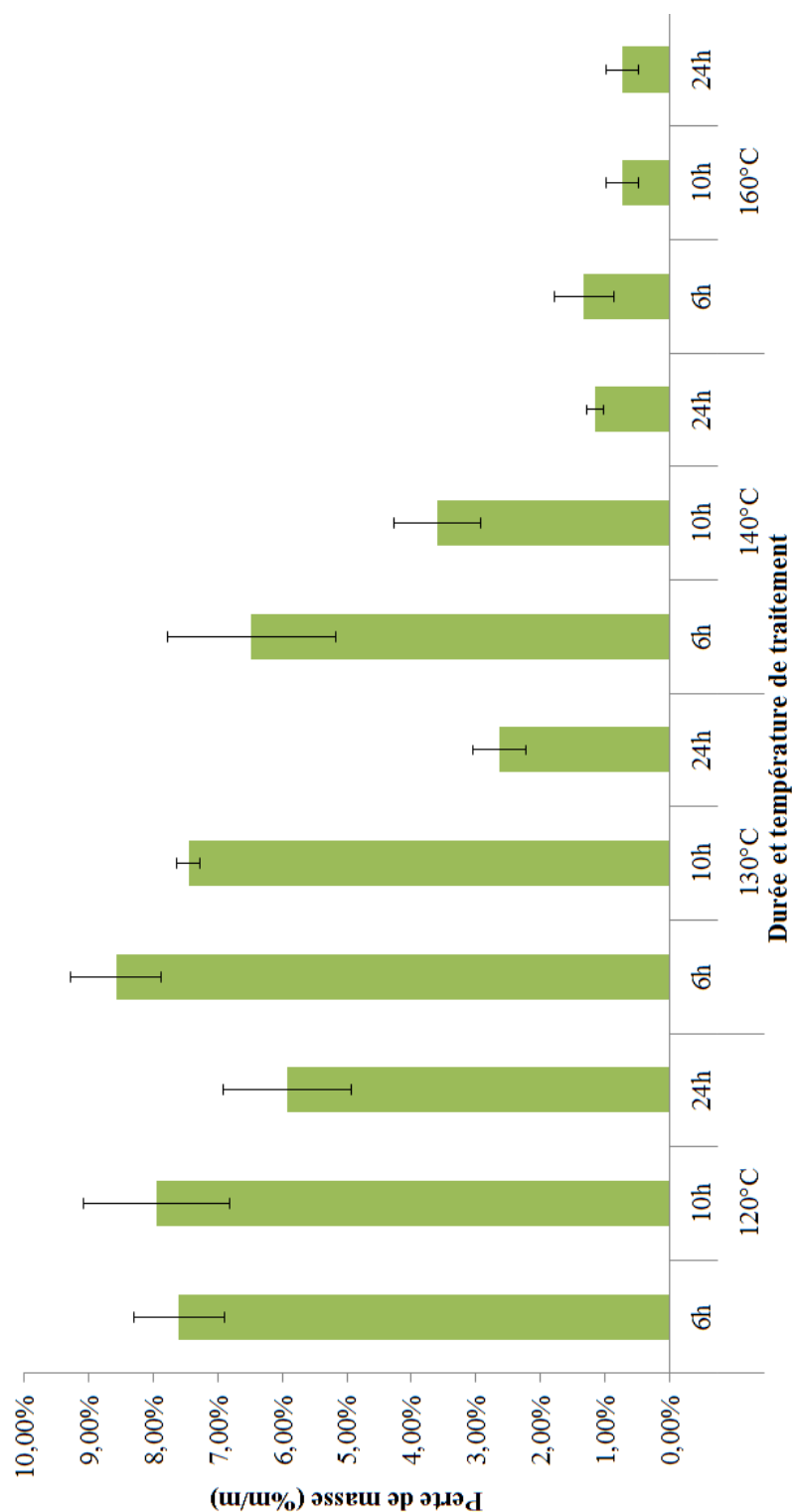


FIGURE C.1 – Pertes de masse constatées sur les éprouvettes traitées par la formulation GSA à différentes durées et températures, après des essais de screening de 6 semaines par *Coriolus versicolor*

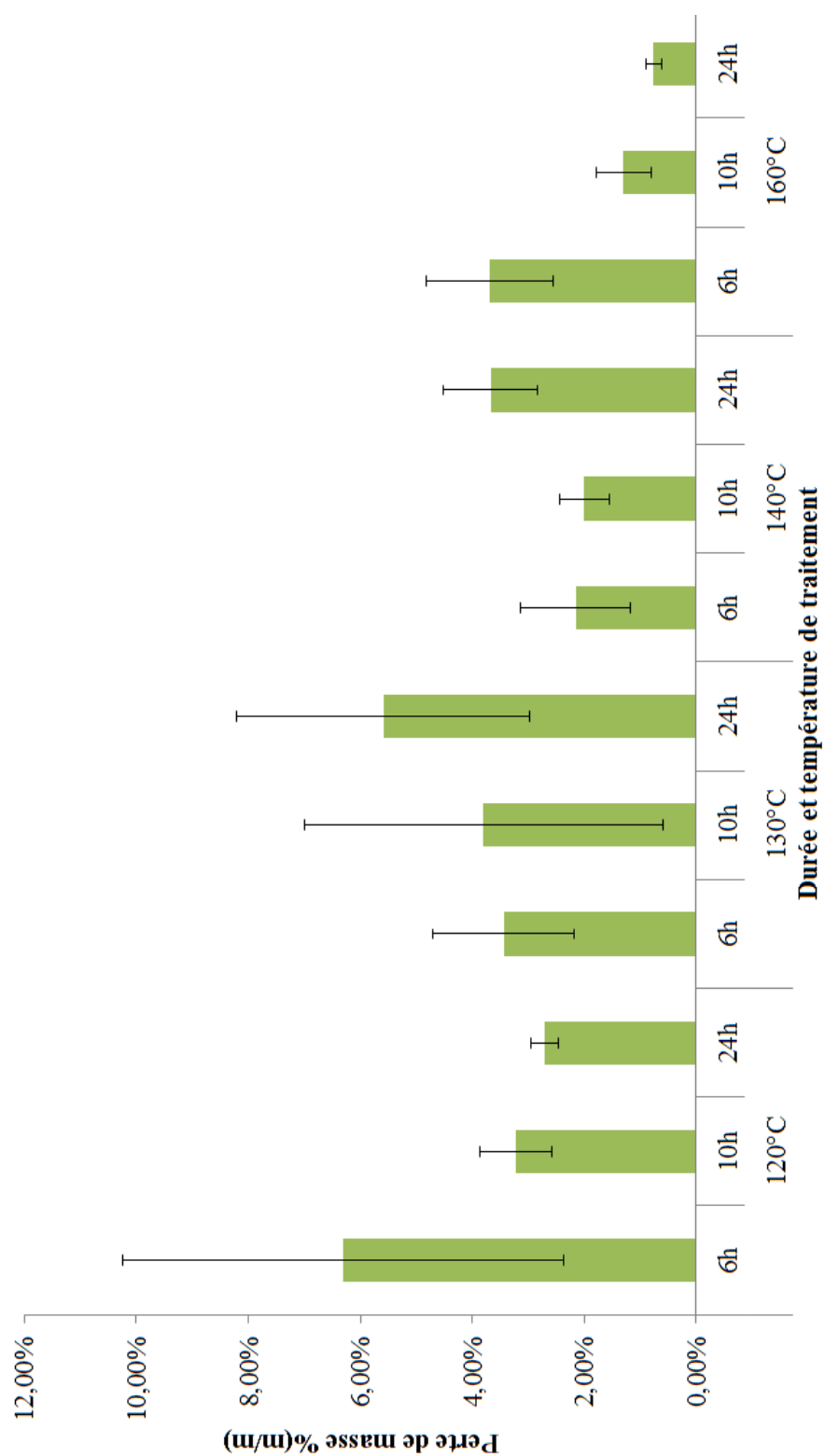


FIGURE C.2 – Pertes de masse constatées sur les éprouvettes traitées par la formulation GSA diluée deux fois, à différentes durées et températures, après des essais de screening de 6 semaines par *Coriolus versicolor*

Annexe D

Tableau des flux de trésorerie

	Année 0	Année 1	Année 2	Année 3	Année 4	Année 5	Année 6	Année 7	Année 8	Année 9	Année 10
Volume produit (m3)		2250	3750	7500	9750	9750	9750	9750	9750	9750	9750
Valeur production		4 792 279,46 €	7 987 132,43 €	15 843 739,93 €	20 591 556,93 €	20 591 556,93 €	20 591 556,93 €	20 591 556,93 €	20 591 556,93 €	20 591 556,93 €	17 446 306,53 €
Production vendue : CA	- €	4 388 984,24 €	7 314 973,74 €	14 629 947,48 €	19 018 931,73 €	19 018 931,73 €	19 018 931,73 €	19 018 931,73 €	19 018 931,73 €	19 018 931,73 €	19 018 931,73 €
Production stockée	- €	403 295,22 €	672 158,69 €	1 213 792,45 €	1 572 625,20 €	1 572 625,20 €	1 572 625,20 €	1 572 625,20 €	1 572 625,20 €	1 572 625,20 €	(1 572 625,20) €
Matières premières		3 225 687,10 €	5 376 145,17 €	10 752 290,34 €	13 977 977,44 €	13 977 977,44 €	13 977 977,44 €	13 977 977,44 €	13 977 977,44 €	13 977 977,44 €	11 619 516,63 €
Bois		990 000,00 €	1 650 000,00 €	3 300 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 054 931,51 €
achats		1 044 246,58 €	1 686 164,38 €	3 390 410,96 €	4 344 246,58 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	4 290 000,00 €	3 819 863,01 €
Stock initial		- €	54 246,58 €	90 410,96 €	180 821,92 €	235 068,49 €	235 068,49 €	235 068,49 €	235 068,49 €	235 068,49 €	235 068,49 €
Stock final		2 235 687,10 €	3 726 145,17 €	7 452 290,34 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	7 564 585,13 €
Adduit		2 725 700,71 €	4 052 820,91 €	8 268 979,69 €	10 177 991,05 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	9 687 977,44 €	5 441 192,81 €
achats		- €	490 013,61 €	816 689,35 €	1 633 378,70 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €
Stock initial		490 013,61 €	816 689,35 €	1 633 378,70 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	2 123 392,32 €	- €
Stock final		654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €	654 544,00 €
Charges externes		10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €	10 000,00 €
Comptable / Avocat / Paye		4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €	4 000 000,00 €
Communication		184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €	184 992,00 €
Frais commerciaux		26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €	26 652,00 €
Frais de direction		32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €	32 900,00 €
Frais de structure		525 583,23 €	554 843,13 €	627 992,87 €	671 882,71 €	671 882,71 €	671 882,71 €	671 882,71 €	671 882,71 €	671 882,71 €	671 882,71 €
Frais de personnel		112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €	112 320,00 €
MO production		150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €	150 120,00 €
MO administrative		216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €	216 000,00 €
MO commerciale		43 889,84 €	73 149,74 €	146 299,47 €	190 189,32 €	190 189,32 €	190 189,32 €	190 189,32 €	190 189,32 €	190 189,32 €	190 189,32 €
Commission commerciaux		3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €	3 253,39 €
Taxe d'apprentissage		138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €	138 460,00 €
Dotation aux amortissements		248 005,12 €	1 263 140,13 €	3 670 452,73 €	5 148 692,78 €	5 148 692,78 €	5 150 452,78 €	5 150 452,78 €	5 150 452,78 €	5 150 452,78 €	4 363 663,18 €
Résultat avant impôts		82 668,37 €	421 046,71 €	1 223 484,24 €	1 716 230,93 €	1 716 230,93 €	1 716 817,59 €	1 716 817,59 €	1 716 817,59 €	1 716 817,59 €	1 454 554,39 €
Impôt sur les sociétés IS		165 336,75 €	842 093,42 €	2 446 968,48 €	3 432 461,85 €	3 432 461,85 €	3 433 635,18 €	3 433 635,18 €	3 433 635,18 €	3 433 635,18 €	2 909 108,79 €
Résultat net		2 060 800,00 €	980 553,42 €	2 585 428,48 €	3 570 921,85 €	3 570 921,85 €	3 570 335,18 €	3 570 335,18 €	3 570 335,18 €	3 570 335,18 €	3 045 808,79 €
Achat immobilisation		1 250 677,47 €	0 €	2 010 358,33 €	2 010 358,33 €	2 010 358,33 €	0 €	0 €	0 €	0 €	(5 244 614,95) €
Capacité d'autofinancement CAF		(3 311 477,47) €	203 189,27 €	575 070,15 €	2 364 706,85 €	3 570 921,85 €	3 570 335,18 €	3 570 335,18 €	3 570 335,18 €	3 570 335,18 €	8 290 423,74 €
Flux de trésorerie Net (Cash Flow)		289 330,24 €	184 298,65 €	496 767,22 €	1 945 450,18 €	2 797 910,71 €	2 664 239,09 €	2 537 370,56 €	2 416 543,39 €	2 301 469,89 €	5 089 601,01 €
Flux net de trésorerie actualisé		(3 311 477,47) €	(3 022 147,23) €	(2 837 848,57) €	(2 341 081,36) €	(2 402 279,53) €	5 066 518,62 €	7 603 889,17 €	10 020 432,56 €	12 321 902,46 €	17 411 503,47 €
Flux net de trésorerie actualisés cumulés											
VAN=											17 411 503,47 €

FIGURE D.1 – Flux de trésorerie engendrés par une entreprise de fabrication de bois modifiés chimiquement selon le procédé envisagé

Annexe E

Communications

Articles dans des journaux internationaux à comité de lecture

- N. Konai, A. Pizzi, D. Raidandi, M.C. Lagel, C. L'Hostis, C. Saidou, A. Hamido, S. Abdalla, F. Bahabri, A. Ganash, Aningre (*Aningeria* spp.) tannin extract characterization and performance as an adhesive resin, *Industrial Crops and Products* 77, 2015, 225–231
- C. L'Hostis, M-F. Thévenon, E. Fredon, P. Gérardin, Improvement of beech wood properties by in situ formation of polyesters of citric and tartaric acid in combination with glycerol, *Holzforschung* (accepté)

Communications orales

- **Biopolymers and bio-based compounds for wood chemical preservation**, C. L'Hostis, C. Grosse, G. Tondi, M-F. Thévenon, M.Noël, E. Fredon, P. Gérardin, 3rd Biopolymers 2015 International Conference, Nantes, Décembre 2015
- **Improving wood decay resistance by means of bio-based co-polyesters**, C. L'Hostis, M-F. Thévenon, E. Fredon, P. Gérardin, Nanocellulose and Wood Functional Materials NFZ meeting, Fribourg, Allemagne, Février 2016
- **Enhancing wood properties through bio-based and non-biocidal co-polyesters**, C. L'Hostis, M-F. Thévenon, E. Fredon, P. Gérardin, 47th annual meeting of the International Research Group on Wood Protection, Lisbonne, Portugal, Mai 2016, Doc IRG WP 16-40740

Posters

- **Utilisation de produits bio-sourcés pour la modification chimique du bois à des fins de préservation**, C. L'Hostis, M-F. Thévenon, E. Fredon, P. Gérardin, Journées scientifiques du GRD Bois, Clermont-Ferrand, Novembre 2015
- **Amélioration de la résistance du bois vis-à-vis de la biodégradation par polymérisation in situ de composés bio-sourcés**, C. L'Hostis, M-F. Thévenon, E. Fredon, P. Gérardin, Séminaire RP2E, Nancy, Janvier 2016

Prix

- Ron Cockroft Award lors du 47ème congrès annuel de l'International Research Group on Wood Protection.
- Prix Jacques Beynel lors de la journée des Thèses des Bois 2017 organisée par le pôle de compétitivité Xylofutur.

Résumé

Afin de garantir la pérennité des ouvrages en bois, ce matériau naturellement dégradable par de nombreux organismes biologiques, doit généralement subir des traitements de protection. L'usage de produits biocides est actuellement la solution la plus employée pour conférer au bois une durabilité supplémentaire. Cependant, devant la problématique environnementale qu'ils soulèvent, l'utilisation de substances biocides est de plus en plus limitée par la réglementation. Des alternatives à l'emploi de biocides ont été développées pour augmenter la durabilité du bois : le traitement thermique et la modification chimique. Le traitement thermique consiste en la dégradation contrôlée des macromolécules du bois, pour le rendre plus hydrophobe, plus stable dimensionnellement et plus résistant à l'attaque des champignons de dégradation. Cependant ce type de traitement affaiblit les propriétés mécaniques du matériau. La modification chimique consiste en l'imprégnation de molécules au sein du matériau, lesquelles vont ensuite réagir avec les constituants du bois pour modifier sa structure chimique.

Au cours de cette thèse, des traitements à base de molécules bio-sourcées ont été développés. Ainsi, les traitements opérés sur du hêtre, essence particulièrement sensible à la biodégradation et dimensionnellement instable, ont permis d'améliorer sensiblement ces propriétés. La formation in situ de polyesters de glycérol et de différents acides carboxyliques engendre un matériau plus résistant mécaniquement que les bois traités thermiquement, tout en apportant également une stabilité dimensionnelle et une durabilité renforcées. Les différents acides carboxyliques employés ont, de plus, induit des comportements différents au regard des différentes propriétés étudiées, mettant en lumière l'importance de la structure chimique des réactifs employés.

Le traitement le plus prometteur a fait l'objet d'une étude économique montrant la viabilité de l'industrialisation du procédé, qui permettrait alors l'obtention d'un bois modifié utilisable en classe d'emploi 3, tout en valorisant une ressource abondante et sous-exploitée.

Mots-clés : bois, protection, stabilisation, glycérol, polyesters, traitement thermique

Abstract

In order to guarantee the sustainability of structure made of wood, this material, which is naturally degradable by many biological organisms, must generally undergo protection treatments. The use of biocidal products is currently the most employed solution to confer the wood additional durability. However, facing of the environmental problem they raise, their use tends to be increasingly limited by regulation. Alternatives to the use of biocides have been developed to increase the durability of wood : heat treatment and chemical modification. Heat treatment consists of the controlled degradation of wood macromolecules to make it more hydrophobic and therefore more dimensionally stable and more resistant to the attack of the fungi of degradation, but weakens its mechanical properties. Chemical modification involves the impregnation of molecules within the material, which then react with the constituents of the wood to modify its chemical structure.

During this thesis, treatments based on bio-based molecules have been developed. Thus, the treatments carried out on beech, a species which is particularly sensitive to biodegradation and dimensionally unstable, have made possible to improve substantially these properties. The in situ formation of polyesters of glycerol and various carboxylic acids produces a material more resistant mechanically than thermally treated wood, while also providing enhanced dimensional stability and durability. The various carboxylic acids employed have also induced different behavior with regard to the various properties studied, highlighting the importance of the chemical structure of the reagents employed.

The most promising treatment was the subject of an economic study showing the viability of the industrialization of the process, which would then make it possible to produce a modified wood that can be used in use class 3, while enhancing an abundant under-exploited resource.

Keywords : wood, protection, stabilization, glycerol, polyesters, heat treatment