



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>



THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Spécialité Science du Bois et des Fibres

Présentée par

Aurélia IMBERT

Soutenance publique prévue le 19 décembre 2017

Vers une voie de valorisation du hêtre **Synthèse de monomères furaniques biosourcés et furfurylation**

Membres du jury :

Rapporteurs : **Mme Marie- France Thévenon**, Docteur HDR, CIRAD, Montpellier

M. Joris Van Acker, Professeur, Université de Gand

Examineurs : **M. Philippe Gérardin**, Professeur, Université de Lorraine

M. Edmond Wozniak, Docteur, W.ED. Consulting

M. Emmanuel Fredon, Maître de Conférences, Université de Lorraine

Mme Christine Gérardin, Professeur, Université de Lorraine
(Directrice de thèse)

Invités : **Mme Laure Morel**, Professeur, Université de Lorraine

M. Benoit Laibe, Directeur, Métallerie du Sud Lorrain

M. Eric Masson, Responsable pôle R&D, Critt-Bois, Epinal

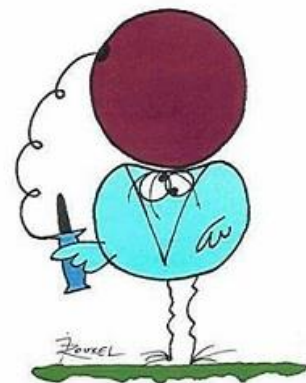
A mon grand-père, René

A ma grand-mère, Richarde

A mes parents, Roselyne et Michel

(Ainsi qu'à la devise des Shadoks)

Les devises Shadok



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à l'ensemble du jury. Au Pr. Joris Van Acker, et au Dr. Marie-France Thévenon pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse en tant que rapporteurs. Ainsi qu'au Pr. Philippe Gérardin, au Dr. Edmond Wozniak, au Pr. Laure Morel, au Dr. Eric Masson et à Mr. Benoit Laibe pour avoir accepté d'évaluer ma thèse et pour leurs conseils lors de la soutenance.

Cette thèse, qui s'apparente à une aventure semée de joies et de difficultés, n'aurait pas été ce qu'elle est sans celles et ceux qui m'ont soutenu, aidé, boosté, ... durant toutes ces années.

Alors merci à tous !

Au Pr. Philippe Gérardin, directeur du LERMaB, pour avoir été présent tout au long de ce projet et pour ses conseils scientifiques.

Au Pr. Christine Gérardin, ma directrice de thèse, qui m'a d'abord connue comme stagiaire se lançant, un peu paniquée dans la chimie et la formulation de produits. Je tiens à vous remercier pour votre encadrement, votre soutien et vos conseils, en particulier en chimie. Merci pour les opportunités auxquelles j'ai pu accéder grâce à vous.

Au Dr. Emmanuel Fredon, mon co-encadrant de thèse à l'ENSTIB, qui a suivi mon travail de thèse et a su m'apporter ses conseils lors de la rédaction.

Ce manuscrit et les résultats obtenus n'auraient pas aboutis sans un certain nombre de personnes.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel et les enseignants chercheurs du LERMaB qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse.

En particulier, merci à Nicolas Houssement dit Nico et Emmanuel Martin dit Manu pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée, vous avez toujours eu une solution pour me dépanner et pour me faire sourire. Merci à Laetitia Mouritany pour ton aide sur le plan administratif et tes conseils. Merci à Corinne Courtehoux pour ton aide constante et sur le travail de correction que tu accepté de réaliser sur ton temps libre. Merci à tous les quatre pour votre gentillesse, je ne l'oublierai pas. Merci au Dr. Stéphane Dumarçay pour ta disponibilité, ta bonne humeur et ta patience. Merci au Dr. Hubert Chapuis, tu as commencé ton poste en tant que maître de conférences alors que je

commençais ma thèse, ça nous a permis de « grandir » ensemble au sein du labo et d'aller se mesurer l'un à l'autre sur des pompes au sport. Je l'admets, je suis battue à plate couture. Merci au Dr Isabelle Ziegler-Devin pour le temps que tu as pris afin de discuter avec moi de l'hydrolyse des sucres, je sais maintenant que tout n'est pas d'ordre un.

Je remercie les stagiaires, les doctorants et post-doctorants qui j'ai pu côtoyer durant trois ans et qui ont contribué, entre autre, à la bonne humeur au sein du laboratoire.

Thomas pour m'avoir soutenu et aidé quand j'étais stagiaire et doctorante et pour ta patience face à une novice de la chimie et surtout de la RMN. Zineb pour nos discussions, nos fous rires, les séances de sport et surtout ton soutien inébranlable. Zahra, que je connais depuis le master, avec qui je partage de nombreux souvenirs. Nous aurons ensemble réalisé notre doctorat et gagné une amie. Solafa pour m'avoir fait goûter ce génial taboulé syrien. Merci à la fine équipe : Thibaud et Matthieu pour nos soirées à philosopher sur le sens de la vie (à des heures bien trop avancées), le ski, les soirées jeux, votre bonne humeur et votre soutien. Wissem, mon voisin de bureau et camarade à toute heure du café. Clémentine, la petite dernière, qui m'a connue au meilleur moment, la fin de rédaction. Merci pour ta positive attitude, tes neurones disponibles et nos chansons Walt Disney. Merci à Anne, Christie, Géraldine, Leslie, Juting, Prabu , Benoît, Dorra dit dodozilla, Sara,... pour vos sourires, les soirées...

A ma famille. Mes parents qui ont toujours été là pour moi et ma sœur. L'éducation et les principes que vous nous avez transmis, ainsi que votre soutien et vos encouragements m'ont permis d'être celle que je suis aujourd'hui. J'ai pour vous une profonde admiration et je vous serai éternellement reconnaissante. Ma petite sœur, Victoria, avec qui j'ai eu de longues discussions et qui m'a soutenue durant ces trois ans. A ma grand-mère, Richarde, qui m'a permis de tenir quand cela n'allait pas.

Enfin ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec de multiples partenaires. Merci au CRITT Bois et à MSL. Et je tiens à remercier l'entreprise Séparex chez qui j'ai réalisé des essais et qui m'a toujours accueillie chaleureusement.

Abréviations

AC : Acide citrique

AcM : Acide maléique

AE : Acétate d'éthyle

AF: alcool furfurylique

AI : Acide Itaconique

AM: anhydride maléique

ASE: Anti Swelling Efficiency

AT : Acide tartrique

BHMF: 2, 5-Bis(hydroxyméthyl)furane

CCM: Chromatographie sur Couche Mince

Cv: Coriolus versicolor

DCM : Dichlorométhane

Equiv.: Equivalent

EtOH : Ethanol

GC-MS : Gas Chromatography – Mass Spectroscopy

HB: Hardness Brinell

5-HMF: 5-hydroxyméthylfurfural

IR-ATR : Infra Red-Attenuated Total Reflectance

MeOH : Méthanol

5-MF: 5-méthylfurfural

MOE: module d'élasticité

MOR: module de rupture

PFA: poly (alcool) furfurylique

PH : Potentiel d'Hydrogène

PM : Perte de Masse

ppm : partie par million

PSF : Point de Saturation des Fibres

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMN CP-MAS : Cross Polarization-Magic Angle Spinning

WL: Weight loss

WPG : Weight Percent Gain

Liste des figures

Figure 1: Volume de bois vivant sur pied par essence ¹	23
Figure 2 : Exemples d'application du bois furfurylé	25
Figure 3 : Résumé des principaux objectifs de la thèse	26
Figure 4: Les différents tissus du tronc	31
Figure 5: Exemple d'un plan ligneux de résineux : pin sylvestre ¹²	32
Figure 6: Exemple d'un plan ligneux de feuillus : le frêne ¹²	33
Figure 7 : Monomères précurseurs de la lignine (ou monolignols)	36
Figure 8 : Structure partielle de la lignine de hêtre ¹⁹	37
Figure 9 : Représentation de la structure moléculaire de la cellulose	38
Figure 10 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans la cellulose	38
Figure 11 : Région cristalline et amorphe de la cellulose	39
Figure 12 : Principale structure de galactoglucomannanes de résineux ²⁴	40
Figure 13 : Principale structure d'arabinoglucuronoxylanes de résineux ²⁴	40
Figure 14 : Principale structure du O-acétyl-4-O--méthylglucuronoxylane de feuillus ²⁴	41
Figure 15 : Principale structure de glucomannane de feuillus ²⁴	41
Figure 16a (gauche) : Représentation schématique de la structure générale de la paroi cellulaire d'une cellule de bois ²⁶	43
Figure 17: Etat du bois selon l'élimination de l'eau	45
Figure 18 : Déformation du bois en fonction du débit ³⁰	45
Figure 19: Photographie de hêtres (à gauche). Bureau et chaise en hêtre (à droite)	47
Figure 20: a) Bleuissement du pin b) Champignon de pourriture brune c) champignon de pourriture blanche ⁵²	55
Figure 21: a) Trous de sortie des capricornes b) Vrille adulte c) Lyctus à l'état larvaire	56
Figure 22: a) Carte de France des zones infestées au 1er janvier ⁵⁷ b) Bois attaqué par les termites ⁵²	57
Figure 23: a) Trempage b) Aspersions c) Autoclave d'essences de bois	67
Figure 24: Modification du bois à l'échelle cellulaire ⁷⁷	73
Figure 25 : Modification du bois à l'échelle moléculaire (inspirée de Norimoto et al ⁷⁷)	73
Figure 26 : Réaction d'acétylation du bois avec l'anhydride acétique	74
Figure 27 : Réaction du bois avec le DMDHEU	76
Figure 28 : Condensation et réticulation de l'alcool furfurylique	79
Figure 29 : Réaction suggérée de l'alcool furfurylique avec une unité guaiacyl des lignines	79
Figure 30 : A gauche, résidence universitaire à Trondheim (Norvège) avec un bardage réalisé en bois Kebony: A droite, une péniche scientifique à Miami (USA) avec un platelage en bois Kebony ¹²³	81
Figure 31 : Pin radiata traité par furfurylation. Evolution au cours du temps et de la météo ¹²⁵	82
Figure 32: Représentation du furfural	85
Figure 33: Composés dérivés du furfural ^{140,141}	87
Figure 34 : Schéma général d'obtention du furfural	88
Figure 35 : Mécanisme d'hydrolyse d'obtention du xylose ¹³⁸	88
Figure 36 : Mécanismes possibles de déshydratation du xylose en furfural ¹⁴⁶	90
Figure 37 : Hydrogénation générale du furfural en alcool furfurylique	96
Figure 38: Représentation de l'alcool furfurylique	97
Figure 39 : Montage d'hydrodistillation utilisé pour l'hydrolyse de la sciure de hêtre	105
Figure 40 : a) Sciure de hêtre avant tamisage b) particules de hêtre après passage au tamis	106
Figure 41 : Structure des molécules hydrogénées a. 5-hydroxyméthylfurfural b. 5-méthylfurfural c. xylose	109
Figure 42 : Autoclave d'imprégnation et polymérisation ; éprouvettes initiales	114

Figure 43 : Rampe de polymérisation en fonction du solvant	115
Figure 44 : Découpe des éprouvettes en fonction de la caractérisation	117
Figure 45: a) Développement du mycélium b) Eprouvettes traitées et témoin	119
Figure 46 : Dispositif pour le protocole de la stabilité dimensionnelle	121
Figure 47 : Machine INSTRON de flexion trois points	122
Figure 48 : Procédé d'imprégnation	124
Figure 49 : Schéma général de l'élaboration de l'alcool furfurylique à partir du hêtre	129
Figure 50 : Réaction générale de l'hydrogénation par transfert du furfural en alcool furfurylique	153
Figure 51 : Réaction d'hydrogénation du furfural en présence de formiate d'ammonium et du catalyseur, Pd/C.	154
Figure 52 : Réaction d'hydrogénation du furfural en présence de formiate de potassium et d'un catalyseur à base de palladium	156
Figure 53 : Réduction du 5-hydroxyméthylfurfural et du 5-méthylfurfural	159
Figure 54 : Hydrogénation du xylose en xylitol	162
Figure 55 : Hydrogénation de l'acide lévulinique.....	163
Figure 56 : Schéma général des étapes du procédé de modification du bois de hêtre	165
Figure 57 : Bois avant et après traitement de furfurylation	167
Figure 58 : Attribution des carbones sur le PAF.....	169
Figure 59 : Spectre CPMAS ¹³ C RMN du hêtre traité (vert), de la résine (rouge) et du témoin (bleu)	169
Figure 60 : Première rampe de températures dans une solution aqueuse	171
Figure 61 : a) Photographie de l'éprouvette traitée à l'eau à la sortie de la polymérisation. b) Zoom sur les fissures du bois traité.....	171
Figure 62 : Deuxième rampe de températures dans l'eau	172
Figure 63 : Rampe de températures finale dans l'eau	173
Figure 64 : Photographie des échantillons après imprégnation et polymérisation	176
Figure 65 : Formation des anhydrides acides résultant de la déshydratation de la fraction butanedioïque.	190
Figure 66 : Réaction d'estérification entre un groupement hydroxyle du bois et l'anhydride maléique	191
Figure 67 : Réaction de Diels-Alder entre une chaîne PAF et l'anhydride maléique	191

Liste des graphes

<i>Graphe 1 : Teneur en pentose de quelques biomasse végétales^{7,157}</i>	91
<i>Graphe 2 : Composition de la sciure de hêtre (Fagus sylvatica)</i>	132
<i>Graphe 3 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de l'acide.</i>	135
<i>Graphe 4 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en fonction de l'acide</i>	137
<i>Graphe 5 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de l'acide.</i>	138
<i>Graphe 6 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de la température.</i>	139
<i>Graphe 7 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction du temps de réaction.</i>	142
<i>Graphe 8 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de la taille des particules.</i>	145
<i>Graphe 9 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction du ratio solide-liquide (RSL).</i>	146
<i>Graphe 10 : Gain de masse après polymérisation</i>	175
<i>Graphe 11 : Perte de masse (%) après lessivage des éprouvettes traitées</i>	177
<i>Graphe 12 : Perte de masse après Soxhlet</i>	179
<i>Graphe 13 : Effet de la quantité de catalyseur sur le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR)</i>	180
<i>Graphe 14 : Dureté de Brinell (HB) en fonction du traitement</i>	181
<i>Graphe 15 : Efficacité antigonflement (ASE) après traitement avec une solution à 25% d'alcool furfurylique</i>	182
<i>Graphe 16 : Perte de masse moyenne après l'attaque fongique pour chaque traitement</i>	184
<i>Graphe 17 : Perte de masse moyenne après lessivage et attaque fongique en fonction du traitement</i>	185
<i>Graphe 18 : Gain de masse obtenu après polymérisation en fonction du catalyseur utilisé</i>	189
<i>Graphe 19 : Perte de masse après lessivage au Soxhlet</i>	192
<i>Graphe 20 : Mesure de la stabilité dimensionnelle suite à la polymérisation de l'AF</i>	193
<i>Graphe 21 : Variation du MOE et du MOR en fonction du traitement appliqué</i>	195
<i>Graphe 22 : Evaluation de la dureté Brinell selon le traitement</i>	196
<i>Graphe 23 : Mesure de la perte de masse après attaque de Coriolus versicolor</i>	197
<i>Graphe 24 : Influence de la concentration en monomère d'AF et du solvant sur le gain de masse</i>	200
<i>Graphe 25 : Evaluation de la perte de masse après lessivage des éprouvettes furfurylées</i>	202
<i>Graphe 26 : Mesure de la stabilité dimensionnelle en fonction du traitement appliqué</i>	203
<i>Graphe 27 : Mesure du MOE et du MOR en fonction du traitement de furfurylation</i>	205
<i>Graphe 28 : Evaluation de la dureté Brinell</i>	207
<i>Graphe 29 : Perte de masse des éprouvettes traitées et non lessivées</i>	208
<i>Graphe 30 : Perte de masse des éprouvettes traitées et lessivées</i>	209
<i>Graphe 31 : Gain de masse en fonction de la solution d'imprégnation</i>	212
<i>Graphe 32 : Perte de masse après lessivage des éprouvettes traitées</i>	213
<i>Graphe 33 : Effet de l'imprégnation de solution d'alcool furfurylique sur la mesure du MOE et du MOR</i>	214
<i>Graphe 34 : Efficacité antigonflement après imprégnation et polymérisation de solutions</i>	215
<i>Graphe 35 : Résistance à l'attaque fongique d'éprouvettes traitées avec de l'alcool furfurylique</i>	216

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des bois de la zone tempérée ¹³	33
Tableau 2 : Composition hémicellulosique : Récapitulatif ²⁴	42
Tableau 3 : Compositions hémicellulosiques de quelques essences ²⁴	42
Tableau 4 : Composition en polymère du hêtre	48
Tableau 5 : Composition en monosaccharides du hêtre	48
Tableau 6 : Classes d'emploi, application au bois massif et aux matériaux à base de bois (NF EN 335) ⁵⁹	60
Tableau 7 : Classe de durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois vis-à-vis des organismes de dégradation du bois ⁴⁴	62
Tableau 8 : Classe d'emploi et durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores ⁶³	62
Tableau 9 : Classes d'imprégnabilité et exemples pour le bois parfait de quelques essences ⁴⁴	65
Tableau 10 : Classes d'imprégnabilité et exemples pour l'aubier de quelques essences ⁴⁴	65
Tableau 11 : Classes de pénétration et ses exigences ⁶⁴	65
Tableau 12 : Relation entre classes d'emploi et traitement ⁶⁶	68
Tableau 13 : Procédés industriels pour la production de furfural ^{138,161}	92
Tableau 14 : Tableau des conditions testées	106
Tableau 15 : Conditions expérimentales testées lors de l'hydrogénation du furfural	108
Tableau 16 : Conditions de réaction pour l'hydrogénation de molécules carbonylées	111
Tableau 17 : Solutions d'imprégnation	116
Tableau 18 : Classes de durabilité en fonction de la dégradation fongique	120
Tableau 19 : Produits chimiques utilisés	125
Tableau 20 : Composition en monomères saccharidiques dans l'hydrolysate après le protocole de la lignine de Klason	132
Tableau 21 : Hydrogénation du furfural catalysée par Pd/C en présence de formiate d'ammonium comme donneur d'hydrogène	154
Tableau 22 : Hydrogénation du furfural catalysée par un catalyseur à base de Pd en présence de formiate de potassium comme donneur d'hydrogène	156
Tableau 23 : Hydrogénation de composés carbonylés par un catalyseur à base de Pd en présence de formiate de potassium comme donneur d'hydrogène	159
Tableau 24 : Hydrogénation du xylose en xylitol par un catalyseur à base de Pd en présence de formiate de potassium comme donneur d'hydrogène	162
Tableau 25 : Première campagne, les solutions d'imprégnation	174
Tableau 26 : Solution d'imprégnation : choix du catalyseur	188
Tableau 27 : Solutions d'imprégnation : changement du solvant et de la concentration en AF	199
Tableau 28 : Solutions d'imprégnation des essais complémentaires	211
Tableau 29 : Résultats de l'essai d'imprégnation et de polymérisation de solution d'alcool furfurylique produit en laboratoire	217
Tableau 30 : pH des solutions	245

Table des matières

Préambule	19
<i>Introduction Générale</i>	21
<i>Mise au point bibliographique</i>	27
<i>Chapitre I : Le bois</i>	29
I.1. Le bois : Structure macro et microscopique	29
I.1.1 Structure macroscopique	29
I.1.2 Structure microscopique	31
I.2. Les constituants du bois	33
I.2.1 Les constituants “mineurs”	34
I.2.2 La lignine	35
I.2.3 La cellulose.....	37
I.2.4 Les hémicelluloses	39
I.3. La paroi cellulaire du bois	42
I.4. Le bois, un matériau hygroscopique et biodégradable	44
I.5. L’espèce étudiée, le hêtre	46
I.5.1. Le hêtre : Répartition et usages.....	46
I.5.2. Anatomie	47
I.5.3. Composition chimique	48
I.5.4. Propriétés	48
<i>Chapitre II : La préservation du bois</i>	50
II.1 Les agents de dégradation	50
II.1.1. Les agents abiotiques	50
II.1.2. Les agents biotiques	51
II.2. La préservation du bois	58
II.2.1. Les classes d’emploi	59
II.2.2. La durabilité naturelle.....	61
II.2.3. La durabilité conférée	63
II.2.4. La modification du bois, une alternative aux traitements conventionnels	71
<i>Chapitre III : La production de monomères furaniques.....</i>	85
III.1. Le furfural	85
III.2. Le furfural, une molécule biosourcée attractive.....	86
III.3. Mécanismes de formation du furfural	87
III.2.1 Des xylanes au xylose.....	88
III.2.2. ...du xylose au furfural	89
III.4. Procédés pour la production du furfural.....	91
III.5. L’alcool furfurylique	95

Partie Expérimentale..... 99

Chapitre I : Production de monomères furaniques à partir de déchets connexes de hêtre (Fagus sylvatica).....101

I.1. Composition chimique du hêtre : caractérisation	101
I.1.1. Le taux d'extractibles.....	101
I.1.2. Les polymères du hêtre	102
I.1.3. La lignine de Klason et Dosage des sucres	103
I.2. Production du furfural par hydrolyse acide de la sciure de hêtre.....	105
Protocole type de l'hydrolyse acide de la sciure de hêtre	105
I.3. Hydrogénation de composés carbonylés naturels.....	107
I.3.1. Réduction du furfural en alcool furfurylique	107
I.3.2. Synthèse de composés carbonylés	109

Chapitre II : Imprégnation du bois de hêtre et polymérisation in situ de l'alcool furfurylique – Caractérisation des composites.....112

II.1. Imprégnation et polymérisation du hêtre.....	113
II.1.1. Imprégnation des éprouvettes	113
II.1.2. Polymérisation de l'alcool furfurylique.....	115
II.1.3. Les solutions d'imprégnation.....	116
II.2. Caractérisation des éprouvettes	116
II.2.1. Préparation des éprouvettes	116
II.2.2. Protocole de lessivage	117
II.2.3. Protocole de lessivage par Soxhlet	118
II.2.4. Les essais microbiologiques de durabilité	118
II.2.5. Détermination de l'efficacité anti-gonflement	120
II.2.6. La flexion trois points.....	122
II.2.7. La dureté de Brinell.....	123
II.3. Imprégnation à partir d'alcool furfurylique produit	124
Analyses statistiques.....	125

Partie Résultats & Discussions.....127

Chapitre I. Etude de la faisabilité de la production d'alcool furfurylique à partir de biomasse lignocellulosique issue du bois de hêtre129

I.1. Etude de la conversion de la sciure de hêtre en furfural.....	131
I.1.1. Composition en biopolymères.....	131
I.1.2. Influence des conditions réactionnelles sur la formation du furfural	133
I.2. Hydrogénation de composés carbonylés biosourcés par transfert d'hydrogène.....	147
I.2.1. Du furfural à l'alcool furfurylique	147
a) Le procédé d'hydrogénation par transfert d'hydrogène	150
b) Mise au point de la réduction du furfural par transfert d'hydrogène.....	153
I.2.2. Autres composés biosourcés	158
a) Réduction du 5-hydroxyméthylfurfural et du 5-méthylfurfural	159
b) Réduction du xylose	162

c) Réduction de l'acide lévulinique	163
Chapitre II. Mise au point des conditions de furfurylation du bois de hêtre	165
II.1. Paramètres physiques	166
II.1.1. Conditions d'imprégnation	166
II.1.2. Conditions de polymérisation	167
II.2. Influence des formulations de traitement sur les performances du bois-composite.....	173
II.2.1. Influence du catalyseur	174
II.2.1.1. Influence de la concentration en anhydride maléique	174
II.2.1.2. Effet de la nature du catalyseur	187
II.2.2. Influence de la concentration en alcool furfurylique et du solvant.....	198
II.2.3. Essais complémentaires : Effet de l'augmentation importante du catalyseur ou du monomère sur les propriétés du bois composite.....	211
II.3. Imprégnation et polymérisation à partir d'alcool furfurylique synthétisé en laboratoire 	217
Conclusion Générale	221
REFERENCES	225
ANNEXE	245

Préambule

Cette thèse s'inscrit dans le projet AME-Région Lorraine « FURALOR » qui associe les entreprises SEPAREX, la Métallerie du Sud Lorraine (MSL), le Centre Régional d'Innovation et de Transferts Technologiques des industries du bois (Critt Bois), différentes scieries de la région et le LERMaB.

L'ensemble de ces partenaires se sont intéressés à la valorisation du hêtre lorrain à travers la mise en place d'une filière de production de bois composite de haute durabilité à partir de bois de hêtre par polymérisation in situ de monomères furaniques, obtenus eux-mêmes soit directement par diverses sources commerciales, soit fabriqués localement à partir des déchets de sciage de bois de feuillus ; cette dernière solution constituant la solution la plus pertinente dans le cadre du développement d'une filière courte.

Le projet s'est articulé autour de deux objectifs majeurs :

- *La mise au point d'un procédé de furfurylation du bois de hêtre à travers deux voies : l'imprégnation par du CO₂ supercritique (SEPERAX) et par une technique de vide-pression (LERMaB).*
- *La production d'alcool furfurylique, monomère de base pour la furfurylation du bois, à partir de furfural, lui-même issu de la sciure de hêtre. Trois techniques ont été envisagées pour obtenir le furfural : l'hydrolyse acide (LERMaB), l'hydrolyse enzymatique (LERMaB) et par voie subcritique (SEPAREX).*

Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes plus spécifiquement intéressés à la mise au point du procédé de furfurylation et la production de furfural par hydrolyse acide, puis à sa réduction en alcool furfurylique par un procédé respectueux de l'environnement.

Les résultats obtenus ont permis de déterminer les conditions optimales d'imprégnation, de séchage et de polymérisation sur le bois de hêtre, à l'échelle laboratoire avant d'être transposé sur un four semi-pilote mis au point par la société MSL.

Introduction Générale

La forêt française couvre une surface de 16,3 millions d'hectares, soit un peu plus de 28 % du territoire métropolitain. Il s'agit du troisième pays européen par sa surface forestière après la Suède et la Finlande. Le bois sur pied en France métropolitaine correspond à un volume de 2,5 milliards de m³ et les essences de feuillus sont les plus représentées à travers les chênes (pédonculé, pubescent, rouvre), le hêtre, le châtaignier, etc.

D'autre part, l'épicéa et le sapin sont les essences conifères les plus présentes (Figure 1)¹. La récolte totale de bois commercialisée en France, en 2015, était ainsi d'un peu plus de 37 000 milliers de m³ de bois ronds sur écorce et comprenait les grumes de feuillus et de conifères (bois d'œuvre), le bois d'industrie (trituration, poteaux, piquets, etc) et bois énergie². Les produits connexes, quant à eux, s'élevaient à 8000 milliers de tonnes et comprenaient les produits destinés à la trituration, les plaquettes, sciures et écorces³.

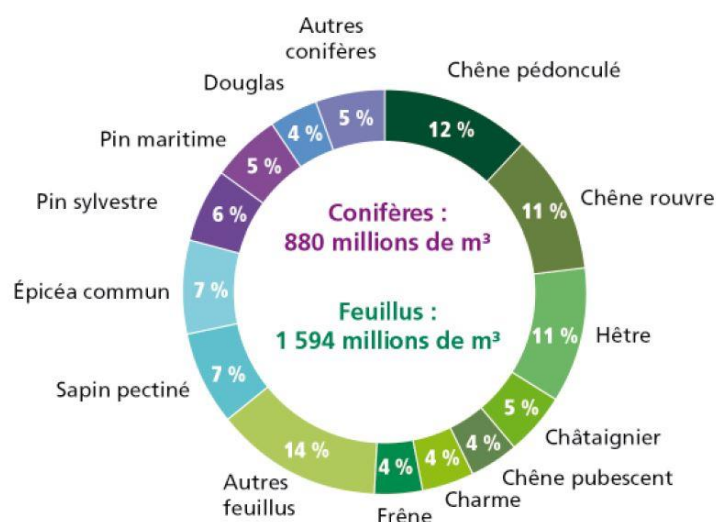


Figure 1: Volume de bois vivant sur pied par essence¹

La surface forestière lorraine est estimée à 882 000 hectares et le volume de bois vivant à 174 millions de m³. Son taux de boisement en 2015 était de 37%⁴. Si l'on prend en compte la région Grand Est (Alsace – Champagne – Ardenne – Lorraine) c'est près de deux millions d'hectares de forêt, ce qui en fait la quatrième région la plus boisée de France⁵. Le taux de boisement varie selon les départements, il est inférieur à 35% en Meurthe et Moselle et en Moselle et au-delà dans la Meuse et les Vosges. Ce dernier est le troisième département le plus boisé de France après les Landes et le Var (source IGN,

2012). Les essences forestières les plus présentes dans la région Lorraine sont dans l'ordre le chêne, le hêtre et le charme. La région Grand-Est est la deuxième région de France, après l'Aquitaine – Limousin – Poitou-Charente, pour l'exploitation du volume de bois de hêtre et première pour la récolte de bois de hêtre pour le bois d'œuvre.

Le hêtre est donc une essence fortement implantée en Lorraine, en particulier dans les Vosges. Paradoxalement bien que disponible, le hêtre est depuis plusieurs années sous-exploité. En cause, une diminution de la demande comme bois d'intérieur (ameublement), une concurrence avec les bois exotiques pour l'aménagement extérieur et avec les résineux dans la construction en ossature. D'autre part, cette essence ne peut être utilisée en extérieur en raison de sa faible durabilité naturelle et de son instabilité dimensionnelle. Sa sensibilité aux attaques abiotiques, tels que l'humidité, le rayonnement UV, et les attaques biotiques, comme les microorganismes, les champignons et les insectes peuvent conduire à une dégradation du bois et impacter ses propriétés mécaniques. L'utilisation du bois en extérieur nécessite donc un traitement préalable. Ce dernier était, jusqu'à récemment, principalement réalisé par imprégnation de produits biocides d'origine pétrochimique mais ces derniers sont de plus en plus réglementés en raison d'une part de leur origine synthétique et d'autre part de leur nocivité vis-à-vis de l'environnement et de l'homme. De plus, ces produits ne permettent pas d'augmenter la stabilité dimensionnelle de ce bois. Des réglementations restrictives et contraignantes, notamment le règlement sur les produits biocides (RPB n°528/2012)¹ - faisant suite à la directive produits biocides 98/8/CE - qui limitent l'usage de certains produits, voire les interdisent, ainsi que la loi sur l'air ont imposé la mise au point de nouvelles méthodes de préservation. De nouveaux procédés comme le traitement thermique ou la modification chimique du bois sont l'objet de nombreux travaux. La furfurylation est une de ces alternatives. Le principe est de polymériser dans le bois l'alcool furfurylique issu du furfural, obtenu lui-même par hydrolyse de la fraction hémicellulosique de la biomasse végétale.

¹ Le règlement sur les produits biocides du 22 mai 2012 régit la mise sur le marché et l'utilisation des produits biocides. Il vise à réguler les produits sur le marché, ainsi qu'à protéger l'environnement et l'homme.

La présence de ce quatrième polymère confère au bois de meilleures propriétés :

- Esthétique : le bois prend une coloration brune à brune foncée
- Durabilité conférée augmentée
- Meilleure stabilité dimensionnelle
- Densité et dureté intensifiées

Ce procédé de préservation est par ailleurs non soumis à la directive biocide. En effet, le bois furfurylé est considéré comme un matériau biologiquement inerte (rapport à son changement de structure), ce qui exclut ce type de technique du champ d'application de la directive ⁶. Une commercialisation du bois furfurylé est déjà assurée par la société Kebony[®] (anciennement WPT) sur le pin radiata, ainsi que par la société Foreco qui a lancé récemment les produits NobelWood[®] (Figure 2). Mais, même si le brevet déposé par la société Kebony[®] inclut le bois de hêtre, ce type de matériau n'est pas à l'heure actuelle développé commercialement. Un certain nombre de verrous technologiques restent à solutionner dans le cas du hêtre, notamment la stabilité dimensionnelle et la maîtrise du procédé de traitement afin d'éviter les fissures.

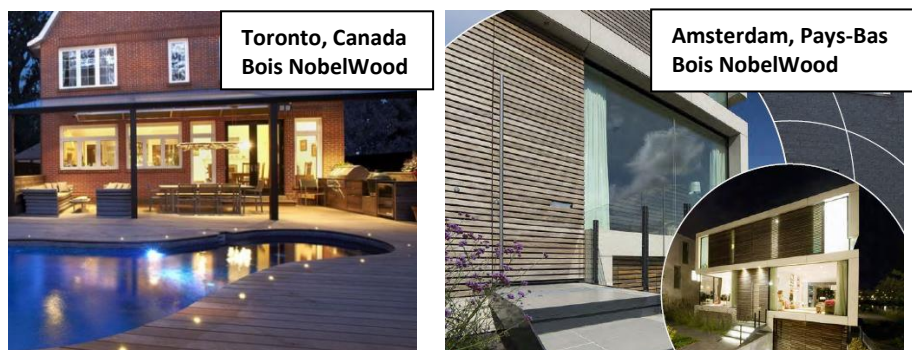


Figure 2 : Exemples d'application du bois furfurylé

Par ailleurs, le furfural est actuellement produit par l'hydrolyse de co-produits agricoles comme les coques de riz ou la bagasse ⁷. Or il est bien connu que les hémicelluloses de feuillus sont riches en pentosanes. Nous nous sommes donc intéressés à la production de furfural à partir de connexes de hêtre.

Les produits connexes de scierie et la sciure de feuillus en particulier avoisinent les 24 000 tonnes en 2006 et sont utilisés principalement pour la production de panneaux (80%), le reste étant brûlé ou non utilisé⁸. La ressource disponible dans la région est considérable, si l'on prend en compte l'ensemble du processus c'est-à-dire les rémanents, bien que

difficile à récupérer, les déchets de scieries (dosses, délignures) et celles des industries (chutes, découpes). Cette ressource s'avère sous-exploitée par rapport à son potentiel et son utilisation permettrait de développer un circuit court au sein de la région.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse avaient donc comme objectif d'étudier la faisabilité d'une filière courte de valorisation du hêtre : d'une part, la production d'alcool furfurylique à partir de co-produits de scieries lorraines et d'autre part, la mise au point d'un procédé de furfurylation du bois de hêtre (Figure 3).

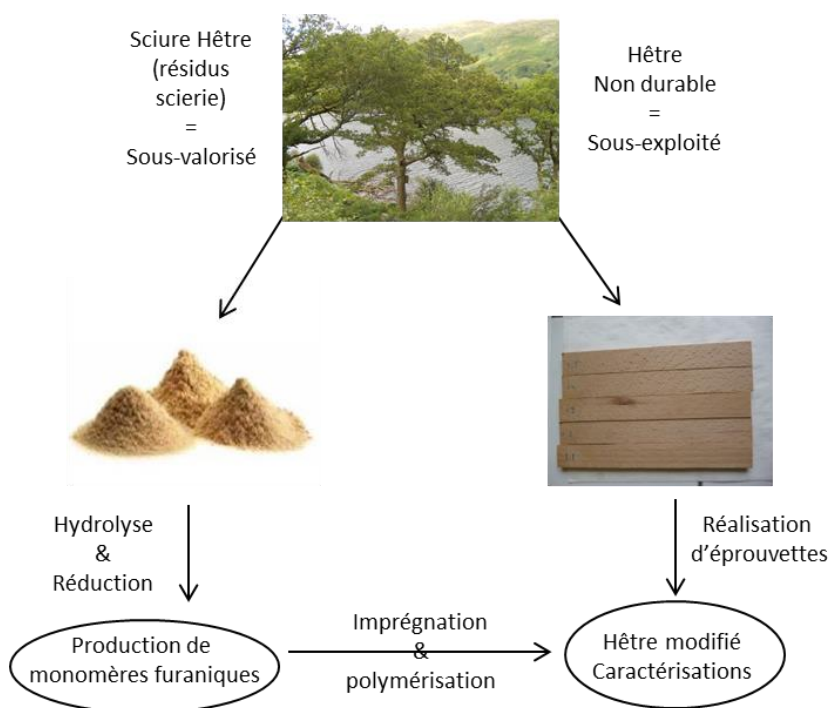


Figure 3 : Résumé des principaux objectifs de la thèse

Après une mise au point bibliographique sur le matériau bois, les méthodes de préservation et la production de furfural, nous présentons la mise au point de la production de furfural à partir de sciure de hêtre, ainsi que sa réduction en alcool furfurylique. Nous exposons ensuite le procédé de furfurylation appliqué au hêtre avec les différentes conditions d'imprégnation, de séchage et de polymérisation, ainsi que les caractérisations du matériau composite obtenu.

Mise au point bibliographique

Chapitre I : Le bois

L'arbre appartient au règne du vivant et du monde végétal en particulier. Il fait partie de la division des spermaphytes c'est-à-dire qui produit des graines. On y distingue deux sous-embranchements : les gymnospermes (graines nues), datant de plus de 300 millions d'années, dans lequel se trouve les résineux ou conifères et les angiospermes (graines protégées dans un ovaire), apparus plus récemment (il y a 100 millions), dans lequel se trouve les feuillus. La distribution de ces sous-embranchements est très large allant des régions subarctiques aux régions tropicales, en passant par les régions tempérées.

Le bois est un matériau hétérogène à diverses échelles (composition en éléments structuraux, composition chimique). Cette hétérogénéité est observée entre résineux et feuillus, entre espèces d'un même embranchement ou dans les parties composant le bois (duramen, aubier, bois initial et final) et cela influence la manière de traiter, d'utiliser ou d'analyser le bois.

I.1. Le bois : Structure macro et microscopique

I.1.1 Structure macroscopique

La norme NF B50-003 définit le bois comme « l'ensemble des tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction et de mise en réserve) qui forment les troncs, les branches et racines des plantes ligneuses »⁹. Le bois est un matériau complexe, il est hétérogène, anisotrope et hygroscopique.

Le bois est formé de couches successives au niveau macroscopique : de la moelle (partie la plus interne) à l'écorce (la plus externe) (Figure 4).

La moelle, située au centre, représente le reste de xylème primaire formé durant la première année de croissance de l'arbre. Souvent présente dans les jeunes tiges, elle disparaît avec l'âge¹⁰.

Entourant la moelle et constituant la majeure partie du tronc, le bois. Ce dernier est composé de deux zones concentriques : le duramen étant la partie la plus interne et l'aubier situé vers l'extérieur.

Le duramen, ou bois parfait, est le bois mort. Il est constitué de cellules mortes lignifiées assurant le maintien de l'arbre. La paroi peut contenir plus ou moins de substances colorées, de nature variable selon l'espèce et donnant un aspect plus foncé au duramen. Ce dernier est souvent moins imprégnable mais est plus résistant aux attaques biologiques.

L'aubier, ou bois vivant, est composé de cellules vivantes et permet d'assurer le transport de la sève brute, le métabolisme, ainsi que le stockage des nutriments (amidon, sucre). C'est cette zone qui se transforme en bois parfait par le phénomène de duraminisation. Il se différencie souvent du duramen par une couleur plus pâle, une meilleure imprégnabilité et une plus faible résistance aux attaques.

Entre l'aubier et l'écorce se situe le cambium ou assise libéro-ligneuse, une zone de division active de cellules peu différenciées qui produit le bois (ou xylème secondaire) vers l'intérieur et le liber (phloème secondaire) vers l'extérieur. Cette assise permet l'accroissement en diamètre de l'arbre et est donc à l'origine des cernes annuels. Ces derniers sont formés du bois de printemps (ou bois initial) aux parois minces et du bois d'été (ou bois final) aux parois plus épaisses. Ces cernes sont particulièrement visibles pour les bois de la zone tempérée où les saisons sont marquées. La largeur de cerne varie en fonction des variations climatiques (chaleur, eau, humidité)¹¹.

L'écorce est la zone la plus externe du bois. Cette dernière partie est constituée de l'écorce interne ou liber qui permet la circulation de la sève élaborée et l'écorce externe ou liège qui assure la protection de l'arbre contre les agents abiotiques et biotiques.

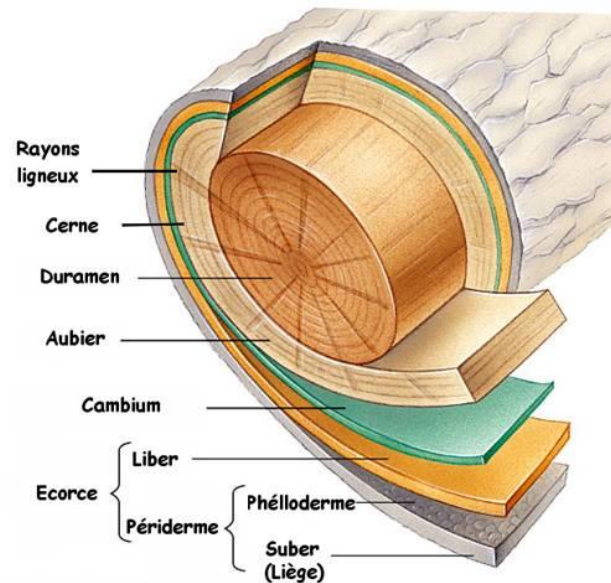


Figure 4: Les différents tissus du tronc

http://philippe.berger2.free.fr/Bois/Orga/materiau_bois/Le%20bois.htm

I.1.2 Structure microscopique

Structurellement les bois de résineux et de feuillus se distinguent par les éléments qui les composent. Les résineux présentent une structure anatomique plus simple que les feuillus rendant leur identification parfois compliquée.

Les résineux ont un bois homoxylé composé principalement de trachéides longitudinales (90%). Elles assurent la fonction de soutien grâce à leur paroi et la conduction par leur lumen et les ponctuations. Le transport de la sève est réalisé d'une part par les ponctuations aréolées qui se trouvent aux extrémités et sur les faces radiales des trachéides, ainsi que par les ponctuations de champs de croisement qui se situent entre une cellule du parenchyme d'un rayon ligneux et une trachéide. Les rayons ligneux sont constitués soit de cellules de parenchyme, soit d'un mélange de parenchyme et de trachéides. Ce parenchyme assure la fonction de stockage. Les résineux possèdent des canaux résinifères dont les cellules épithéliales sécrètent de la résine (Figure 5).

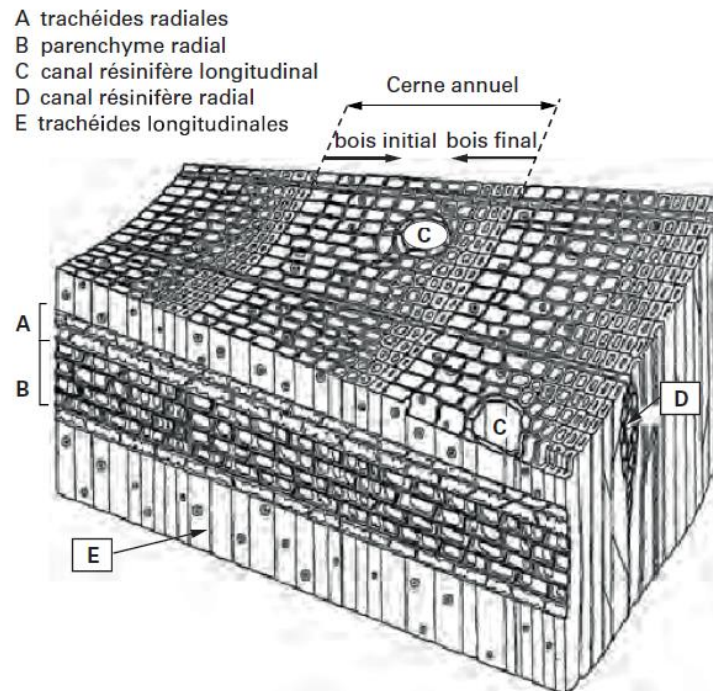


Figure 5: Exemple d'un plan ligneux de résineux : pin sylvestre¹²

Les feuillus ont une structure plus élaborée que les résineux. Ce sont des bois hétéroxylés car les fonctions sont assurées par des éléments différents. Les fibres assurent le soutien mécanique et sont des cellules à parois épaisses. Le pourcentage et l'épaisseur des fibres sont les responsables de la densité du bois, ainsi que la dureté et la perméabilité. Le parenchyme assure la fonction de stockage et les vaisseaux la fonction de conduction. Ces derniers éléments sont des cellules aux parois plus minces que celles des fibres et la conduite de la sève est réalisée grâce aux perforations (aux extrémités) et à des ponctuations (entre deux vaisseaux ou entre un élément du vaisseau et du parenchyme) (Figure 6). La présence des vaisseaux permet de distinguer des sous-groupes chez les feuillus : les espèces à « zone initiale poreuse » comme le chêne, le châtaignier ou l'orme dont les vaisseaux sont de tailles importantes et nombreux. Ceux à « zone initiale semi-poreuse » dont les vaisseaux du bois initial sont plus gros et nombreux que le bois final. Et pour finir les feuillus homogènes qui sont les plus représentés (hêtre, charme, peuplier, etc) et dont la répartition des vaisseaux est constante entre le bois initial et le bois final.

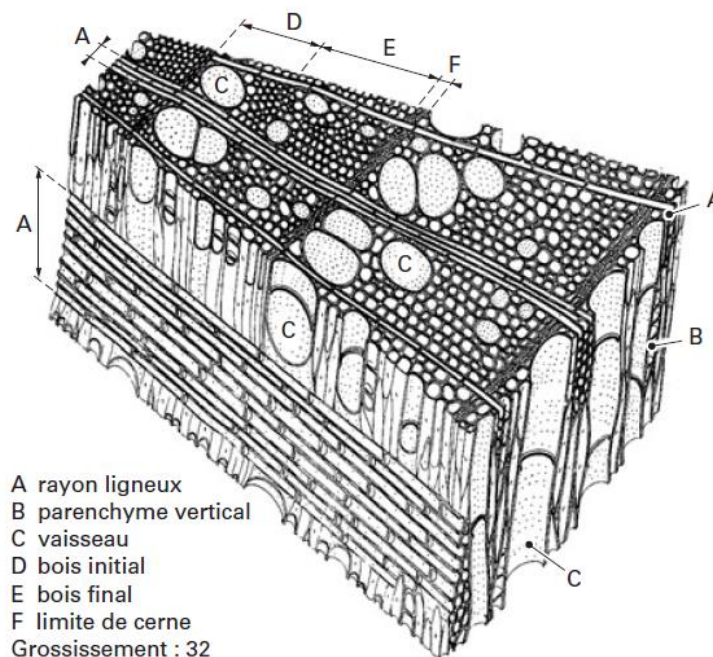


Figure 6: Exemple d'un plan ligneux de feuillus : le frêne¹²

I.2. Les constituants du bois

Le bois est composé chimiquement de trois polymères : la cellulose, les hémicelluloses (polysaccharides) et la lignine (polymère phénolique)^{13,14}. D'autres constituants interviennent dans sa composition mais dans des proportions plus faibles tels que les extractibles ou les éléments minéraux. Le bois étant un matériau hétérogène, il est normal de retrouver cette propriété dans sa composition chimique : il existe une variation entre les feuillus et les résineux (Tableau 1) mais aussi au sein d'une même famille botanique.

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des bois de la zone tempérée¹³

(% de matière sèche)	Feuillus	Résineux
Cellulose	45 ± 2	42 ± 2
Hémicelluloses	30 ± 5	27 ± 2
Lignine	20 ± 4	28 ± 3
Extractibles	5 ± 3	3 ± 2

I.2.1 Les constituants "mineurs"

Les extractibles sont des substances de faibles poids moléculaires extraits par l'eau et des solvants organiques. Ils se trouvent majoritairement dans les vides cellulaires et sont d'une nature et d'une proportion variables selon l'espèce, la partie du bois, l'origine^{15,16,17}. Bien que les quantités soient moindres par rapport aux autres constituants, les extractibles jouent un rôle dans les propriétés du bois comme sa couleur, son odeur ou sa durabilité naturelle¹⁸.

Les principales classes d'extractibles sont :

- Les composés phénoliques : le bois est composé de phénols simples mais plus généralement des polyphénols. Parmi eux les stilbènes, les flavonoïdes ou les lignanes.
- Les composés terpéniques : les terpènes sont les produits de condensation des unités isopréniques et les terpénoïdes sont des dérivés de ces unités (présence de groupements fonctionnels). Ces composés sont retrouvés principalement chez les conifères et jouent notamment un rôle dans la défense contre les attaques par des organismes microbiens.
- Les lipides complexes : les cires, les acides gras, les alcools aliphatiques.

Les pectines sont des homopolysaccharides d'unités partiellement méthylées d'acide D-galacturonique liées en α -(1→4). Elles sont particulièrement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire.

L'amidon est un polysaccharide de réserve. Il se compose d'amylopectine (polymère ramifié de D-glucopyranose dont les ramifications de glucose sont liées en α (1→6) et α -(1→4)) et d'amylose (polymère linéaire de D-glucopyranose dont les unités sont liées en α -(1→4)).

Les cendres sont obtenues en calcinant l'échantillon à une température supérieure à 600°C. Les éléments (calcium, magnésium ou potassium) des bois de la zone tempérée représentent entre 0,1 et 0,5% de la masse et varient en fonction de l'espèce, des facteurs édaphiques¹⁷.

1.2.2 La lignine

La lignine est un polymère complexe et amorphe, non-linéaire, qui ne se retrouve que chez les plantes vasculaires (ou trachéophytes). La lignine est nécessaire pour les tissus conduisant la sève en assurant une imperméabilité des vaisseaux conducteurs grâce à sa nature hydrophobe. Elle contribue à la rigidité des parois cellulaires assurant ainsi le port dressé.¹⁷ Ce polymère étant très difficile à décrire à cause de la variabilité des structures et des liaisons qui le composent, on parle plus volontiers *des lignines*. Néanmoins il est possible de donner une définition générale de cette macromolécule. Il s'agit d'une structure résultant de la polymérisation de trois monomères phénylpropane (ou monolignols): alcool p-coumarique (p-hydroxyphényle, H), alcool coniférylique (unité gäiacycle, G) et alcool sinapique (unité syringyle, S) Ces monolignols sont formés par les vésicules de l'appareil de Golgi, ainsi que le réticulum endoplasmique puis transportés vers la paroi. Ce sont des dérivés de l'alcool cinnamique. Les unités sont reliées entre elles par des liaisons éther (C-O-C) et C-C. Les principales sont la liaison β -O-4 (β -Aryl éther), α -O-4 (α -Aryl éther), la liaison 5-5 (Biphényle) et les liaisons β -1 ou β -5 (Diaryl propane ou Phénylcoumarane) (Figure 7).

Ces éléments, par leur assemblage, donnent une complexité à la lignine telle qu'il est difficile de donner une structure précise (Figure 8)¹⁹.

La proportion des unités permet de désigner les lignines des résineux (ou lignine G) qui comportent principalement des unités gäiacycles, plus condensées et homogènes et les lignines des feuillus (ou lignine SG) qui contiendraient des unités gäiacycles et syringyles (limitant la condensation).

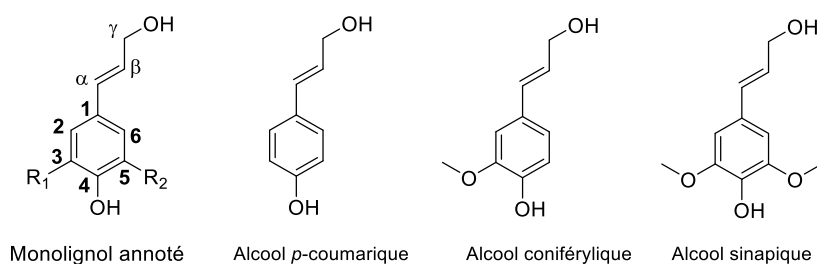


Figure 7 : Monomères précurseurs de la lignine (ou monolignols)
 Avec $R_1=R_2=H$ donnant *p*-hydroxyphényle (H); $R_2=OCH_3$ donnant gaiacyle (G);
 $R_1=R_2=OCH_3$ donnant Syringyle (S)

La lignine est associée étroitement avec les polysaccharides par des liaisons covalentes (esters benzyliques, éthers benzyliques et glycosides phényliques) et est une substance incrustante dans la paroi cellulaire. Cette relation est particulièrement étroite entre la lignine et les hémicelluloses, en atteste la présence de résidus de sucres dans de nombreux échantillons de lignine ou la présence de ce polymère dans le procédé de mise en pâte.

Takahashi et Koshijima en 1988 montraient dans le hêtre japonais (*Fagus crenata*) la relation existant entre l'acide 4-*O*-méthylglucuronique des glucuronoxylanes et la lignine à travers des liaisons ester, ainsi que des liaisons benzyl éther avec le xylose^{20,21}. Lawoko *et al* en 2005 ont suggéré que la lignine était chimiquement liée aux hémicelluloses dans les parois des trachéides du bois d'épicéa de Norvège. Ils distinguaient une lignine linéaire plutôt liée aux xylanes et une lignine réticulée liée aux mannanes.²²

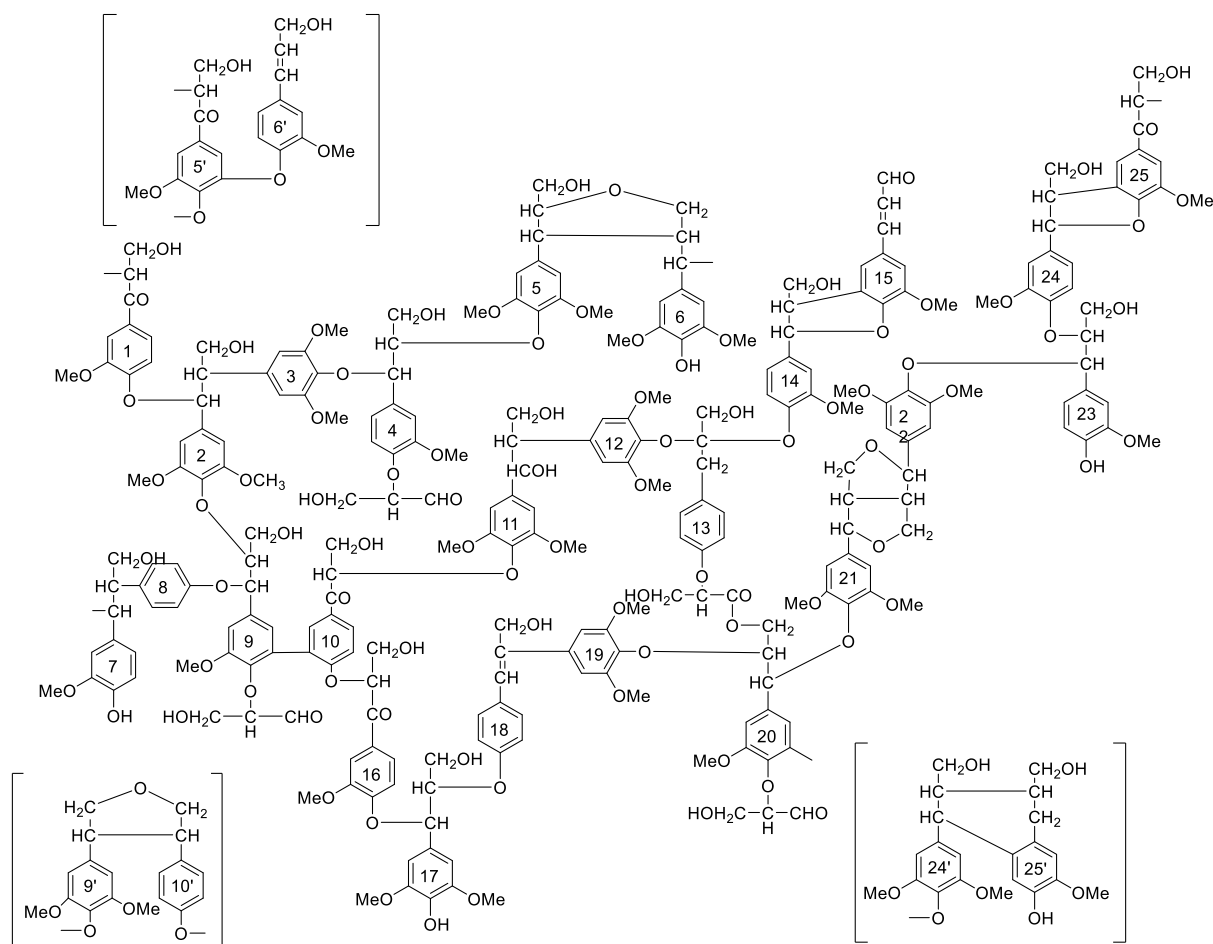


Figure 8 : Structure partielle de la lignine de hêtre¹⁹

I.2.3 La cellulose

La cellulose est le composé naturel le plus abondant sur terre. C'est l'élément structural majoritaire. Elle assure le rôle de renfort pour les parois et détermine les propriétés du bois selon l'orientation et le degré de cristallinité des microfibrilles de cellulose. C'est un homopolysaccharide linéaire de glucanes, d'unités D-anhydroglucopyranoses liées par des liaisons glycosidiques β -(1 $\rightarrow$ 4) (Figure 9). Le degré de polymérisation (DP) est de l'ordre de 10 000 et est variable selon l'espèce étudiée.

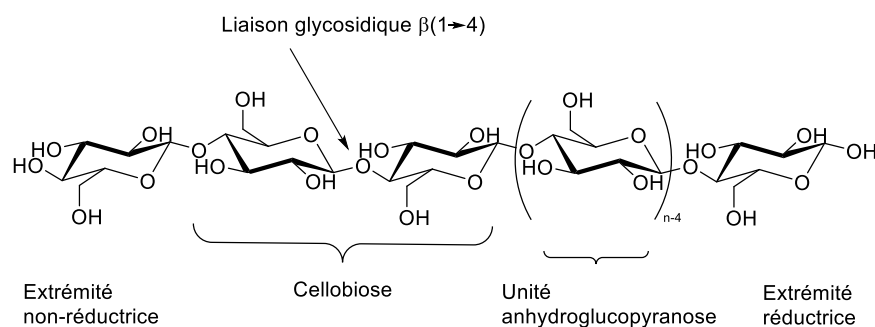


Figure 9 : Représentation de la structure moléculaire de la cellulose

Sa structure moléculaire met en évidence la présence d'une quantité importante de groupements hydroxyles. Ces derniers permettent d'établir des interactions de type liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires entre deux groupements hydroxyles de la même molécule (liaison *intra*) et entre les chaînes situées dans un même plan (liaison *inter*) (Figure 10). Ainsi ces associations permettent la formation de microfibrilles de cellulose et expliquent l'insolubilité de la cellulose dans l'eau.

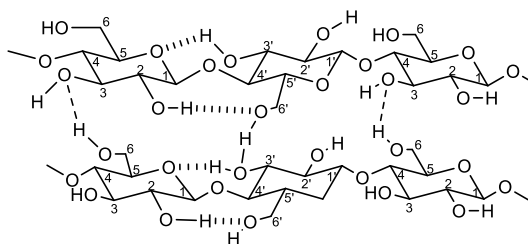


Figure 10 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans la cellulose

L'appareil de Golgi, ainsi que le plasmalemme sont les lieux de préformage des chaînes cellulosiques pour leur mise en place dans la paroi cellulaire. Ces chaînes subissent une phase de polymérisation et d'allongement par des liaisons osidiques (covalentes). Ensuite une étape d'association, par des liaisons hydrogènes, pour lier les chaînes d'un même plan en microfibrilles qui s'orientent selon des angles différents dans les parois. La structure interne des microfibrilles présente des domaines cristallins (zone de plus haute organisation) mais aussi des zones dites amorphes (Figure 11).¹³ Ces dernières ont une importance particulière car elles peuvent accueillir des molécules d'eau et sont accessibles aux agents chimiques et biologiques (permettant ainsi la dégradation ou la

transformation de la cellulose). La proportion de ces deux zones est variable d'une espèce à l'autre et est déterminée par diffraction des rayons X.

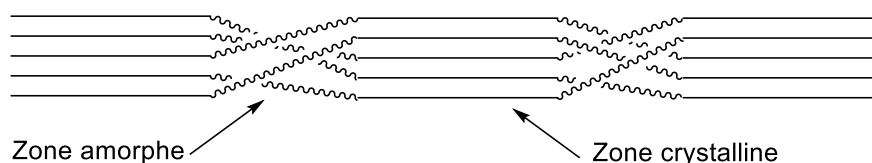


Figure 11 : Région cristalline et amorphe de la cellulose

1.2.4 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont la deuxième source naturelle de polysaccharides et servent de support matériel dans les parois cellulaires du bois. Ce sont des hétéropolysaccharides possédant des ramifications, dont la structure amorphe permet de rendre les hémicelluloses plus accessibles et réactives.

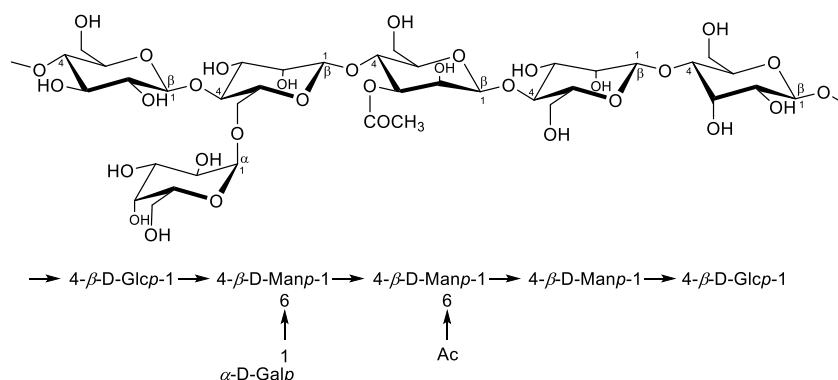
Le taux d'hémicellulose (par rapport à la masse sèche du bois) est compris entre 20 et 30% selon l'essence et l'hétérogénéité des hémicelluloses provient des sucres composants les chaînes principales et latérales dans le bois.

Les hémicelluloses du bois sont constituées de pentoses (xylose et arabinose), des hexoses (glucose, mannose et galactose), des acides uroniques (acide glucuronique, acide galacturonique) et dans une moindre mesure du rhamnose et du fucose.²³

Même si les xylanes et les mannanes sont les principaux polysaccharides des hémicelluloses du bois, il existe une certaine variabilité au niveau de la composition en sucres, ainsi qu'au niveau quantitatif, entre feuillus et résineux.

Parmi les hémicelluloses des **résineux**, les deux familles principales sont : les galactoglucomannanes et les arabinoglucuronoxylanes (Figure 12 et 13).

Les galactoglucomannanes représentent 20%. Leur squelette est une chaîne linéaire ou légèrement ramifiée d'unités β -D-glucopyranoses et de β -D-mannopyranoses liées en β -(1 $\rightarrow$ 4) (Figure 12). Les mannopyranoses sont acétylés préférentiellement en C-2 et C-3 ou en C-3 du glucopyranose et les D-galactopyranoses sont liés en α -(1 $\rightarrow$ 6) à la chaîne principale. Les proportions entre galactose : glucose : mannose varient entre 0,1 : 1 : 4 et 1 : 1 : 3. Ces hémicelluloses sont aisément dépolymérisées par des acides, en particulier la liaison entre le galactose et la chaîne principale.²⁴

[illegible]

Chez les **feuillus**, les glucuronoxylanes sont les hémicelluloses majoritaires (15-30%). Leur structure est composée d'une chaîne principale d'unités D-xylopyrannoses liées entre elles en β -(1 $\rightarrow$ 4) pouvant porter des groupes acétyles (CH_3CO sur le carbone C-2 et/ou C-3) et une ramification composée de l'acide 4-*O*-méthylglucuronique (1 unité pour 10 unités xylose) liée en α -(1 $\rightarrow$ 2). La proportion acide 4-*O*-méthylglucuronique : xylose varie de 1 :4 à 1 :10²⁵ (Figure 14).

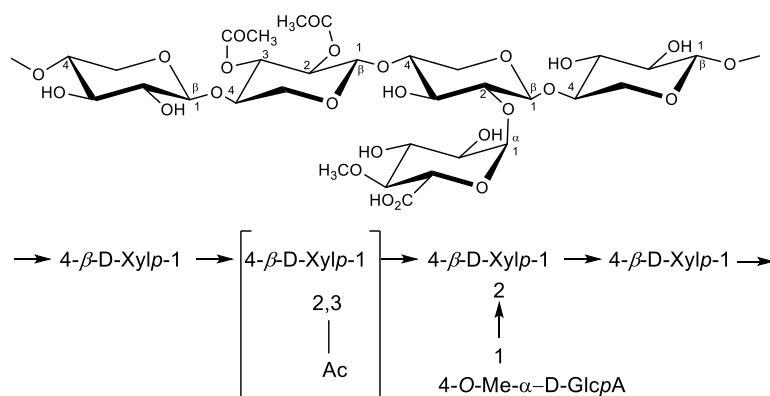


Figure 14 : Principale structure du O-acétyl-4-O--méthylglucuronoxylane de feuillus²⁴

Présents dans une proportion bien moins importante que l'O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane, les glucomannanes (2-5%) dont la chaîne principale est constituée des unités D-glucoses et D-mannoses liées en β -(1 $\rightarrow$ 4) (Figure 15). La proportion glucose : mannose varie entre 1 :1,5 ou 2 pour certaines essences comme le hêtre, le tremble ou l'érable et 1 :1 pour le bouleau.

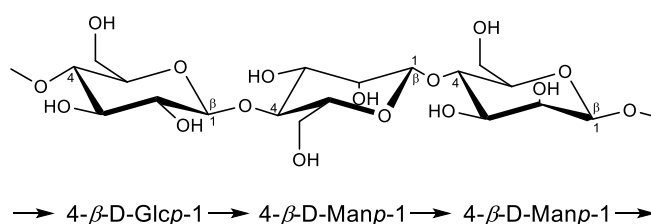


Figure 15 : Principale structure de glucomannane de feuillus²⁴

Le tableau 2 résume les différences entre feuillus et résineux. Chez les feuillus, les xylanes sont majoritaires et chez les résineux, les mannanes ont tendance à être dominants. La composition en hémicelluloses apparaît plus importante chez les feuillus. Le tableau 3 présente quelques taux d'hémicelluloses pour quelques essences.

Tableau 2 : Composition hémicellulosique : Récapitulatif²⁴

Type / taux ^a	Résineux		Feuillus	
	Galactoglucomannane ^b	Arabinoglucuronoxylane ^b	Glucuronoxylane ^c	Glucomannane ^c
Unités	20% β-D-Manp β-D-Glcp β-D-Galp Acétyle	5-10% β-D-Xylp 4-O-Me-α-D-GlcpA α-L-Araf	15-30% β-D-Xylp 4-O-Me-α-D-GlcpA Acétyle	2-5% β-D-Manp β-D-Glcp

^a : En pourcentage de la masse sèche du bois^b : Hémicelluloses majoritaires chez les résineux^c : Hémicelluloses majoritaires chez les feuillusTableau 3 : Compositions hémicellulosiques de quelques essences²⁴

	Glucomannane ^a	Glucuronoxylane ^b
Résineux		
Douglas	17.5%	5.4%
Epicea commun	16.3%	8.6%
Pin sylvestre	16%	8.9%
Feuillus		
Aulne blanc	2.8%	25.8%
Eucalyptus	1.4%	19.9%
Hêtre	1.3%	27.8%

^a : Inclut le galactose et les acétyles dans les résineux^b : Inclut l'arabinose dans les résineux et les acétyles dans les feuillus

1.3. La paroi cellulaire du bois

La paroi cellulaire du bois est constituée de plusieurs couches dont les principales sont la lamelle moyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire (formée des sous-couches : S₁, S₂ et S₃)²⁶ (Figure16a).

La lamelle moyenne est la substance qui lie deux cellules voisines entre leurs parois primaires. Il s'agit d'un tissu amorphe, riche en lignine et en composé pectique mais contenant peu de cellulose.

La paroi primaire est mince, elle se développe en premier et c'est dans cette zone que se fixe à l'intérieur la paroi secondaire. Elle se compose d'un réseau de microfibrilles de cellulose disposé de manière irrégulière et de lignine. La paroi primaire et la lamelle moyenne sont souvent difficiles à dissocier visuellement.

La paroi secondaire est constituée de microfibrilles de cellulose s'orientant de manière hélicoïdale. Elle est formée de trois sous-couches selon l'orientation des microfibrilles de cellulose.

La couche S_1 est formée de plusieurs lamelles (entre 3 et 6 couches) dans lesquelles les microfibrilles sont croisées avec des AMF (ou angles des microfibrilles) de 50 à 70° (en moyenne).

La couche S_2 est la plus épaisse et est constituée de plusieurs lamelles dont l'angle des microfibrilles est faible (5 à 30°). L'orientation et l'épaisseur de la couche S_2 jouent sur les propriétés physiques et mécaniques de la paroi cellulaire²⁷.

La couche S_3 contient aussi des lamelles mais est plus mince que la S_2 . L'orientation des microfibrilles est proche de celle retrouvée en S_1 (60 à 90°)

Le bois est composé de polymères, dans lequel chaque composant joue un rôle. La cellulose, constituant majoritaire, sous forme de microfibrilles, est l'élément structural des parois, tandis que le complexe hémicelluloses-lignine sert de matrice. D'après l'étude de Reis *et al* en 1994, le glucuronoxylane joue un rôle important. Celui de comptabilisant en se liant avec la cellulose par des liaisons hydrogènes et à la lignine par des liaisons covalentes de type ester avec l'acide glucuronique.²⁸ (Figure 16b).

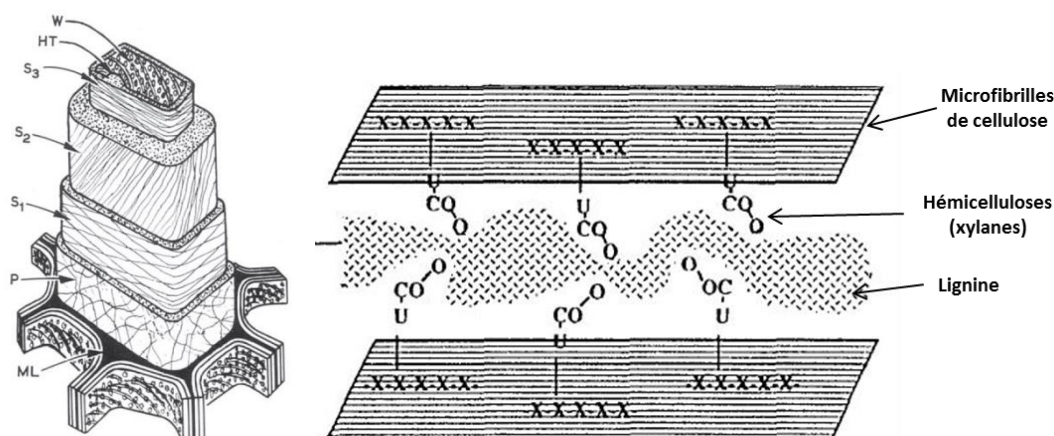


Figure 16a (gauche) : Représentation schématique de la structure générale de la paroi cellulaire d'une cellule de bois²⁶

ML : lamelle moyenne ; P : paroi primaire ; S_1 , S_2 , S_3 : couches de la paroi secondaire

Figure 16b (droite) : Représentation possible de l'organisation des polymères composant la paroi secondaire²⁸

I.4. Le bois, un matériau hygroscopique et biodégradable

Les groupements hydroxyles présents dans les parois cellulaires peuvent interagir avec des molécules d'eau ce qui fait du bois un matériau hydrophile. Cette caractéristique a son importance car cela va faire fluctuer les dimensions du bois.

Les polymères en particulier les hémicelluloses et la cellulose amorphe ont une capacité à absorber l'humidité de l'air par leurs groupements hydroxyles, faisant du bois un matériau hygroscopique. Ce phénomène est dépendant de l'humidité de l'air, la température, ainsi que de l'essence.

Le taux d'humidité est le rapport de la masse du bois humide et la masse du bois à l'état anhydride :

$$H (\%) = \frac{masse_h - masse_a}{masse_a} \times 100 \text{ Equation 1}$$

avec $masse_h$, la masse de bois humide

$masse_a$, la masse de bois anhydre.

L'eau présente dans le bois est de trois types : L'eau libre, liée et constitutive. La première se situe dans les vides cellulaires ou lumen et son élimination n'entraîne pas de retrait. Une fois cette eau retirée, l'humidité du bois est au « point de saturation des fibres ou PSF » c'est-à-dire autour des 20-35% selon les espèces. A ce moment-là ne reste présente dans le bois que l'eau liée aux parois. L'élimination de cette eau entraîne des déformations, une rétractation (Figure 17). Enfin l'eau de constitution fait partie de la structure chimique du bois, sa libération n'a lieu qu'au moment de la destruction du matériau (combustion, pyrolyse, etc)²⁹.



Figure 17: Etat du bois selon l'élimination de l'eau

La variation de l'humidité implique une déformation du bois, quand celle-ci est comprise entre le point de saturation des fibres et l'état anhydre : un retrait lors d'un séchage ou un gonflement lors d'une reprise en humidité. La maîtrise du séchage ou un traitement thermique sont essentiels pour éviter des mouvements importants et donc d'engendrer des fissurations. Ces mouvements sont différents selon la direction du bois (anisotropie). La direction axiale entraîne des variations dimensionnelles négligeables de l'ordre de 0,2%, par contre dans les directions radiales et tangentielles ces phénomènes sont plus importants. Le retrait tangential (5 à 12%) est supérieur au radial (3 à 8%). Les différentes déformations retrouvées dans le bois en fonction du débit (Figure 18) peuvent être expliquées par ces variations.³⁰

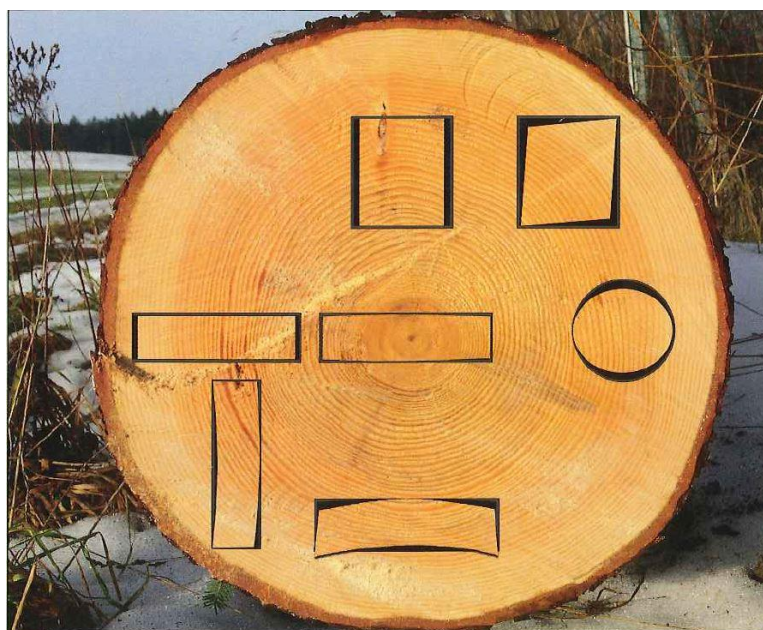


Figure 18 : Déformation du bois en fonction du débit³⁰

La stabilité dimensionnelle du bois n'est pas le seul problème lié à l'exposition à l'eau ; sa présence permet le développement de bactéries qui fragilisent le bois. Cette première colonisation permet à d'autres organismes d'apparaître, comme les champignons lignivores, qui dégradent le bois quand l'humidité est supérieure à 20% et affectent les propriétés du bois. Les agents de biodégradation seront traités dans le chapitre II.

I.5. L'espèce étudiée, le hêtre

I.5.1. Le hêtre : Répartition et usages

L'aire de répartition du hêtre se limite principalement à la partie occidentale et centrale de l'Europe occupant 12 millions d'hectares au niveau européen. Partie nord, il se retrouve au sud de la Suède et en Norvège (dans la partie littorale et méridionale), dans l'est jusqu'à la frontière nord de la Pologne et de l'Ukraine et au sud présence dans une partie du Portugal.

En France, le hêtre est la troisième essence de bois vivant sur pied.¹ Il se retrouve sur la quasi-totalité du territoire à l'exception de la méditerranée. La France et ses conditions (relief, sol, pluviométrie) permettent au hêtre de se développer dans les plaines au nord et dans les montagnes au sud³¹⁻³⁴.

C'est une essence se développant en particulier sur les sols calcaires, sensible aux conditions météorologiques notamment le gel, il souffre d'un excès ou d'un déficit en eau et d'une sécheresse de l'air²³⁻²⁶.

Au vu de sa durabilité naturelle qui empêche une utilisation en extérieure sauf en cas de traitement, le hêtre a trouvé son utilisation dans l'ameublement intérieur. Il est utilisé pour réaliser des planchers et escaliers, ainsi que pour des panneaux, contreplaqués et placages. Son bois est aussi travaillé pour fabriquer des jouets ou des ustensiles de cuisine^{31,34}.

I.5.2. Anatomie

Le hêtre (*Fagus sylvatica*) est un feuillu au bois homogène et à pores diffus³⁴.

Son aubier est non différencié. Son bois de printemps peut être plus riche en vaisseaux que le bois d'été mais les zones demeurent semblables.

Un des éléments de reconnaissance du hêtre est la présence des rayons ligneux visibles à l'œil nu ou à la loupe.

Son plan ligneux est constitué:

- Des vaisseaux à diamètre assez fin (50 à 75µm), à perforations uniques ou scalariformes (forme de barreaux d'échelle) et de ponctuations.
- Des fibres libriformes, dominantes, à parois épaisses et aux ponctuations fines, ainsi que des fibres trachéides, peu nombreuses, à parois épaisses.
- Des rayons homogènes à parois épaisses et aux nombreuses ponctuations.
- Le parenchyme à parois épaisses et aux ponctuations fines et groupées.

Une des particularités du hêtre est son duramen qui peut être rouge : le cœur rouge. Il s'agit d'une anomalie rendant le bois plus fragile.



Figure 19: Photographie de hêtres (à gauche). Bureau et chaise en hêtre (à droite)

I.5.3. Composition chimique

Ce feuillu est composé comme toute biomasse lignocellulosique de cellulose, hémicelluloses et de lignine, ainsi que de composés extractibles. Le tableau 4 présente les valeurs hautes et basses trouvées dans la littérature.

Tableau 4 : Composition en polymère du hêtre

Constituants	Taux (% par rapport à la matière sèche)	
	Valeur basse	Valeur haute
Cellulose	39% ³⁵	47% ³⁶
Hémicelluloses	21% ³⁶	35% ³⁷
Lignine	22% ³⁸	25% ³⁶
Extractibles	1% ³⁵	3% ³⁶

Une analyse plus poussée des polysaccharides est possible, notamment pour déterminer la composition en monosaccharides. Néanmoins les résultats divergent selon les auteurs : la méthode utilisée pour (durée d'hydrolyse, température) déterminer la composition peut avoir une influence sur les résultats obtenus. D'autres part, la variabilité propre à l'espèce est aussi à prendre en compte, des facteurs comme le sol ou la localisation peuvent impacter sur la composition (Tableau 5).

Tableau 5 : Composition en monosaccharides du hêtre

Sucres	Taux	
	Valeur basse	Valeur haute
Glucose	35,8% ³⁹	49,75% ⁴⁰
Xylose	15,5% ⁴¹	30,42% ⁴⁰
Galactose	0,8% ⁴¹	1,5% ³⁹
Arabinose	0,3% ⁴¹	0,88% ⁴⁰
Mannose	1,4% ³⁹	3,42% ⁴⁰

I.5.4. Propriétés

Les données présentées ici sont des valeurs moyennes^(34,31,42,43). Ces dernières peuvent varier selon la hauteur, l'humidité de l'arbre et à cause de l'hétérogénéité propre aux espèces forestières.

- La densité du hêtre (à 12% d'humidité) avoisine les 710 kg/m³.

- Le hêtre est parmi les bois français ayant le plus fort retrait. Son retrait volumique total tourne autour des 17-18%. Les retraits dans le sens radial et tangentiel sont respectivement de 5,7% et 11,6%. Ces paramètres limitent son utilisation à des conditions où l'humidité de l'air varie peu.
- Cette espèce est considérée comme un bois mi-dur.
- Il présente une bonne résistance à la compression et à la flexion. Son module d'élasticité tourne autour des 14 GPa et la contrainte de rupture en flexion autour de 110 MPa.
- Concernant l'aspect durabilité et imprégnation, la norme NF EN 350⁴⁴ place le hêtre dans les espèces non-durables vis-à-vis des champignons et sensible aux termites. Son duramen et son aubier sont facilement imprégnables, à l'exception du cœur rouge s'il existe.
- Le hêtre nécessite un temps de séchage relativement long afin d'éviter la formation de fentes, ainsi que pour la maîtrise des tensions internes lors de la découpe en grumes. Néanmoins c'est un bois facile à usiner permettant d'obtenir des pièces après rabotage, moulurage ou autre de bonne qualité.

Le hêtre non traité possède de nombreuses qualités mais concède deux problèmes majeurs : sa durabilité et sa stabilité dimensionnelle qui limitent son utilisation à un usage intérieur et dans des lieux où l'humidité n'est pas trop importante. Il apparaît nécessaire de traiter ce bois afin d'augmenter ses performances et ainsi étendre sa gamme d'utilisation. Son imprégnabilité le rend particulièrement apte à recevoir un produit de traitement jusqu'à cœur.

La durabilité d'un bois peut être améliorée grâce aux techniques de préservation. Par ailleurs, il est possible de modifier sa structure, par des traitements, afin de le stabiliser dimensionnellement. Ces procédés, ainsi que les agents de dégradation seront abordés dans le chapitre II.

Chapitre II : La préservation du bois

La dégradation du bois est un problème majeur pour tout acheteur. Les dégâts occasionnés entraînent un coût lors du remplacement ou lors de la réparation d'une pièce, sans compter les problèmes de sécurité et d'hygiène que cela peut engendrer. Le défi est de développer des techniques permettant de lutter contre ces attaques.

Ce chapitre abordera les techniques de préservation. Actuellement un certain nombre de produits, utilisés pour protéger le bois, ont été limités ou interdits à cause des risques liés à leur usage. Des procédés dits « alternatifs » ont vu le jour afin de les remplacer. Quelques-unes de ces techniques seront abordées

II.1 Les agents de dégradation

Malgré des propriétés intéressantes pour une utilisation en intérieur, certains bois, comme le hêtre, seront sensibles à des agents abiotiques et biotiques, particulièrement lorsqu'ils sont employés dans des conditions où l'humidité est importante. Ces agents vont dégrader les constituants du bois (hémicelluloses, cellulose et lignine) et altérer ses propriétés (mécaniques et esthétiques) le rendant inapproprié, voire impropre à certains usages, notamment en extérieur. Le paragraphe suivant présente les organismes responsables de la dégradation du bois.

II.1.1. Les agents abiotiques

Tous les facteurs abiotiques n'affectent pas de la même manière le bois. Le rayonnement UV (compris entre 100 et 400 nm) va dégrader esthétiquement le bois, modifiant son aspect et sa couleur le rendant plus ou moins jaunâtre ou décoloré selon l'essence. Ce changement d'aspect est limité à un phénomène de surface (jusqu'à 75 µm de profondeur) à cause principalement de la dégradation de la lignine⁴⁵.

Les problèmes générés par l'humidité et la température sont multiples. Tout d'abord, ils jouent sur les dimensions du bois par des phénomènes de retrait et de gonflement pouvant engendrer des fissures et ils peuvent, dans certaines conditions, permettre le

développement des bactéries et champignons. Ces derniers dégradent le bois et affaiblissent ses propriétés mécaniques car ce phénomène n'est pas limité à la surface.

II.1.2. Les agents biotiques

Les facteurs abiotiques participent à l'établissement des organismes biologiques susceptibles de nuire au bois et à ses propriétés. En dégradant la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, ces agents, qui s'en nourrissent afin de croître, sont capables d'impacter sur l'aspect esthétique du bois, sur les propriétés mécaniques, voire dans certains cas conduire à la destruction du matériau. Les risques encourus ne seront pas les mêmes selon le climat et la localisation car les espèces qui vont s'y développer ne seront pas identiques. Et la manière de traiter ces risques est différente.

II.1.2.1. Les bactéries

Les dégâts causés par les bactéries sont souvent peu importants, si l'on compare à ceux provoqués par les champignons, à l'exception d'une exposition longue ou dans des conditions particulières notamment en milieu anaérobie. Ces microorganismes se retrouvent dans les parties immergées du bois ou dans celles au-dessus ou en contact avec le sol. Ils sont souvent les premiers à coloniser le bois et agissent en synergie avec les champignons. La première étape de colonisation se réalise au niveau des rayons parenchymateux avant de se déplacer via les mouvements d'eau dans le bois. Les bactéries détruisent alors les réserves et attaquent les tori des ponctuations augmentant la perméabilité du bois aux liquides. Une autre forme d'attaque est la formation de tunnels dans la couche S2 par certaines bactéries (par exemple *Clostridium xylanolyticum*⁴⁶), qui dégradent les polysaccharides, et qui donnent l'accès aux champignons par augmentation de la porosité^{47,48}.

II.1.2.2. Les champignons

Les champignons sont des eucaryotes formant un règne à part entière dans l'arbre phylogénétique. Ces organismes dépourvus de chlorophylle et hétérotrophes, c'est-à-dire qui ne peuvent élaborer leur propre matière organique, ont besoin d'autres organismes

vivants (le parasitisme), ou morts (le saprophytisme) pour se procurer les matières carbonées pour vivre et se développer. Ils peuvent croître sur le bois en service ou vivant. Bien que les dégâts causés par les champignons soient conséquents, ils jouent un rôle important dans l'équilibre forestier, au même titre que les bactéries et animaux du sol, dans la création et l'entretien de la couche supérieure du sol constituée de matières organiques.

Le développement du champignon se fait dans des gammes précises d'humidité et de température, en plus de la nécessité de se nourrir et d'avoir un apport en oxygène. L'humidité est le facteur prédominant. Bien que les exigences varient d'une espèce à l'autre, l'optimum hydrique se situe souvent au-dessus de 20% d'humidité. Une température entre 25 et 35°C permettra au champignon de se développer rapidement. La propagation du champignon se fait par l'intermédiaire des spores et des filaments végétatifs : les hyphes. Un ensemble de ces filaments formant le mycélium. Les hyphes vont d'abord pénétrer dans le bois à travers les vides cellulaires des fibres, des vaisseaux, ainsi que des ponctuations. Elles vont ensuite produire des enzymes, qui vont attaquer la paroi cellulaire, afin de réduire et d'assimiler les composés nécessaires à leur nutrition. Suite à leur installation et dans des conditions favorables, des carpophores (ou organes de fructification visibles) apparaissent permettant la dissémination de spores et le développement de nouveaux mycéliums.

Le bois est particulièrement sensible à deux catégories de champignons. La première regroupe les champignons lignicoles, où on distingue ceux de coloration et les moisissures. La deuxième regroupe les champignons lignivores ; parmi eux la pourriture molle, cubique (ou brune) et fibreuse (blanche)⁴⁹.

Ces champignons n'occasionnent pas tous les mêmes dégâts mais engendrent des coûts : réparation, rénovation pour certains, destruction complète du matériau pour d'autres. Des normes européennes, afin de déterminer la résistance à l'encontre de ces organismes, sont disponibles.

II.1.2.2.1. Les champignons lignicoles

Les moisissures et les agents de bleuissement sont des champignons lignicoles ascomycètes qui se développent en surface et à l'intérieur du bois et sont à l'origine

d'une altération esthétique du matériau. Ils se nourrissent des substances de réserves comme l'amidon présent dans l'aubier mais pas des composés structuraux.

Les moisissures se développent en surface et donnent une couleur blanche, verte ou noire sur les surfaces humides (bois, plâtre, papiers peints) qui peut s'éliminer. Parmi les représentants citons *Aspergillus niger* ou *Trichoderma viride*.

Les agents de bleuissement se retrouvent aussi bien sur du bois fraîchement abattu, que sur du bois mis en œuvre. Le bois prend une teinte bleue à grise en profondeur. L'aubier des résineux est particulièrement vulnérable, ainsi que des essences feuillues à bois clairs. Parmi les agents de bleuissement, on retrouve *Aureobasidium pullulans* ou *Diplodia pinea* (Figure 20a)^{49,50}.

II.1.2.2.2. Les champignons de pourriture brune ou cubique

Les champignons de type pourriture brune font partie de la classe des basidiomycètes. Parmi les plus connus : *Coniophora puteana*, *Gleophyllum trabeum* ou *Poria placenta*. L'autre nom donné à ce type d'agent est pourriture cubique en raison de la forme caractéristique que prend le bois suite à l'attaque (Figure 20b). En plus de la forme, le bois une fois sec peut avoir une couleur foncée allant du rouge au brun, noir selon l'espèce et être cassant. Contrairement aux champignons vus précédemment, ils attaquent le bois en profondeur et se nourrissent de ses composants structuraux, ici les polysaccharides, altérant les propriétés mécaniques rapidement. Ils attaquent préférentiellement les essences de résineux mais aussi les feuillus. Les champignons se développent dans des conditions d'humidité comprise entre 25 et 50% et une température de 25 à 35°C, ce qui peut correspondre à des conditions en intérieur et extérieur (classe d'emploi 3). La dégradation des polysaccharides se fait par des systèmes enzymatiques et non enzymatiques. Ce dernier mécanisme fait intervenir des composés de faibles poids moléculaires sécrétés par le champignon et qui va permettre de catalyser la production de radicaux libres via la réaction de Fenton. Ces radicaux vont pouvoir cliver les liaisons osidiques et former des groupes carbonyles et carboxyles plus faciles à assimiler par la suite. Le système enzymatique implique la production d'enzyme par le champignon comme des endoglucanases et des β -glucosidases capables de cliver, d'hydrolyser des liaisons^{47,51}.

II.1.2.2.3. Les champignons de pourriture blanche ou fibreuse

Les champignons de pourriture blanche, comme *Trametes versicolor* ou *Phanerochaete chrysosporium*, sont des basidiomycètes. Contrairement à la pourriture brune la lignine est attaquée au même titre que les polysaccharides. Ces attaques donnent un aspect ramolli et blanchâtre au bois, avant que des zones de décomposition fibreuse n'apparaissent, d'où leur autre nom de pourriture fibreuse (Figure 20c). L'attaque par ce champignon entraîne une perte de structure pour le matériau. Les feuillus sont les essences les plus attaquées. Le développement de ce champignon nécessite des conditions en eau et en température plus importantes : une humidité supérieure à 40% et une température de 28°C⁴⁹. Deux types de mécanismes, selon le champignon, existent afin de dégrader les composés : les champignons qui altèrent simultanément la cellulose, les hémicelluloses et la lignine (système simultané) et ceux qui vont s'attaquer à la lignine et aux hémicelluloses (système sélectif). Un système non enzymatique similaire à la pourriture brune faisant intervenir des radicaux libres est retrouvé dans les champignons de pourriture blanche, ainsi qu'un système enzymatique. Ce dernier fait intervenir des enzymes spécifiques à la dégradation de la lignine : les enzymes ligninolytiques (type peroxydase et laccases)⁵¹.

II.1.2.2.4. Les champignons de pourriture molle

Les champignons de pourriture molle appartiennent à la classe des ascomycètes, ainsi qu'à la classe des deutéromycètes. Ils dégradent principalement la cellulose et les hémicelluloses et dans une moindre mesure la lignine. Les conditions d'apparition sont bien plus extrêmes que pour les champignons précédents : humidité très importante, au-delà de 60% correspondant à des bois en contact avec le sol (classe 4). La paroi cellulaire est attaquée de deux façons distinctes : le type I se caractérise par la formation de cavité rhomboïdale dans la couche S2 ; le type II par l'érosion de la paroi secondaire sans dégradation de la lamelle moyenne. Le bois présente un aspect spongieux et noir quand il est humide ; des cubes réguliers superficiels et gris quand il est sec.



Figure 20: a) Bleuissement du pin b) Champignon de pourriture brune c) champignon de pourriture blanche⁵²

II.1.2.3. Les insectes xylophages

Les insectes xylophages sont des animaux invertébrés dont le corps est segmenté en trois parties principales (tête, thorax et abdomen) et protégé d'un exosquelette. Parmi les xylophages, on distingue les insectes s'attaquant au bois frais, comme les grumes venant d'être abattues ou sur les arbres en train de pourrir, des insectes qui dégradent le bois sec et mis en œuvre. Les premiers sont rarement retrouvés dans les bois mis en œuvre. La grande majorité de ces insectes fait partie de l'ordre des coléoptères ou des isoptères. Les dégâts provoqués par les insectes xylophages sont importants et affectent la structure en creusant des trous, des galeries, en se nourrissant des composés structuraux du bois.

Selon le stade de développement de l'insecte, les dégâts causés dans le bois seront plus ou moins importants et l'individu peut être ou non xylophage.

Du bois sec ou mis en œuvre

Un bois sec, ou dont l'humidité est inférieure à 20%, peut être attaqué par des ravageurs à différents stades de leur développement. Parmi les insectes fréquemment retrouvés, le capricorne des maisons (*Hylotrupes bajulus*) est celui dont le stade larvaire cause le plus de dégâts en creusant des galeries et en se nourrissant des composés structuraux comme

la cellulose et la lignine. Il s'attaque en particulier aux résineux et à l'aubier quand celui-ci est différencié. Très présent en France, les indices de sa présence sont les trous de sortie de forme ovale, ainsi que des vermoulures cylindriques (Figure 21a). Les Hespérophanes (*Hesprophanes cinereus*) sont proches du capricorne mais s'attaquent aux feuillus. Ou encore, la grosse vrillette (*Xestobium rufovillosum*) et la petite vrillette (*Anobium punctatum*) (Figure 21b) qui sont aussi retrouvées. Cette dernière se trouve partout en France mais elle se développe en particulier dans des régions plus humides. Elle attaque aussi bien les bois feuillus que résineux. La grosse vrillette va s'attaquer à n'importe quelle essence de feuillus ou de résineux mais qui aura déjà subi une dégradation par un champignon de pourriture. L'infection par les vrillettes est détectable par la présence de trous circulaires sur l'ouvrage et de vermoulures granuleuses. Pour finir, les lyctus (*Lyctus linearis* et *Lyctus brunneus*) qui attaquent surtout des bois jeunes car la teneur en amidon est importante (Figure 21c). La détection est possible grâce à la présence de trous circulaires à la surface du bois et à la présence de vermoulures farineuses^{53,54}



Figure 21: a) Trous de sortie des capricornes b) Vrillette adulte c) Lyctus à l'état larvaire

Les termites

Les termites sont des insectes primitifs sociaux de la famille des blattoptères. Ils en existent de nombreuses espèces, répartis principalement dans les zones équatoriales et tropicales mais aussi dans quelques zones tempérées, notamment dans certaines régions de France. Le transport des matériaux et la résistance de ces insectes ont permis leur expansion dans les zones urbaines. On emploie toujours le terme « les termites » car vivant en société, il est extrêmement rare de voir des individus isolés.

On distingue trois catégories de termites :

- ✓ Les termites souterrains (*Reticulitermes flavipes*, *grassei* ou *banyulensis*)

- ✓ Les termites de bois sec (*Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*)
- ✓ Les termites de bois humides

Les indices de présence des termites dans les ouvrages en bois sont les galeries et tunnels qui peuvent être visibles et les trous de petits diamètres (2 mm). Les termites creusent dans le bois afin de se construire des galeries et en même temps dégradent la cellulose grâce à des microorganismes symbiotiques présents dans le tube digestif pour se nourrir, causant des dégâts très importants au niveau de la structure, pouvant aller jusqu'à la dégradation totale du matériau^{53,55} (Figure 22b).

La législation française a mis en place dès les années 2000, une réglementation sur la protection et la détection des termites. La loi termite en date du 08/06/1999² vise, dans les zones concernées, à protéger un futur acquéreur. En effet, le propriétaire doit déclarer la présence de termites dans son logement en mairie, puis réaliser un état parasitaire avant la vente. Le préfet, ainsi que les maires devront avertir les citoyens des zones infestées et prendre des mesures si nécessaires. Depuis 2007³, les logements neufs situés dans une zone contaminée ou à risque devront, avant la construction, être munis de protection de type barrière physique ou physico-chimique et utilisés un bois durable ou traité et facilement accessible⁵⁶.

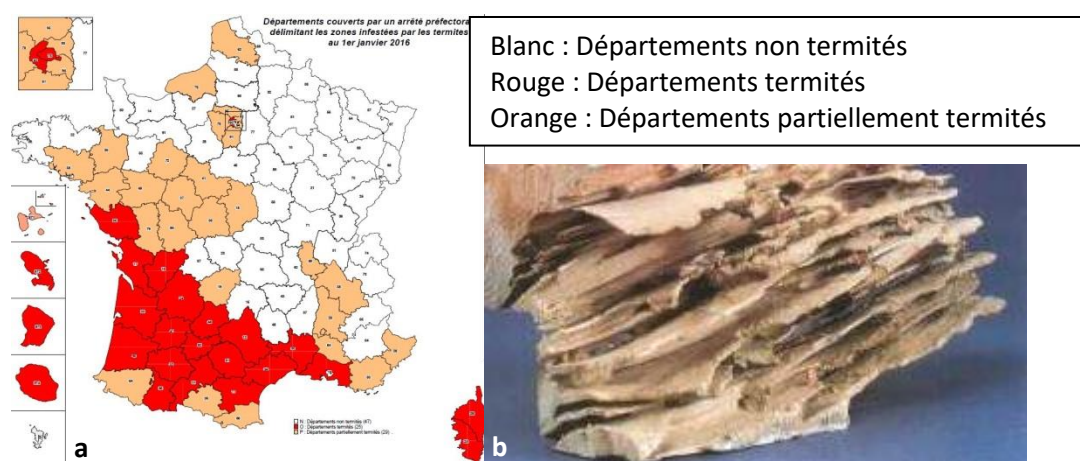


Figure 22: a) Carte de France des zones infestées au 1er janvier⁵⁷ b) Bois attaqué par les termites⁵²

² Loi n°99-471 du 8 juin 1999 sur la protection des acquéreurs et propriétaires d'immeubles contre les termites

³ Décret n°2006-591 du 23 mai 2006 sur la protection des bâtiments contre les termites et autres insectes xylophages et modifiant le code de la construction et de l'habitation.

II.1.2.4. Les térébrants marins

Le principal problème d'un bois immergé dans une eau salée (eau de mer ou saumâtre) est principalement l'attaque du matériau par des organismes invertébrés (mollusques et crustacés) qui peuvent causer des dégâts importants. Ils peuvent endommager les ports, les coques de bateau, en creusant des tunnels plus ou moins longs pour se nourrir.

Trois types d'organismes sont distingués : les tarets, les pholades et quelques crustacés. Selon la localisation tous ces organismes ne seront pas retrouvés et la virulence dépendra de la salinité de l'eau, ainsi que de la température.

Les tarets sont des bivalves possédant un corps mou et long et qui se retrouvent partout dans le monde. La détection des dégâts n'est pas évidente : la présence de petits trous à la surface du bois ne laisse pas présager une attaque plus profonde et l'installation de galeries à l'intérieure. Ce sont les plus dangereux.

Les pholades sont des bivalves se retrouvant plutôt dans des zones chaudes. Seules les espèces *Martesia*, *Lignopholas* et *Xylophaga* creusent le bois. Certaines espèces, en revanche, forent les roches tendres, ainsi que la vase.

Les limnoriidés sont des crustacés de 2 à 5 mm au corps segmenté qui creusent des galeries sous la surface du bois, dans la direction des fibres. Après une attaque superficielle du bois, les limnoriidés peuvent pénétrer en profondeur et former quand leur population augmente un véritable réseau de galeries⁵⁸.

II.2. La préservation du bois

Comme vu précédemment, les agents abiotiques et biotiques vont être responsables d'une dégradation du bois pouvant aller jusqu'à sa destruction. Savoir pour quel usage le bois va être utilisé est donc essentiel afin de limiter au mieux les risques liés à ces agents. La norme EN 335 permet de définir les classes d'emploi, ainsi que les conditions d'usage et informe des risques potentiels qui y sont liés. L'utilisation d'un bois approprié à son emploi permet aussi de limiter les risques. Des conditions particulièrement difficiles nécessiteront l'utilisation d'une essence durable et il sera parfois nécessaire de se tourner vers des bois tropicaux. L'utilisation d'une ressource locale est cependant utilisée pour des raisons économiques, environnementales et afin de valoriser les essences présentes.

Un traitement de préservation sera alors parfois nécessaire afin d'améliorer ses propriétés, notamment de résistance face à la dégradation. Le choix du traitement dépendra de l'essence, de l'imprégnabilité, de l'usage du matériau ainsi que des normes et réglementations mises en place.

II.2.1. Les classes d'emploi

L'utilisation d'un bois, dans une situation donnée, est soumise à des contraintes telles que son environnement (pièce de la maison, situation géographique, climat) ou aux risques biologiques vus précédemment qui peuvent altérer le matériau. Un meuble d'intérieur ne sera pas soumis aux mêmes dangers qu'une pièce de bois en extérieur en contact avec le sol. La norme NF EN 335⁵⁹ permet de définir 4 classes d'emploi en fonction de la situation de mise en service et les risques biologiques qui peuvent y être associés. Le tableau 6 présente ces classes d'emploi.

Tableau 6 : Classes d'emploi, application au bois massif et aux matériaux à base de bois (NF EN 335)⁵⁹

Classe d'emploi	Usage général	Agents		
		Champignons Discolorations/Lignivores	Insectes Coléoptères/Termite	Térébrants marins
1	Intérieur, pas d'exposition aux intempéries et à l'humidification. Humidité inférieure à 18%. Ex : Menuiserie intérieure	Si oui, accidentel.	Possible Présence/ Présence locale en Europe Fréquence en fonction de la zone géographique (termite)	Non
2	Sous abri, pas d'exposition aux intempéries (pluie), humidification occasionnelle, non prolongée. Humidité inférieure à 18%. Condensation possible Ex : Parquet, lambris	Possible Faible occurrence	Possible Fréquence en fonction de la zone géographique (termite)	Non
3.1	Au-dessus du sol, exposition aux intempéries (pluie). Non accumulation de l'eau Humidité supérieure à 20% Ex : Charpente	Possible Occurrence Fréquence en fonction de la zone géographique (termite)		
3.2	Au-dessus du sol, exposition aux intempéries (pluie). Accumulation possible de l'eau Humidité supérieure à 20% Ex : Volets, terrasses surélevées			
4	Contact direct avec le sol et/ou eau douce Humidité supérieure à 20% Ex : Traverses de chemins de fer, poteaux	Possible Occurrence Fréquence en fonction de la zone géographique (termite) Si immersion permanente ou saturation complète : Attaque par des bactéries		
5	Contact régulier ou permanent (immersion) dans l'eau salée (mer/saumâtre)	Possible Eléments d'ouvrage (situés au-dessus de l'eau) peuvent être exposés		

II.2.2. La durabilité naturelle

La durabilité naturelle est définie dans la norme EN 350⁴⁴ comme « la résistance inhérente d'une essence de bois vis-à-vis des agents de dégradation du bois ».

Cette propriété est spécifique et variable selon les espèces, au sein d'une même espèce et même au sein d'un individu et dépendra du potentiel génétique, ainsi que des conditions de sylviculture dans une moindre mesure.

Les facteurs affectant cette durabilité sont nombreux. Parmi eux, la présence de substances servant à la nutrition (amidon ou protéine) ou l'anatomie du bois (forme, structure, taille) qui joue un rôle sur le développement de certains organismes fongiques et insectes, ainsi que sur la pénétration de l'eau. Le facteur le plus déterminant est la présence d'un duramen différencié, l'aubier étant toujours considéré comme non durable. Ce duramen sera plus ou moins durable et plus ou moins résistant à certaines attaques en fonction de l'essence. Cette propriété est liée à l'acquisition de substances bioactives qui agissent sur les organismes biologiques comme des polyphénols, des terpènes ou des tannins⁶⁰. Ainsi Sablík et *al*, en 2016, montrent l'efficacité d'extraits issus de deux essences durables pour augmenter, après imprégnation, la classe de durabilité du hêtre. Ce dernier passe d'un bois non durable à durable selon l'extrait imprégné⁶¹. La différence de durabilité des duramens peut s'expliquer par la nature des substances, la quantité, ou encore leur distribution⁶².

La norme EN 350 définit la durabilité de nombreuses essences d'intérêt commercial en Europe, selon 5 niveaux concernant les champignons lignivores, 2 pour les coléoptères xylophages (*Hylotrupes bajulus*, *Anobium punctatum*, etc) et 3 pour les termites et térébrants marins (Tableau 7)⁴⁴.

Tableau 7 : Classe de durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois vis-à-vis des organismes de dégradation du bois⁴⁴

Classe de durabilité	Niveau	Organismes concernés
DC 1	Très durable	Champignons lignivores
DC 2	Durable	
DC 3	Moyennement durable	
DC 4	Faiblement durable	
DC 5	Non durable	
DC D	Durable	Coléoptères xylophages
DC S	Non durable	
DC D	Durable	Termites et térébrants marins
DC M	Moyennement durable	
DC S	Non durable	

La relation entre classe d'emploi et durabilité naturelle existe mais demeure compliquée. La norme NF EN 460⁶³ a pour but de faire correspondre ces notions. L'utilisation d'une essence pourra selon l'emploi être appropriée ou non, nécessiter un traitement ou non. Mais d'autres critères sont à prendre en compte. Notamment la présence possible d'aubier, le système de construction (abris, pièges à eau, remplacement d'une pièce), la localisation ou l'imprégnabilité de l'essence (reprise en humidité) sont autant de facteurs qui vont avoir une influence sur la dégradation de l'ouvrage et sa durée de service. Le tableau 8 met en relation classe de durabilité et classe d'emploi concernant les champignons lignivores.

Tableau 8 : Classe d'emploi et durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores⁶³

Humidité Contact	Classe d'emploi	Classe de durabilité				
		Durabilité				
		DC 1	DC 2	DC 3	DC 4	DC 5
↓	1	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	(0)	(0)
	3	0	0	(0)	(0) - (X)	(0) - (X)
	4	0	(0)	(X)	X	X
	5	0	(X)	(X)	X	X

0 Durabilité naturelle suffisante, (0) durabilité naturelle normalement suffisante mais pour certains usages un traitement peut être recommandé, (0) – (X) durabilité naturelle pouvant être suffisante mais traitement possible en fonction de l'essence, de la perméabilité et de l'emploi final, (X) traitement recommandé mais dans certains cas la durabilité naturelle est suffisante, X traitement nécessaire.

La norme EN 460 ne se limite pas qu'aux champignons lignivores mais apporte des remarques par rapport aux autres organismes pouvant dégrader le bois.

Les coléoptères xylophages bien que présents dans toute l'Europe sont plus ou moins susceptibles d'attaquer le bois. En fonction de la localisation et du risque déterminé par des experts, un traitement sera possible.

Pour les termites, seul le bois parfait d'essence durable ou moyennement durable sera utilisable sans traitement, en fonction de l'emploi. Il en va de même pour les térébrants marins

II.2.3. La durabilité conférée

Dans le domaine de l'aménagement et de la construction, un certain nombre de critères sont à respecter, le principal étant de faire correspondre au mieux usage et essence. Parfois la classe d'emploi visée, le coût d'une essence durable ou l'utilisation d'une ressource locale disponible et peu coûteuse peuvent amener un particulier ou un professionnel à faire le choix d'une essence à caractère peu ou non durable. Un traitement pour préserver plus durablement le bois est alors nécessaire.

Il s'agira de traiter le bois avec un produit et un procédé correspondant à son usage futur. Les paramètres à prendre en compte pour atteindre la performance souhaitée sont nombreux : imprégnabilité de l'essence, caractéristique du produit, procédé de traitement, pénétration dans le bois. Autant de critères dont une série de questions pourra permettre de sélectionner au mieux les divers éléments.

II.2.3.1. La méthodologie

Le produit utilisé est lié non seulement au bois mais surtout à l'usage. Un questionnement en plusieurs étapes peut permettre de déterminer si un traitement de préservation du bois est nécessaire ou non. Il s'agit au départ de connaître les contraintes liées à l'emploi du bois et des risques potentiels (agents biotiques, humidité, contact ou non avec le sol, etc. La classe d'emploi sera alors déterminée grâce à la norme EN 335-2, ainsi que le choix des essences. La durabilité naturelle sera alors vérifiée (déterminée par la norme EN 350-2). Si la durabilité de l'essence correspond aux exigences d'emploi (EN

460) alors le bois n'aura pas besoin d'être traité. Si ce n'est pas le cas, un traitement de préservation, afin de conférer au bois cette durabilité, pourra être envisagé (EN 350-2 et EN 351). Il s'agira de vérifier l'imprégnabilité de l'essence et faire un choix sur le procédé et le produit à utiliser. Ces derniers répondront à des critères techniques mais aussi à des critères économiques et maintenant environnementaux (essence locale, produit).

II.2.3.2. Les procédés

Le type de traitement ayant été déterminé, connaître l'imprégnabilité des essences, la pénétration du produit, ainsi que le procédé (en surface ou en profondeur) en fonction de la classe sont nécessaires. Ces choix vont se faire à partir des normes disponibles et des réglementations.

Concernant la réglementation dans le bâtiment, il n'existe pas de lois précises sur l'infestation par des champignons lignivores comme la mērule dans le neuf. Des mesures préventives sont néanmoins recommandées afin de pallier ce risque comme assurer une bonne aération et étanchéité, éviter le contact du bois avec le sol, prévoir des gouttières. Il en va de même avec les insectes xylophages où l'on conseille d'utiliser des bois durables, traités et un système de construction permettant de remplacer facilement les bois contaminés. Dans l'ancien, nous avons vu précédemment qu'il existait des lois permettant de protéger l'acquéreur et le vendeur à l'aide de certificats et de décrets.

Imprégnabilité

Le traitement d'un bois peut nécessiter de passer par un procédé d'imprégnation, il faudra alors connaître l'imprégnabilité de l'essence. Tous les bois n'ayant pas la même facilité à être imprégnés par un liquide, prendre en compte ce critère permettra d'éliminer certaines essences. La norme EN 350 classe l'imprégnabilité de l'aubier et du bois parfait en 4 classes (Tableaux 9 et 10)⁴⁴.

Tableau 9 : Classes d'imprégnabilité et exemples pour le bois parfait de quelques essences⁴⁴

Classe	Niveau	Exemples pour le bois parfait
1	Imprégnable	Erable sycomore, Aulne glutineux, hêtre
2	Moyennement imprégnable	Pruche de l'Ouest, Bouleau, Frêne
3	Peu imprégnable	Epicéa, Western Red Cedar, Eucalyptus bleu
4	Non imprégnable	Châtaignier, Douglas, Pin maritime

Tableau 10: Classes d'imprégnabilité et exemples pour l'aubier de quelques essences⁴⁴

Classe	Niveau	Exemples pour l'aubier
1	Imprégnable	Hêtre, Cèdre du japon, <i>Eucalyptus globulus</i>
2	Moyennement imprégnable	Sapin blanc, Mélèze d'Europe, Frêne
3	Peu imprégnable	Epicéa, Douglas
4	Non imprégnable	<i>Astronium spp</i>

En plus de l'imprégnabilité, la pénétrabilité d'un produit dans le bois, définie dans la norme EN 351-1⁶⁴, est un critère important car elle sera d'un niveau et d'une exigence différents selon l'usage. Cette norme définit 6 niveaux de pénétration (Tableau 11) et concerne uniquement l'aubier quand celui-ci se différencie du duramen et les deux quand la limite ne peut être distinguée.

Tableau 11 : Classes de pénétration et ses exigences⁶⁴

Classe de pénétration	Exigences de pénétration
NP 1	Aucune
NP 2	Au moins 3 mm en latéral
NP 3	Au moins 6 mm en latéral
NP 4	Au moins 25 mm en latéral
NP 5	Tout l'aubier
NP 6	Tout l'aubier et au moins 6 mm dans le duramen exposé

Techniques d'application

Le traitement appliqué au bois doit permettre de faire pénétrer la solution active afin de protéger le bois et d'obtenir le niveau de protection souhaité en fonction de la classe d'emploi. Deux types de procédés sont utilisés : le traitement superficiel et celui en profondeur^{60,65}.

- Traitement superficiel

Il s'agit d'une application sur la surface du bois, la pénétration du produit se fera par capillarité. Le traitement peut ne pas être homogène et dépendra de l'état de surface du bois, son humidité et sa capacité d'absorption. Parmi les traitements se distingue le trempage court qui consiste à immerger des pièces de bois dans une cuve contenant la solution de préservation. La durée de trempage sera au minimum de 3 minutes avant égouttage et fixation du produit sous abri. L'état de surface aura une grande importance afin de permettre au bois d'absorber un maximum de produit. Ce procédé est utilisé principalement pour les classes d'emploi 1 et 2. L'autre procédé est le badigeonnage ou pulvérisation qui utilise le même type de produits que par trempage et vise les mêmes classes d'emploi. Le badigeonnage est une application par pinceau, rouleau et autre, tandis que la pulvérisation est un arrosage du bois via des jets (Figure 23a et b).

Une classe d'emploi 3 par ces procédés peut être envisagée si les conditions d'exposition et d'humidification sont faibles.

- Traitement en profondeur

Le traitement en profondeur permet d'atteindre les classes d'emploi les plus élevées (classe 5) grâce à une rétention plus importante. Ce procédé permet d'introduire jusqu'au cœur du bois le produit de préservation, en forçant la pénétration par l'application d'un vide ou d'une pression, le plus souvent les deux (Figure 23c). Une optimisation des paramètres est possible afin d'améliorer la pénétrabilité et la rétention. Ce type de traitement implique de prendre en compte l'imprégnabilité de l'essence, ainsi que la partie imprégnée (aubier ou duramen).

Il existe deux types de procédé : celui à cellules pleines (ou Bethell) et celui à cellules vides (Rueping).

Le premier est un procédé en autoclave qui consiste à remplir les parois des cellules du bois, ainsi que les lumens jusqu'à saturation d'où le nom de procédé à cellules pleines. Ce procédé nécessite un bois dont le taux d'humidité est inférieur à 25%. Le bois est d'abord soumis à un vide initial puis la solution d'imprégnation est introduite avant d'appliquer une pression. La durée et la pression soumises diffèrent d'une essence à l'autre et selon le produit utilisé. Pour finir l'autoclave est vidangé et un vide final est appliqué afin de rééquilibrer les pressions dans le bois et éviter des écoulements ultérieurs.

Le procédé Rueping est plutôt utilisé pour des essences facilement imprégnables. Il s'agit d'imprégner les parois cellulaires sans utiliser de vide initial. Le reste du procédé consiste à appliquer une pression initiale, tout en remplissant la cuve du produit d'imprégnation et de continuer à augmenter cette pression. Il existe des variantes à ce procédé comme le Rueping double ou le Lowry.

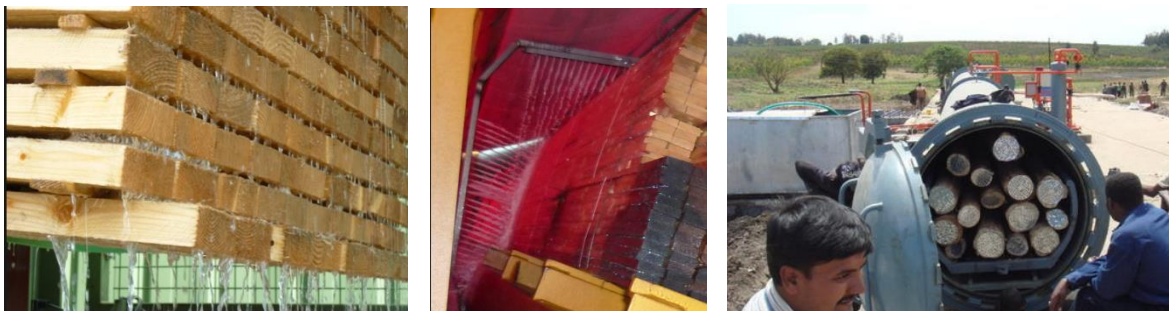


Figure 23: a) Trempage b) Aspersión c) Autoclave d'essences de bois

La norme NF B50-105-3⁶⁶ dresse un tableau mettant en lien classes d'emploi et traitement préventif (Tableau 12). La norme fait aussi la distinction entre les essences facilement imprégnables et celles plus réfractaires donnant des exigences de pénétration différentes à partir de la classe 3.

Tableau 12 : Relation entre classes d'emploi et traitement⁶⁶

Classe d'emploi	Imprégnable		Réfractaires	
	Exigences de pénétration	Procédé	Exigences de pénétration	Procédé
1	NP 1	Superficiel	NP 1	Superficiel
2	NP 1		NP 1	
3.1	NP 3		NP 1	
3.2	NP 5	Imprégnation	NP 3	Imprégnation
4	NP 5		NP 4*	
5	NP 6		Impossible	

*NP 4 pour ces essences réfractaires, une préparation mécanique est nécessaire

II.2.3.3. Les produits de préservation « classiques »

Après la présentation des procédés d'imprégnation et des critères de sélection pour le choix d'une essence et/ou d'un traitement, cette partie aborde les produits dits « classiques » utilisés dans la préservation du bois. Trois catégories se distinguent :

- Formulations aqueuses (hydrosoluble ou hydrodispersable)
- Formulations organiques
- Goudrons et huiles

Les substances actives retrouvées dans ces produits vont agir de manière différente, certaines sont dites biocides et d'autres biostatiques. Ces dernières ne tuent pas les organismes mais empêchent leurs développements contrairement aux molécules biocides. Le produit peut ne comporter qu'une seule molécule mais couvrant un très large spectre ou plusieurs qui agiront en interaction⁶⁰. Certaines de ces substances, bien qu'ayant prouvé leur efficacité, sont désormais interdites pour des raisons de toxicité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement.

Goudrons et huiles

Les produits les plus connus sont les créosotes utilisées, par exemple, pour traiter les poteaux et les traverses de chemin de fer. Ces produits huileux sont obtenus par distillation de la houille, du bois ou de la tourbe à des températures élevées. Il s'agit d'un

mélange complexe de composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de composés phénoliques et hétérocycliques (soufre, oxygène et azote) qui agit comme un biocide à large spectre, utilisé pour des classes allant jusque 4 voire 5. Particulièrement utilisé au XIXe siècle, il est aujourd'hui extrêmement limité, notamment à un usage professionnel, en raison de ses effets toxiques sur l'homme et l'environnement⁴. De plus l'aspect inesthétique des matériaux fait que son usage se restreint^{67,68}.

Formulations organiques

Les substances actives utilisées proviennent de familles chimiques différentes qui sont associées ensemble dans la lutte contre les organismes, soit associées ensemble pour assurer une meilleure fixation dans le bois. Ces molécules actives sont de plus en plus formulées en phases aqueuses suite à des réglementations visant à limiter les composés organiques volatils⁵⁶.

Le pentachlorophénol (PCP) est avec les créosotes un des produits historiques de la préservation du bois, utilisé principalement pour les poteaux et les traverses. Son efficacité comparable aux créosotes en faisait l'un des produits les plus utilisés. Mais la toxicité du produit limite son utilisation à l'usage des professionnels (depuis 1992) et la concentration maximale autorisée en PCP (ainsi que ses sels et esters) ne devra pas dépasser les 0,1%^{7, 69}.

Parmi les grandes familles de molécules présentes dans les formulations de préservation, on distingue^{52,68,69} :

- Les triazoles dans lesquels on retrouve le propiconazole ou le tébuconazole.
- Les carbamates comme le 3-iodo-2-propynyl butyl carbamate (IPBC) ou le benzimidazole-2-ylcarbamate de méthyle (carbendazime)

⁴ Concentration de benzo[a]pyrène, dans le bois traité ou dans une solution, inférieure à 50 ppm présentent un risque de cancer. Document commission européenne 1999/834/CE

⁵ Directive n° 2004/42/CE relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules

⁶ Directive n°2010/75/UE relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) (refonte)

⁷ Décret n°2002-506 relatifs à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances et préparations dangereuses

- Les sels d'ammonium quaternaire tels que le chlorure de benzalkonium ou le chlorure de diméthylididecyl ammonium.
- Les pyréthroïdes comme la cyperméthrine ou la perméthrine.

La plupart de ces molécules offrent des propriétés fongicides permettant d'atteindre une classe d'emploi 3 et ont une toxicité relativement faible.

Formulations aqueuses

Ces formulations regroupent deux grandes catégories : les sels métalliques comme le cuivre, l'arsenic ou le zinc et ceux à base de bore comme le borax ou l'acide borique.

Le multisel CCA pour cuivre (II), chrome (VI), arsenic (V), a été découvert dès 1933 et breveté un an plus tard en 1934 dans le domaine de la préservation à cause de son efficacité, permettant de protéger le bois jusqu'à des classes 4 et 5. Ce multisel alliait propriétés fongicides et insecticides grâce à la présence du cuivre et de l'arsenic et la fixation grâce au chrome. Les formulations commerciales contenaient les trois éléments Cu :Cr :As en des proportions variables donnant le type A, B et C, cette dernière étant la plus commercialisée⁷⁰. La toxicité du chrome VI et de l'arsenic ont limité, voire interdit l'utilisation des CCA pour le traitement du bois. En France, l'usage de l'arsenic est réglementé et se limite à son utilisation dans la formulation des CCA par des professionnels pour traiter le bois et sans contact avec le public. Néanmoins d'autres formulations à base d'arsenic existent comme ACA (arséniate de cuivre ammoniacal) dès 1950 et ACZA (arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal) en 1980 qui ont été principalement utilisées dans le domaine industriel sur les résineux⁶⁸. La fixation de ce produit est due notamment à la présence d'ammoniaque qui au moment de son évaporation permettrait aux autres métaux de se fixer dans le bois⁷¹.

Au vu des risques d'autres formulations sans chrome, ni arsenic ont vu le jour. Le cuivre reste présent mais couplé avec d'autres biocides organiques. La formulation à base de cuivre, du tébuconazole (biocide), de l'acide borique et l'éthanolamine ou CBA, celle à base de cuivre, d'ammonium et d'ammoniaque ou ACQ. Malheureusement ces formulations n'offrent pas une fixation comparable à celles possédant du chrome et le cuivre se retrouve fortement lessivé.

Le bore et ses dérivés présentent, en plus de l'action de protection du bois grâce à son large spectre biocide, de nombreux avantages. Notamment sa propriété ignifuge, l'aspect inodore, incolore mais surtout sa solubilité dans l'eau et sa diffusion dans le bois. Malgré tous ces composés sont facilement lessivés par l'eau limitant leurs usages car les bois traités ne peuvent être en contact avec le sol ou l'eau, ni exposés à la pluie⁷².

Un certain nombre de produits, qui était jusqu'à maintenant utilisés, ont vu les réglementations restreindre leur emploi, voire les interdire. Les problèmes de toxicité sur l'homme et l'environnement, les contraintes environnementales comme la limitation des COV, le développement d'une chimie plus respectueuse ont modifié la vision du particulier et la pratique des industriels dans le domaine de la préservation du bois. Le passage des formulations organiques en phase aqueuse, des constructions avec des essences durables et des techniques préventives sont parmi les solutions proposées. Malheureusement les produits, utilisés en phase aqueuse, sont lessivés et les essences locales parfois non durables limitent leur emploi. Des procédés plus écologiques et basés pour la plupart sur la réactivité chimique du bois ont vu le jour : la modification du bois.

II.2.4. La modification du bois, une alternative aux traitements conventionnels

La modification du bois consiste à modifier, de manière active ou passive, le matériau bois par l'incorporation de réactifs chimiques, biologiques ou des transformations physiques afin d'augmenter la durabilité de certaines essences, ainsi que d'autres propriétés comme la stabilité dimensionnelle ou l'hydrophobie durant l'emploi. La modification active entraîne un changement dans la nature chimique du matériau et la passive amène un changement des propriétés du bois sans altérer sa composition chimique⁷³.

Ces alternatives se basent sur la réactivité du matériau bois, principalement grâce à la présence de nombreuses fonctions hydroxyles disponibles. Ces dernières jouent un rôle important dans le caractère hygroscopique et donnent une réactivité similaire à celle des alcools (Bois-OH). La réactivité de ces groupements va dépendre de leur accessibilité, leur implication dans des liaisons ou encore leur distribution. Ainsi les hydroxyles présents dans la cellulose amorphe sont plus réactifs que dans la cellulose cristalline et les hémicelluloses sont généralement plus réactives que la cellulose⁷⁴.

La modification du bois peut induire la pénétration d'un réactif. Un certain nombre de facteurs, lié à la solution, va influencer cette pénétration comme la nature du solvant et/ou du réactif, la viscosité ou la tension superficielle. Ainsi les solvants polaires vont souvent mieux pénétrer le bois. Les réactions se passeront aussi bien en surface, que dans les parois cellulaires et dans les lumens. Par contre les solvants plus apolaires pénétreront principalement par capillarité entraînant des réactions en surface des parois cellulaires et dans les lumens^{75,76}.

La modification du bois est possible par trois méthodes différentes^{73,77} :

- Le traitement thermique est un traitement où une température supérieure à 170°C est appliquée au matériau en absence d'oxygène. Il en résulte une dégradation associée à un changement chimique du matériau.
- La modification chimique implique la création de liaisons covalentes entre les réactifs chimiques et les groupements hydroxyles des polymères de la paroi cellulaire. Parmi les traitements citons la silylation, la réaction avec des isocyanates ou l'acétylation.
- La polymérisation *in situ* est une méthode permettant de remplir le bois (lumen et paroi cellulaire) par des substances qui vont ensuite réagir entre elles, afin de former un matériau qui est bloqué dans la paroi cellulaire et confère au bois de nouvelles propriétés. Parmi les traitements les imprégnations de DMDHEU (1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée), d'urée-formaldéhyde ou d'alcool furfurylique. Ces résines se forment dans le bois après imprégnation de monomère ou de prépolymères dans la paroi cellulaire et qui durcissent après une polymérisation. L'amélioration des propriétés est souvent due à un remplissage des pores du bois qui entraîne un gonflement de la paroi cellulaire ou encore par les groupements hydroxylés qui sont liés à des réactifs imprégnés, entraînant une réduction de l'humidité.

Norimoto et Grill ont mis en place des modèles afin d'expliquer les modifications ayant lieu dans le bois. La figure 24 présente les lieux où peuvent se situer les modifications à l'échelle cellulaire : le bois non traité (1) ne subit pas de modification. Le bois modifié peut subir un changement soit dans les lumens (4), soit dans la paroi cellulaire (2) ou dans les deux (3).

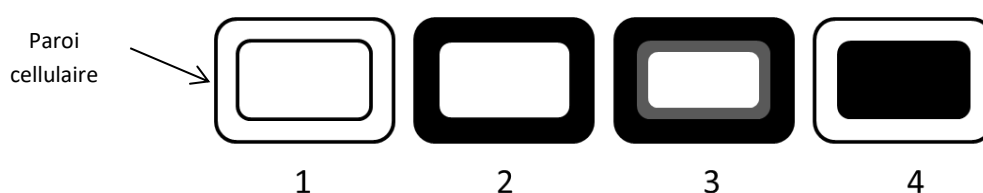


Figure 24: Modification du bois à l'échelle cellulaire ⁷⁷

La figure 25 présente l'échelle moléculaire de la modification du bois : Le bois non traité (A) a ses hydroxyles libres qui vont pouvoir interagir ou non avec les réactifs ou suite à un traitement thermique. Le réactif peut réagir avec deux OH ou plus (réticulation) (B) ou avec un seul (C) dans les traitements de modifications chimiques. Le réactif peut ne pas interagir avec les groupes hydroxyles disponibles mais remplir les espaces (D) comme c'est le cas des imprégnations ou encore dégrader des constituants du bois ou réduire le nombre d'OH (E) comme dans le cas du traitement thermique.

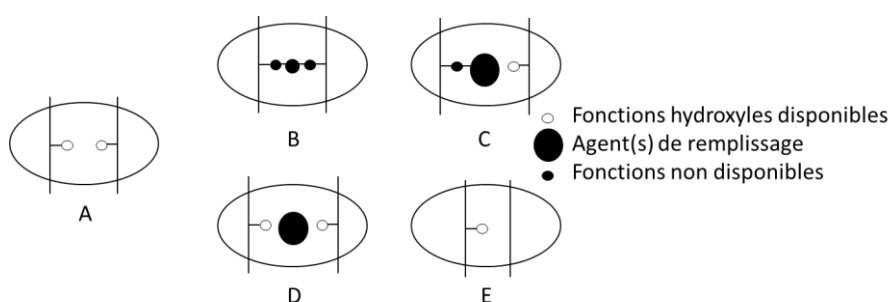


Figure 25 : Modification du bois à l'échelle moléculaire (inspirée de Norimoto et al⁷⁷)

Les méthodes dans le domaine de la modification du bois étant particulièrement nombreuses, notre intérêt se porte sur trois traitements différents, qui sont actuellement commercialisés: l'acétylation (estérification)/Accoya®, le DMDHEU/Belmadur® et la furfurylation/Kebony® qui sera particulièrement abordée⁸.

⁸ Afin de faciliter la compréhension du manuscrit, deux termes, abordés par la suite, sont définis :

Le WPG = ((masse anhydride après imprégnation – masse anhydride témoin)/masse anhydride témoin) x 100. Ce paramètre renseigne sur le pourcentage de produit retenu dans le bois.

L'ASE = ((gonflement des éprouvettes témoins – gonflement des éprouvettes traitées)/gonflement des éprouvettes témoins) x 100. Ce paramètre permet de déterminer l'efficacité antigonflement.

II.2.4.1. Acétylation

Le procédé d'acétylation (Figure 26) est une réaction d'estérification qui a lieu entre les groupements hydroxyles du bois et l'anhydride acétique et qui implique la formation de sous-produit, l'acide acétique. La réaction peut avoir lieu en présence ou non de catalyseur comme la pyridine, la diméthylaminopyridine ou le N-bromosuccinimide afin d'abaisser la température et le temps de réaction et d'agir éventuellement comme agent de gonflement⁷⁸⁻⁸⁰. Ce procédé peut être utilisé sur du bois massif mais aussi sur des fibres, des particules. Cette réaction a été étudiée dès 1928 par Fuchs⁸¹ et poursuivie plus récemment, notamment par Callum Hill ou Roger Rowell.

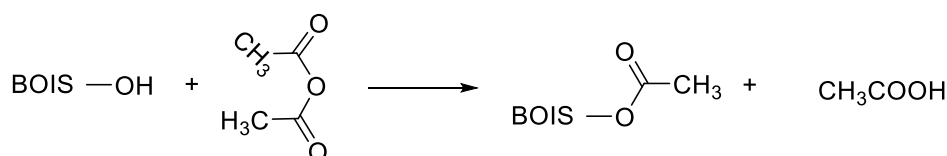


Figure 26 : Réaction d'acétylation du bois avec l'anhydride acétique

Depuis 2005, la société Titan Wood basée au Pays-Bas fabrique deux types de produits acétylés : le bois massif sous le nom Accoya® et des panneaux à particules sous le nom de Tricoya®. Leur procédé nécessite l'utilisation d'un autoclave pour une imprégnation jusqu'au cœur du bois, ainsi qu'une cuve de stockage permettant par la suite de récupérer la solution et de la recycler pour obtenir de nouveau de l'anhydride acétique.

La brochure présente sur le site accoya.com annonce une nette amélioration d'un certain nombre de propriétés sur le pin de Monterey. Ainsi la stabilité dimensionnelle (ASE) présenterait une amélioration de 75%, les propriétés mécaniques seraient non affectées par le traitement et l'essence modifiée serait comparée à des bois tendres pour le travail du bois. Esthétiquement il garderait l'aspect naturel du bois, tout en étant résistant aux ultra-violets, et il offrirait une meilleure durée de vie au revêtement appliqué au bois. Au niveau de la durabilité, il présenterait une longévité et une résistance exceptionnelle de 50 ans hors contact avec le sol et à 25 ans quand il est utilisé dans le sol ou en contact avec l'eau. Le bois accoya® présenterait une classe de durabilité de 1 et couvrirait un emploi de la classe 1 à 4. Les seuls inconvénients concerneraient la légère odeur de

vinaigre pouvant émaner du bois et la corrosion possible des machines due à l'acidité présente dans le bois⁸².

La recherche scientifique a démontré l'efficacité du bois acétylé pour modifier les propriétés du bois, notamment la stabilité dimensionnelle et la durabilité. Les études ont montré le lien existant entre degré de modification du bois et la résistance biologique. Ainsi un WPG compris entre 15 et 20% permet d'obtenir, sur le *Pinus nigra*, une protection complète contre *Coniphora puteana*^{83,84}. Cette étude a été étendue à d'autres essences comme le hêtre, le pin blanc de Corée ou le chêne blanc oriental avec des résultats similaires mais des processus différents⁸⁵. La compréhension des mécanismes impliqués dans la protection du bois est complexe et plusieurs hypothèses ont été proposées. La modification chimique par des anhydrides, consistant à substituer les groupes hydroxyles de la paroi cellulaire du bois par des acyles, modifierait le substrat reconnu par les enzymes de dégradation et empêcherait l'attaque. Mais cela pourrait avoir comme explication une réduction du point de saturation des fibres et de la teneur en humidité à cause des agents de gonflement qui occupent l'espace ou bloquent l'accès à l'eau et à des molécules de faibles poids moléculaires, ainsi qu'à cause des nombreux groupements hydroxyles substitués^{83,84,86}.

Tout comme la durabilité, la stabilité dimensionnelle est améliorée par la modification par l'anhydride acétique. Le traitement du peuplier, du saule, de l'eucalyptus ou encore du pin sylvestre montre une stabilité dimensionnelle allant jusqu'à 60% pour un WPG de 16%^{87,88}.

II.2.4.2. DMDHEU (1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée)

Initialement les résines N-méthylols étaient utilisées dans l'industrie du textile afin d'éviter le froissement des tissus. Mais des études menées sur la modification du bois pour améliorer ses propriétés ont eu lieu à la fin des années 80 par Nicholas et Williams.⁴⁸ Depuis de nombreux travaux ont été menés sur ces résines, principalement sur le 1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée ou DMDHEU.

Le DMDHEU agit comme agent de réticulation de la cellulose qui polymérise et donne un composite. Le choix du DMDHEU est dû à son faible coût et à sa faible toxicité.⁸⁹

Au niveau industriel, le traitement à base de DMDHEU est connu sous le nom de procédé Belmadur® commercialisé par BASF en Allemagne. Les sociétés Münchinger et Becker KG utilisent cette technologie sur du bois de hêtre ou sur du placage, voire du pin sylvestre pour les fenêtres^{90,91}.

Le bois est tout d'abord imprégné par un procédé de vide-pression par une solution aqueuse contenant du DMDHEU, ainsi qu'un catalyseur (acide citrique, tartrique ou encore chlorure de magnésium) pour incorporer les réactifs dans la paroi cellulaire. Puis une phase de séchage afin de ramener l'humidité du bois en dessous du point de saturation des fibres, enfin le bois est amené dans un four dans des températures comprises entre 90 et 130°C afin de faire durcir la résine.

Les groupes N-méthylols réagissent avec les groupes hydroxyles présents dans le bois pour former des liaisons acétals. En même temps a lieu l'hydrolyse des N-méthylols qui forme des groupes NH et libère du formaldéhyde (CH₂O). Puis deux types de condensation ont lieu : une condensation entre les groupes NH afin de former des liaisons méthylènes et une condensation avec les OH des alcools pour donner des liaisons éthers⁹².

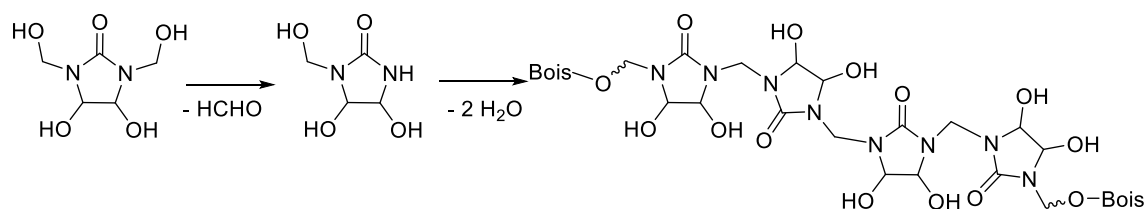


Figure 27 : Réaction du bois avec le DMDHEU

Le traitement avec le DMDHEU permet d'avoir une meilleure stabilité dimensionnelle des essences traitées. Les réticulations qui ont lieu entre le DMDHEU et les composants de la paroi cellulaire permettent de limiter les effets de gonflement et de retrait. La stabilité dimensionnelle peut augmenter jusqu'à 75% dans le cas du hêtre quand il est traité avec 20 % de DMDHEU. La stabilité est par ailleurs corrélée au WPG obtenu après polymérisation^{93,94}. Le bois modifié apparaît plus dur mais aussi plus cassant. Tandis que les modules d'élasticité et la résistance à la flexion ne semblent pas modifiés⁹⁴. Dans une autre étude les résistances aux chocs et en flexion sont affectées par le traitement avec le

DMDHEU qui rendrait les fibres moins élastiques suite à son dépôt dans la paroi cellulaire et/ou par des effets hydrolytiques⁹⁵.

Les bois traités apparaissent plus résistants aux champignons. A partir d'un gain de masse de 20 %, la protection face aux attaques lignivores commence à être satisfaisante^{93,96}. Plusieurs hypothèses ont été proposées et d'autres rejetées. Parmi elles, l'effet biocide du DMDHEU qui fut écarté car la croissance du champignon, après ajout dans le milieu du réactif, n'était pas inhibée. Une autre hypothèse était la non-reconnaissance des composants du bois par les enzymes des champignons, elle non plus ne semble pas se vérifier. La plus probable est celle de la réduction de la teneur en humidité, ainsi que la diminution de la taille des pores qui empêchent la diffusion des molécules de faibles poids moléculaires associées au mécanisme de dégradation des champignons^{97,98}.

II.2.4.3. La furfurylation

Le procédé de furfurylation consiste en l'imprégnation d'une solution d'alcool furfurylique contenant dans le bois, puis une polymérisation *in situ* afin de former le polymère et ainsi améliorer les propriétés du matériau.

L'alcool furfurylique (AF) a été employé dès 1960 par Goldstein et Dreher pour modifier des matériaux poreux comme le bois afin d'améliorer la résistance aux acides et aux bases, ainsi que des propriétés mécaniques⁹⁹. A cette époque le chlorure de zinc était utilisé comme catalyseur pour initier la polymérisation de l'AF. L'inconvénient majeur de ce catalyseur était la dégradation causée à la cellulose qui engendrait des altérations sur le matériau. De plus le mélange imprégné dans le bois eau-chlorure de zinc-AF n'était pas homogène et causait des différences de polymérisation entre l'intérieur du matériau et les couches superficielles¹⁰⁰. Pour pallier ce problème d'autres systèmes catalytiques ont été développés, notamment l'utilisation d'anhydrides carboxyliques cycliques comme l'anhydride maléique. Ces catalyseurs offrent de nombreux avantages comme leur solubilité dans l'AF, ainsi qu'une structure et une polarité proche du monomère¹⁰⁰.

Polymérisation et procédés

Le procédé de furfurylation permet une polymérisation de poly(alcool furfurylique) ou PFA à l'intérieur des parois cellulaires^{101,102}, ainsi que dans les lumens sous certaines conditions (essence, composition chimique)¹⁰². Le résultat est un gonflement permanent de la paroi cellulaire du bois furfurylé permettant de réduire la capacité de sorption en humidité^{103,104}.

La polymérisation de l'alcool furfurylique a été étudiée avec différents catalyseurs et ils peuvent être regroupés en acides minéraux, acides organiques et les acides de Lewis. Ils servent à initier la réaction de polymérisation entre les monomères d'AF et avec le bois.

Les procédés impliqués dans la polymérisation de l'alcool furfurylique sont complexes et généralement regroupés en deux étapes : La condensation et la réticulation.

La première étape permet de créer la chaîne linéaire du polymère (Figure 28.1) par la formation de liaison méthylène par condensation du groupe CH₂OH sur la position C-5 d'un autre AF^{105,106}. Puis une déprotonation a lieu entre les carbones de deux cycles furaniques donnant des doubles liaisons carbone-carbone (Figure 28.2)^{106,107}. La deuxième étape permet de former un polymère réticulé par substitution électrophile¹⁰⁸ et par réaction de diels-alder avec le catalyseur et/ou avec une séquence dihydrofurannique conjuguée (Figure 28.3)^{107,109,107}.

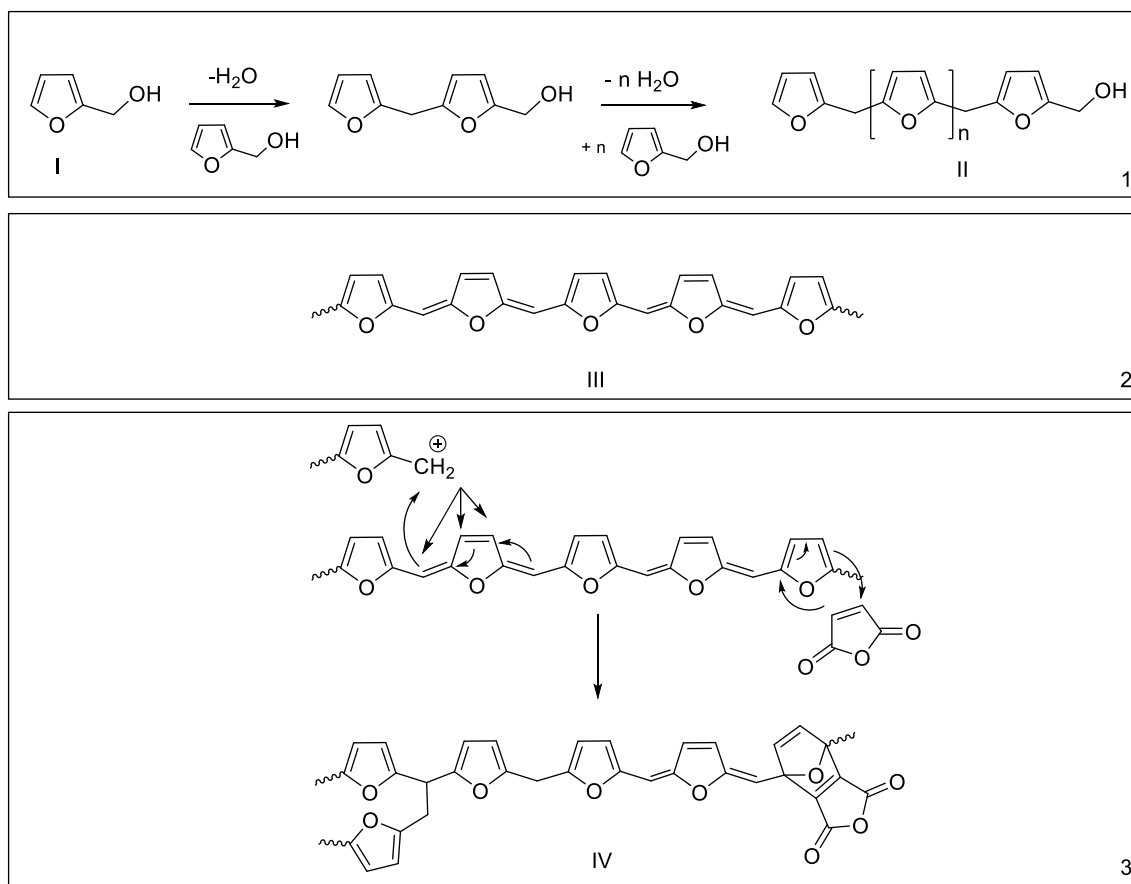


Figure 28 : Condensation et réticulation de l'alcool furfurylique

La formation de liaisons covalentes entre la lignine et le PFA est suggérée dès 2004¹¹⁰ et semble se confirmer en 2008 par l'étude RMN de composés proches de la lignine avec des PFA (Figure 29). Cette étude montre aussi que l'absence de catalyseur empêche la réaction entre le composé modèle - AF de se faire, et qu'un temps de réaction et une température élevée augmentent le degré de polymérisation de PFA¹¹¹.

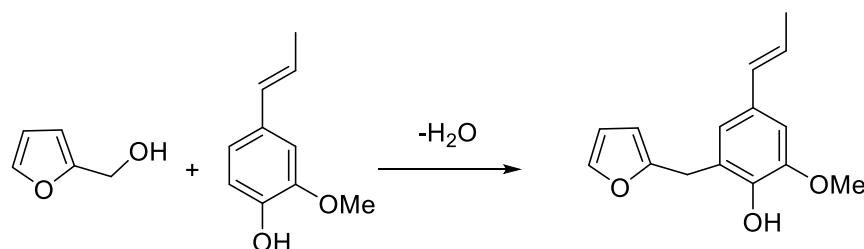


Figure 29 : Réaction suggérée de l'alcool furfurylique avec une unité guaiacyle des lignines

La polymérisation de l'alcool furfurylique est influencée par de nombreux facteurs. La concentration en acide, le choix et la concentration en solvant, ainsi que la température

sont autant de paramètres jouant sur la cinétique de la réaction, le taux de polymérisation ou la structure du polymère. Par exemple la concentration en acide ou le pH joue sur l'activation et la cinétique de réaction¹¹²⁻¹¹⁵. Le choix du solvant et la dilution de l'alcool furfurylique, notamment par l'éthanol, influencent la vitesse et le degré de polymérisation du PAF. Tandis que la température influence la polymérisation et les structures obtenues après durcissement du PAF, ainsi que le gain de masse.^{114,115}

Le procédé est employé sur plusieurs essences de bois. Les plus fréquents dans la littérature sont : le pin sylvestre (*Pinus sylvestris*)^{110,116}, le pin maritime (*Pinus pinaster*)¹¹⁷, le pin de Monterey (*Pinus radiata*)¹¹⁸, le frêne (*Fraxinus excelsior*)¹¹⁸, ou l'érable (*Acer sp*)^{114,119}. Le bouleau (*Betula pubescens*)¹⁰⁰, le pin des Caraïbes (*Pinus carabaea*)¹²⁰ et le hêtre (*Fagus sylvatica*) ont aussi servi de modèle^{104,118}.

Les méthodes pour imprégner les solutions d'AF dans le bois sont nombreuses ; elles peuvent impliquer une étape initiale de vide plus ou moins importante et d'une durée généralement comprise entre 15 et 45 minutes. Puis la solution est introduite avec des concentrations en alcool furfurylique, en catalyseur et en solvant variables ce qui influence les propriétés du bois modifié. Une mise sous pression peut être réalisée selon les procédés ou les éprouvettes peuvent être immergées dans la solution et conditionnées pour permettre la diffusion des actifs dans le bois.^{100,119} A l'issue de ces étapes, un temps de séchage/ressuyage à l'air libre est parfois employé afin de réduire la teneur en humidité dans le bois et ainsi réduire les problèmes liés au séchage¹²¹ ou pour permettre de retirer une partie ou la totalité du solvant¹⁰⁴.

La polymérisation, afin de faire durcir la résine, est la dernière étape de la furfurylation. Elle est réalisée soit par étapes avec une montée progressive en température, soit directement et atteint généralement les 100-130°C^{100,121}.

Procédés industriels

La commercialisation du bois furfurylé a été initiée par l'entreprise Wood Polymer Technologies ASA (Norvège) avec un premier pilote en 2003 qui se basait sur les recherches du Professeur Schneider et qui avait pour but de se substituer à une essence de feuillu tropical : le Wengé (*Millettia laurentii*), notamment apprécié pour sa couleur. A partir de 2009, le bois est commercialisé sous le nom Kebony®, avec une capacité de

production de 20 000m³, principalement sur les essences de pin et d'érable.^{122,123} En 2017, une seconde usine de production devrait voir le jour en Belgique. Depuis Foreco (Pays-Bas) a lui aussi lancé ces produits furfurylés (pour l'instant le pin) sous le nom de NobelWood® en utilisant la technologie TransFurans Chemicals (Belgique) pour les résines à base d'alcool furfurylique¹²⁴.

Ces produits sont particulièrement performants et utilisés aussi bien en extérieur qu'en intérieur. Les applications visées sont les lames de terrasse, le bardage, le bois de charpente, ponts de bateaux, les meubles de jardin, etc. La figure 30 présente différents projets réalisés à partir du bois Kebony®¹²³.



Figure 30 : A gauche, résidence universitaire à Trondheim (Norvège) avec un bardage réalisé en bois Kebony: A droite, une péniche scientifique à Miami (USA) avec un platelage en bois Kebony¹²³

Les améliorations mises en avant par ces sociétés sont la durabilité, permettant au bois traité de passer à une classe 1, l'augmentation de la dureté ou encore l'amélioration de la stabilité dimensionnelle. L'aspect esthétique du bois du brun clair au brun foncé selon le traitement est un autre point fort de ces produits.^{123,124} La figure 31 présente l'évolution du pin radiata (présenté par l'entreprise sous le nom de Kebony Clear) au cours du temps et de la météo.



Figure 31 : Pin radiata traité par furfurylation. Evolution au cours du temps et de la météo¹²⁵

Propriétés

Les propriétés apportées par la furfurylation permettent d'obtenir un bois présentant de nombreuses améliorations par rapport à son homologue non traité. La stabilité dimensionnelle du bois est améliorée^{117,126} : jusqu'à 70% avec un WPG (weight percent gain) de 47%. Au-delà d'une certaine limite le WPG peut continuer à augmenter sans que l'ASE (anti-swelling efficiency) ne soit affectée¹⁰⁰.

La dureté est améliorée et corrélée avec le WPG permettant d'avoir une dureté de Brinell augmentée de 100% avec un WPG de 92%¹²⁶ et plus généralement de 20 à 30% avec un gain de masse compris entre 30 et 50%¹⁰⁰. La densité du bois furfurylé est augmentée ce qui correspondrait à un gonflement de la paroi cellulaire, suite à la pénétration de l'alcool furfurylique, et donc du bois¹¹⁷.

Les propriétés mécaniques (module d'élasticité MOE ou module de rupture MOR) semblent peu affectées par le traitement avec une solution d'alcool furfurylique^{117,126}. Plusieurs études ne montrent pas de changement significatif entre des éprouvettes traitées ou non, exception faite dans le cas de traitements avec une quantité importante d'alcool furfurylique ou quand le gain de masse est important^{126,127}. La résistance aux chocs est diminuée par la furfurylation du bois^{100,126} : réduction de 50% avec un WPG de 48%.

Les tests de durabilité, vis-à-vis des champignons lignivores, termites et térébrants marins, menés révèlent l'efficacité d'un traitement avec l'alcool furfurylique réduisant de manière significative la perte de masse des éprouvettes^{100,117,128-130}. Cette perte de masse

est souvent corrélée avec le gain de masse obtenu après imprégnation et polymérisation. Les bois faiblement traités sont plus facilement attaqués par rapport à des niveaux moyens ou élevés de modification^{100,129}. Par exemple, Esteves *et al* obtiennent une perte de masse vis-à-vis de *Coniophora puteana* et *Postia placenta* de 0,95% en moyenne pour du pin sylvestre traité avec 70% d'alcool furfurylique (WPG de 38%)¹¹⁷.

Parmi les hypothèses proposées pour expliquer cette résistance, l'inhibition des gènes requis pour la dégradation du bois. Cette hypothèse ne semble pas plausible au vu des résultats obtenus par Alfredsen and Fossdal (2010) qui ont montré que les gènes qui codent pour les enzymes impliquées dans la dégradation oxydante étaient exprimés à des niveaux plus élevés dans le bois furfurylé sans pour autant savoir si ces gènes étaient traduits en protéines et donc induire la formation de radicaux hydroxyles. L'hypothèse revenant la plus souvent implique le gonflement de la paroi cellulaire et donc la réduction du volume de vide du bois traité pouvant conduire à une humidité moins importante (exclusion de l'humidité) qu'un bois non traité. La quantité plus faible en eau peut induire une diffusion limitée, notamment des enzymes et des molécules (comme le peroxyde d'hydrogène) dans la paroi cellulaire, ce qui empêcherait la formation des radicaux nécessaires au processus de dégradation du bois^{131,132}.

Avec un WPG de 120%, le bois soumis à des termites souterrains (*Coptotermes formosanus*) ou à des térébrants marins (*Teredo navalis*) s'est révélé résistant aux attaques¹⁰⁰. D'autres études menées confirment ses résultats, notamment Gascón-Garrido *et al*, ainsi que Hadi *et al* avec différents niveaux de traitement^{129,133}. Sur l'étude des térébrants marins, Westin *et al* ont étudié la modification de l'aubier de pin avec différents traitements et niveaux de gain de masse. Le traitement avec l'AF permet au bois de ne pas être attaqué quel que soit le niveau de modification¹³⁰.

Concernant l'écotoxicité de l'alcool furfurylique, des études ont été menées sur les eaux de lessivage ou le rejet de composés organiques volatiles (COV). Lande *et al* ont mesuré la concentration d'alcool furfurylique moyenne retrouvée dans les eaux de lessivage et ont utilisé ces eaux pour réaliser des milieux de culture pour déterminer s'il y a inhibition de la croissance des champignons lignivores. De l'alcool furfurylique (1mg/L) pur a également été utilisé dans le milieu de culture. Il s'avère que la concentration moyenne retrouvée est faible, de l'ordre de 0,23mg/L, et que cela n'agit pas comme fongicide sur les champignons basidiomycètes, de même avec l'utilisation de l'AF pur. Pour les COV, le

furfural est la principale molécule libérée aussi bien pour le bois traité que le non traité. Sa concentration diminue rapidement avec le temps de $214\mu\text{g}/\text{m}^3$ à $47\mu\text{g}/\text{m}^3$ (78% en moins après 25 jours). Parmi les autres molécules retrouvées l'alcool furfurylique ($60\mu\text{g}/\text{m}^3$), le tetrahydrofuran ou le toluène¹¹⁰. L'étude de De Vetter *et al*¹³⁴ nuance celle menée par Lande *et al*, notamment sur les raisons de l'absence de toxicité envers *Daphnia magna*. D'une part le procédé de lessivage semble avoir une influence sur la toxicité des eaux de lessivage donnant des réponses de toxicité différentes sur *D.magna* de non toxique à faiblement/légèrement toxique. Le procédé de traitement (durcissement, séchage) et les solutions imprégnées, ainsi que les espèces de bois semblent avoir une influence sur les résultats de toxicité et il s'avère difficile de connaître l'influence de chaque facteur.

Le hêtre est ressource fortement implantée mais sous valorisée en Lorraine et en France. Des problèmes de durabilité et de stabilité dimensionnelle font qu'il est nécessaire de le traiter, afin de l'employer pour certains usages. L'objectif de cette thèse est de tenter de résoudre ces problèmes avec une technique simple et non biocide, tout en améliorant - ou du moins sans dégrader - d'autres propriétés comme la dureté. L'aspect esthétique sera aussi un des points importants, pour lequel un matériau de couleur homogène et exempt de fentes sera attendu. Pour répondre à ces attentes, le traitement s'est porté sur la furfurylation du bois dont les études scientifiques et la commercialisation prouvent l'efficacité.

Le traitement a été optimisé au niveau du procédé d'imprégnation (durée et pression), de la polymérisation (durée, température, pallier) et des solutions (concentration en AF, solvants, les catalyseurs). Puis les éprouvettes ont été caractérisées afin de sélectionner le meilleur traitement. L'alcool furfurylique commercial, nécessaire à ce traitement, a été utilisé pour réaliser les expériences sur les grandes éprouvettes. Un essai sur de petits échantillons a été réalisé avec de l'alcool furfurylique produit au laboratoire afin de valoriser la sciure de hêtre et d'être dans une démarche de filière courte.

Chapitre III : La production de monomères furaniques

Cette partie de l'état de l'art est consacrée à l'obtention de monomères furaniques à partir de biomasse lignocellulosique.

III.1. Le furfural

Le furfural est obtenu par hydrolyse et déshydratation en milieu acide de la biomasse végétale, riche en pentoses (sucres en C5) issus de la fraction hémicellulosique. Jusqu'à maintenant les déchets agricoles (coques de riz, rafles de maïs, etc) sont principalement utilisés pour produire la molécule. Avec l'acide 2,5 furane-dicarboxylique et le 5-hydroxymethylfurfural, le furfural fait partie des molécules à hautes valeurs ajoutées issues de la biomasse mentionnés dans le rapport de Werpy et Petersen (2004)^{135,136}. Elles servent à obtenir de nombreux produits pour l'industrie chimique

Propriétés du furfural

Le furfural ($C_5H_4O_2$) est un hétéroaldéhyde cyclique faisant partie de la famille des furanes. Le furfural a été découvert en 1832 par Döbereiner au cours ses recherches sur la distillation du sucre en présence de H_2SO_4 et il faut attendre Emmet en 1840 pour découvrir qu'il est possible de produire du furfural (Figure 32) à partir de la biomasse végétale^{7,137}.

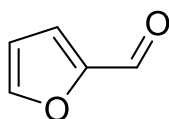


Figure 32: Représentation du furfural

Le 2-furaldéhyde, 2-furancarboxaldéhyde ou aldéhyde furfurylique sont d'autres noms sous lesquels on retrouve le furfural. Il se présente sous forme de liquide incolore à jaune clair et présente une odeur d'amande caractéristique. Une exposition prolongée à l'air entraîne une coloration brune du furfural. Sa masse molaire est de $96,08 \text{ g.mol}^{-1}$, sa température d'ébullition est de 162°C et il a une solubilité, à 20°C , de 83 g.L^{-1} dans l'eau

et est soluble dans les solvants organiques. Il forme un azéotrope furfural-eau (65% en masse) avec un point d'ébullition de 97,85°C^{138,139}.

III.2. Le furfural, une molécule biosourcée attractive

Une molécule plateforme

Le furfural est une molécule plateforme servant comme précurseur biosourcé à de nombreuses synthèses pour produire des produits de plus hautes valeurs ajoutées (Figure 33)¹⁴⁰⁻¹⁴².

Parmi ces produits :

- La plus grande part de la production de furfural est convertie en alcool furfurylique. Ce produit étant le monomère nécessaire à la réalisation de l'imprégnation et la polymérisation des éprouvettes de hêtre, il sera abordé plus longuement dans une partie ultérieure.
- Le 2-MTHF qui a été approuvé, par le département de l'énergie américain, pour une utilisation comme composé des carburants de type série-P c'est-à-dire n'utilisant pas d'essence.
- Le THFA est utilisé principalement comme solvant dans de nombreuses industries à cause de son point d'ébullition élevé. Il permet de synthétiser le dihydropyrane (ou 3,4-Dihydro-2H-pyane) qui sert comme agent de protection des alcools dans différentes synthèses organiques.
- Le furane qui sert principalement à l'obtention du tetrahydrofurane utilisé comme solvant.
- Le 2-MF est utilisé comme solvant, comme matière première pour la fabrication de certains médicaments, pesticides ou encore comme intermédiaire dans la parfumerie.

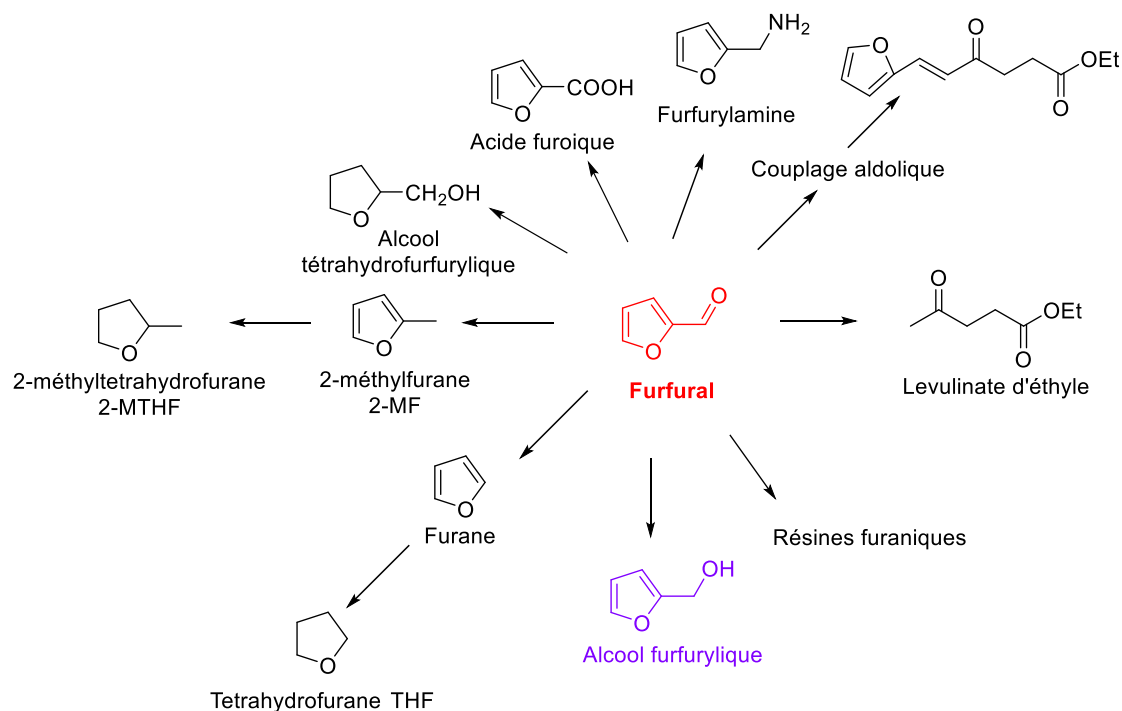


Figure 33: Composés dérivés du furfural^{140,141}

Application du furfural

Le furfural est principalement utilisé comme solvant d'extraction sélectif des composés aromatiques dans l'industrie du raffinage des huiles lubrifiantes et dans les carburants diesel. Il permet d'extraire des composés insaturés à partir des huiles végétales^{138,143}.

Le furfural en association avec l'alcool furfurylique, phénol ou acétone peut être utilisé pour synthétiser des résines pour des applications dans l'industrie automobile ou sidérurgique⁷.

III.3. Mécanismes de formation du furfural

Le furfural est produit en milieu acide par hydrolyse et déshydratation des pentoses issus des coproduits agricoles et forestiers (Figure 34). Une perte de rendement peut être observée quand des réactions secondaires de type décomposition, condensation ou résinification ont lieu.

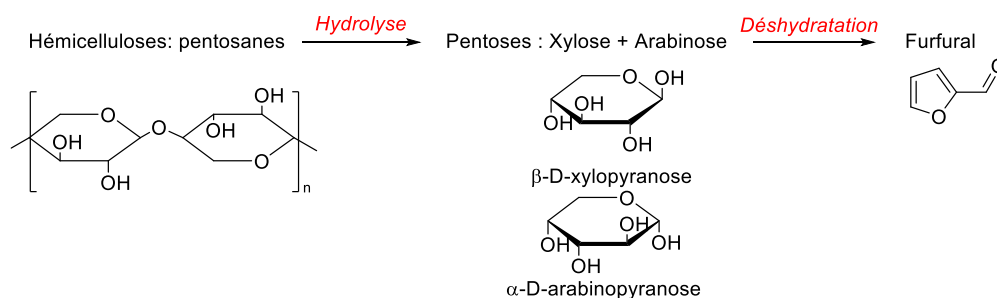
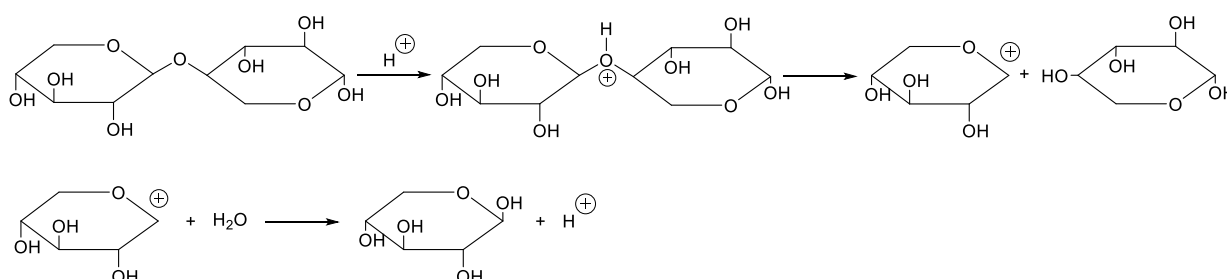


Figure 34 : Schéma général d'obtention du furfural

III.2.1 Des xylandes au xylose...

Le furfural étant issu de la déshydratation des pentoses, il est nécessaire d'hydrolyser en milieu acide les pentosanes afin d'obtenir les monomères en C5 : xylose et arabinose. Le xylose est le principal sucre en C5 retrouvé dans la biomasse et servira de modèle pour les mécanismes réactionnels. De plus ce dernier est plus réactif que l'arabinose et a été plus étudié¹⁴⁴

Le mécanisme proposé implique une protonation de l'oxygène de la liaison osidique, suivit par le clivage de la liaison acétal (CO) pour former un carbocation. Ce dernier réagit avec l'eau formant ainsi un groupement OH pour reconstituer le xylose et libérant un proton $\text{H}^{+138,17,145}$. Cette réaction se répète tout au long de la chaîne et permet de libérer des molécules de xylose (Figure 35).

Figure 35 : Mécanisme d'hydrolyse d'obtention du xylose¹³⁸

III.2.2. ...du xylose au furfural

La réaction de déshydratation du xylose en furfural a été étudiée dans la littérature. Cette réaction demeure difficile à contrôler car dépendante des conditions réactionnelles (température, catalyseur, matière première, etc). Plusieurs mécanismes, selon les conditions initiales, ont été proposés pour cette réaction sans être définitivement établis et sont présentés à la suite (Figure 36)^{146,147}.

Le mécanisme ferait intervenir la forme linéaire des pentoses formant des intermédiaires par énoisation (A)¹⁴⁸ ou β -élimination (B)¹⁴⁹ avant d'obtenir le furfural.

Un dernier mécanisme (C) serait à partir de la forme pyranose^{144,150}(cyclique) des pentoses et aurait comme intermédiaire le 2,5 anhydroxylose **6**.

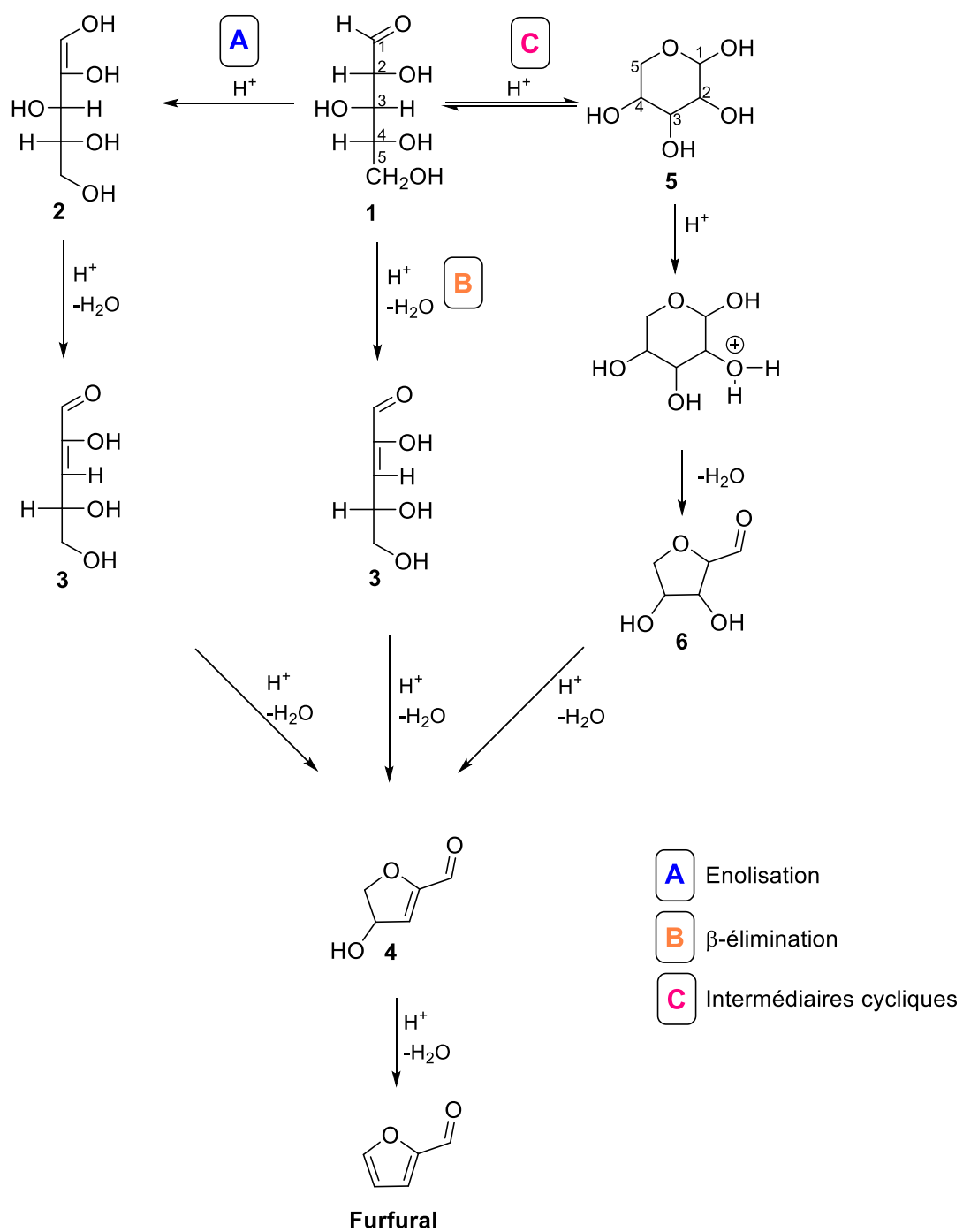


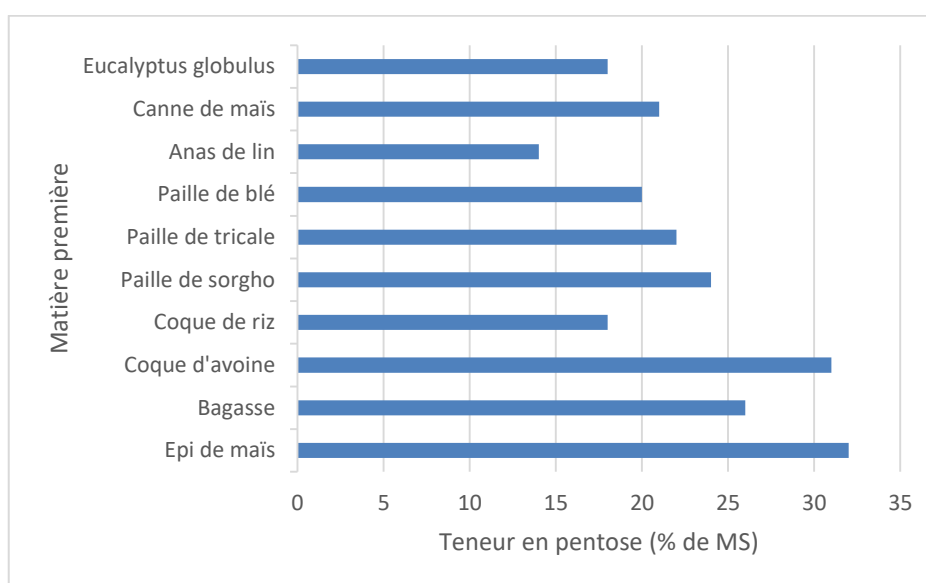
Figure 36 : Mécanismes possibles de déshydratation du xylose en furfural¹⁴⁶

III.4. Procédés pour la production du furfural

La biomasse lignocellulosique

Toutes les biomasses végétales sont susceptibles d'être utilisées pour fournir du furfural, néanmoins certaines matières premières ne contiennent pas suffisamment de pentoses pour rendre leur usage économiquement intéressant. Mansilla *et al* cite le rapport de l'UNCTAD/Gatt sur la teneur minimum requise en pentosanes, afin d'être rentable au niveau industriel, à 18-20%^{151,152}.

Cette teneur en pentose (xylose et arabinose) est donc ce qui oriente le choix de la matière première. L'industrie et la littérature se sont particulièrement concentrées sur: les épis de maïs^{153,154}, la bagasse de canne à sucre^{154,155} ou encore les coques de riz^{154,156} qui, comme le montre le graphe 1, est riche en sucres pentosiques^{7,157}.



Graph 1 : Teneur en pentose de quelques biomasse végétales^{7,157}

Procédés industriels

La production industrielle a été lancée par l'entreprise américaine Quaker Oats en 1921. Depuis la demande n'a cessé d'augmenter et de nouveaux procédés ont vu le jour, afin de produire une quantité de plus en plus importante.

Le marché mondial du furfural était de 582 millions de dollars en 2015, ce qui représente en volume 300 000 tonnes, et pourrait atteindre à l'horizon 2021 1,1 milliard de dollars,

soit 488 000 tonnes, ce qui correspondrait à une croissance de 11% par an¹⁵⁸. La Chine est l'acteur majeur sur le marché mondial du furfural en produisant 80% du monomère et en consommant 75%¹⁵⁹. Le coût de production du furfural impacte son prix et va dépendre de la demande, du lieu de production, ainsi que du coût de la matière première (principalement des rafles de maïs). Par exemple en 2005, le prix s'élevait à \$1700/t de furfural pour un coût de production estimait à \$900¹⁶⁰.

Quelques procédés commercialisés ou à l'échelle pilote sont regroupés dans le tableau 13 et quatre exemples sont développés ci-dessous.

Tableau 13: Procédés industriels pour la production de furfural^{138,161}

Procédé	Type réacteur	Catalyseur	Température Durée	Rendement molairel
Quaker Oats	Fermé	H ₂ SO ₄	150°C/ 5h	≈ 45%
Chinois		H ₂ SO ₄	160°C/ 4-5h	50%
Agrifurane*		H ₂ SO ₄	177-161°C/ND	ND
Quaker Oats*		H ₂ SO ₄	184°C/ 1h	55%
EscherWyss*		H ₂ SO ₄	170°C/ 45 min	ND
Rosenlew	Continu	Auto-catalyse (formation acide acétique, formique)	ND/ 2h	ND

* : Procédé abandonné

ND : Non disponible

➤ Procédé Quaker Oats

Il s'agit du procédé historique d'obtention, au niveau industriel, du furfural. Cette méthode mise en place dès 1921 et toujours en cours. Il s'agissait de valoriser des co-produits céréaliers (coques d'avoine, bagasse, maïs) impropres à la consommation et présents en quantité en produisant du furfural dans un réacteur fermé. La biomasse est mise en contact avec de l'acide sulfurique (de 3 à 12%) pendant une durée de 5h et une température moyenne de 150°C avant de finir par une distillation. Le rendement moyen est de 45%. En 1996, l'entreprise lance un procédé en réacteur continu permettant d'atteindre un rendement de 55% en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. Cette méthode est interrompue dès 1997 à cause d'un coût de maintenance onéreux et d'une technologie peu sûre¹³⁸.

➤ *Procédé Agrifurane*

Ce procédé utilisait un système de réacteurs en série, afin de réduire la consommation de vapeur, dans lequel était injecté un mélange de matière première et d'un filtrat issu de résidus pressés des réactions précédentes. Cet ajout permettait de réduire la charge en acide sulfurique (1%) dans le premier réacteur. Cependant cette technique s'avéra extrêmement coûteuse (contrôle des soupapes, presse pour obtenir le filtrat) et fut abandonnée.

➤ *Procédé Supra Yield*

Le procédé Supra Yield, développé par Zeitsch, est une technique permettant de produire du furfural par un système en continu de chauffage court et de dépressurisation lente afin d'extraire le furfural rapidement et ainsi limiter les réactions secondaires. Cette technique permet d'obtenir un rendement de 50 à 70%^{138,162}.

➤ *Procédé Vedernikov*

Le procédé Vedernikov est un pilote industriel au sein de l'institut letton sur la chimie du bois. Des copeaux de bois en présence d'acide sulfurique dilué sont utilisés pour produire le furfural, sans abîmer la fraction cellulosique, par un entraînement à la vapeur. Le rendement en furfural avoisine ici les 55-75%^{161,163}.

Procédés laboratoire à partir de biomasse lignocellulosique

Les procédés pour obtenir le furfural sont de plus en plus nombreux et en pleine évolution afin d'améliorer les techniques existantes.

Cette partie présente quelques procédés, d'obtention du furfural à partir de la biomasse végétale, retrouvés dans la littérature. La réaction permettant la formation du furfural se déroule dans un milieu aqueux où la température est souvent supérieure à 120°C. La réaction se déroulant le plus souvent dans un réacteur fermé, une pression peut être appliquée.

Les catalyseurs homogènes

L'utilisation d'acides homogènes comme l'acide sulfurique, chlorhydrique ou phosphorique est le procédé le plus retrouvé dans la littérature. L'acide sulfurique est particulièrement utilisé. Des études sur le rendement en furfural à partir d'épi de maïs¹⁵³, des parties composantes le riz^{151,156} ou encore des noyaux d'olive¹⁶⁴. D'autres acides sont utilisés notamment l'acide chlorhydrique^{165,166} ou l'acide phosphorique^{167,168}.

L'utilisation de ces acides que l'on pourrait qualifier de conventionnel présente un certain nombre de désavantages. Durant la réaction, une dégradation du furfural peut se produire (acide lévulinique, formique et les humines) abaissant la sélectivité et impliquant une étape de séparation supplémentaire, afin d'obtenir un produit pur. L'utilisation d'acide fort comme l'acide sulfurique peut provoquer des problèmes de corrosion nécessitant une maintenance ou un équipement adapté. Enfin la neutralisation de l'acide implique une quantité d'effluent aqueux importante.

Les catalyseurs hétérogènes

Les acides hétérogènes sont particulièrement recherchés afin de limiter les déchets en récupérant et en recyclant l'acide afin de le réutiliser.

Parmi ces catalyseurs, les zéolithes sont particulièrement utilisées. Mu et son équipe ont converti des solutions hémicellulosiques, ainsi que des épis de maïs en furfural en utilisant dans le milieu réactionnel la zéolithe ZSM-5, les rendements étaient respectivement de 33% et de 46%^{169,170}. D'autres zéolithes (HMOR, H-β, HUSY), dont le ratio Si/Al était différent, ont été testées sur la conversion de la bagasse. Le meilleur rendement obtenu, en milieu aqueux, est de 20% avec le catalyseur HUSY¹⁵⁵.

D'autres catalyseurs ont été testés comme le TiO₂ ou le ZnCl₂ en complément d'un acide (H₂SO₄)¹⁵¹ ou alors seul (TiO₂, ZrO₂)¹⁷¹. Ces derniers, en particulier le TiO₂, permettent d'améliorer le rendement, ainsi que la sélectivité.

Cependant les conditions réactionnelles demeurent similaires à celles employées avec des acides homogènes (températures élevées, milieu aqueux, éventuellement pression), ce qui engendrent souvent la formation de co-produits. Par ailleurs, les acides hétérogènes

sont aujourd'hui plus chers que les acides homogènes et certains nécessitent une préparation préalable avant utilisation.

Les systèmes biphasiques et liquides ioniques

La formation de co-produit et le manque de sélectivité sont deux problèmes majeurs lors de la réalisation d'hydrolyse acide pour obtenir du furfural. Le milieu aqueux pouvant avoir une incidence sur l'obtention du furfural car des réactions secondaires peuvent se produire comme la condensation (entre le furfural et des produits intermédiaires), la résinification (avec lui-même), la dégradation (formation de produits secondaires comme l'acide formique). L'utilisation d'un co-solvant organique ou d'un liquide ionique peut permettre de résoudre ces difficultés.

Les liquides ioniques sont par exemple décrits comme l'avenir de la chimie verte car présentés comme respectueux de l'environnement. Ils présentent d'autres avantages : une faible volatilité, ainsi qu'une stabilité thermique et chimique. Dans le cas de la production de furfural, ce liquide pourrait être récupéré et recyclé. Les liquides ioniques peuvent être utilisés seul¹⁷², en présence d'un catalyseur¹⁷³ ou avec un autre solvant¹⁷⁴.

L'utilisation d'un co-solvant permet lors de l'hydrolyse acide de récupérer le furfural dans la phase organique afin d'éviter sa dégradation. Ainsi le rendement est amélioré (entre 54% et 67% selon la biomasse de départ). Un système biphasique a ainsi été utilisé sur des épis de maïs¹⁷⁰ ou de la bagasse¹⁵⁵. Le solvant présentant les rendements les plus intéressants s'avère être le toluène^{155,170,175} malgré des restrictions de plus en plus importantes à cause de sa toxicité.

Ces procédés ne sont pas encore utilisés au niveau industriel, notamment à cause des coûts élevés que peuvent entraîner leur utilisation ou à cause de la toxicité de certains produits employés.

III.5. L'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est une molécule obtenue par hydrogénation catalytique du furfural (Figure 37).

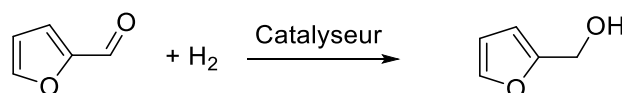


Figure 37 : Hydrogénation générale du furfural en alcool furfurylique

En 2013, plus de 60% du furfural produit a servi à obtenir l'alcool furfurylique, qui est le principal segment d'utilisation. La production et la demande mondiale ne cesse d'augmenter depuis le milieu des années 80 passant de 90kt en 1987 à 133kt en 2003⁷; la Chine devient avec la Belgique les plus grands producteurs et permettent ainsi une augmentation de la production. Le large champ d'application de cette molécule, dans des domaines divers, accroît la demande^{7,176}.

L'hydrogénation du furfural, pour produire de l'alcool furfurylique, a d'abord été réalisée par l'entreprise Quaker Oats en 1928 avec un catalyseur à base de nickel et d'oxyde de magnésium en phase liquide¹⁷⁷. Des essais en phase gaz ont lieu dès 1927 avec un catalyseur à base d'oxyde de cuivre¹⁷⁸, avant de passer industriellement à un système utilisant du chromite de cuivre (Cu-Cr)^{7,179,180}. Malgré la conversion obtenue (100%) avec ce catalyseur, l'utilisation de ce dernier et en particulier du chromite pose problème à cause de sa toxicité. D'autres systèmes catalytiques ont depuis été étudiés et utilisés pour produire l'alcool furfurylique avec des conversions et des sélectivités diverses en fonction du catalyseur.

Propriétés de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique (C₅H₆O₂) est un composé contenant un groupe furane et un groupe hydroxyméthyl (CH₂OH) (alcool primaire). Il est découvert dès 1864 par réduction du furfural par un amalgame sodique sans pour autant donner des résultats satisfaisants¹⁸¹. On retrouve l'alcool furfurylique sous les termes suivants : furanol, 2-furanméthanol ou encore furfurol. Il se présente sous la forme d'un liquide clair ou légèrement jaune, avec une odeur caractéristique. Une exposition à l'air ou à la lumière entraîne un changement de couleur, il devient alors brun clair à brun foncé. Il est soluble dans les solvants organiques et est miscible dans l'eau. A pression atmosphérique, il forme un azéotrope avec l'eau (80% en masse) avec un point d'ébullition de 98,5°C. Sa masse molaire est de 98,10 g/mol et son point d'ébullition de 170°C⁷.

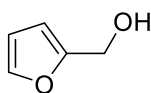


Figure 38: Représentation de l'alcool furfurylique

Application de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est principalement utilisé dans la production de résines furaniques. Ces dernières sont impliquées principalement dans l'industrie de la fonderie avec le sable siliceux, en jouant le rôle de liant, pour la formation de moules.

Il est aussi utilisé comme solvant et dans les synthèses organiques pour produire des médicaments (ranitidine)^{7,182}.

Et dans le cas de cette thèse, il est utilisé pour protéger le bois en formant un quatrième polymère dans le matériau afin d'améliorer la durabilité et la stabilité dimensionnelle.

Partie Expérimentale

Chapitre I : Production de monomères furaniques à partir de déchets connexes de hêtre (*Fagus sylvatica*)

Caractérisation

Les caractérisations chimiques ont été effectuées sur les produits issus de l'hydrolyse de la sciure de hêtre, ainsi que de l'hydrogénation du furfural en alcool furfurlique. Les produits issus de la réduction ont été caractérisés.

Les spectres infrarouges (IR) sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Spectrum One (Perkin Elmer) en mode ATR (Attenuated Total Reflection) à partir de composés purs. La résolution est de 4cm^{-1} et le nombre de scan par acquisition est de 4.

Les spectres RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H et ^{13}C ont été réalisés sur un spectromètre DRX400 ou AC200. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à deux solvants deutérés : le dichlorométhane (CDCl_3) ou l'eau (D_2O). Les spectres sont analysés sur le logiciel ACD/NMR.

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gaz (Perkin Elmer Clarus 680) et couplée à une spectrométrie de masse (Perkin Elmer Clarus SQ8), le tout piloté par le logiciel TurboMass v.6.1 et possédant une base de données NIST MS Search 2.0 datant de 2011 est réalisée sur des distillats d'hydrolyse et des produits d'hydrogénation.

I.1. Composition chimique du hêtre : caractérisation

Les techniques suivantes ont été réalisées afin de caractériser le hêtre au niveau de ses constituants.

I.1.1. Le taux d'extractibles

Le taux d'extractibles a été mesuré sur de la sciure broyée de hêtre non traitée. La sciure et l'écorce ont été tamisées afin d'avoir une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,6 mm et séchées dans une étuve à 103°C , jusque stabilisation de la masse (masse_1). Une première extraction au soxhlet, avec un mélange toluène : éthanol (2 : 1 v/v), durant 6h est réalisée, suivi par une extraction avec l'éthanol, durant 6h également. Les poudres

sont ensuite séchées à 103°C, jusqu'à obtenir une masse stable ($masse_2$). Le taux d'extractible est calculé selon la formule suivante :

$$Taux\ d'extractibles(\%) = \left(\frac{masse_1 - masse_2}{masse_1} \right) \times 100 \text{ Equation 3}$$

Avec $masse_1$, masse de sciure (g)

$masse_2$, masse de sciure après extraction (g)

I.1.2. Les polymères du hêtre

Extraction de l'holocellulose

Le taux d'holocellulose est déterminé par la méthode de délignification par le chlorite de sodium⁴⁸.

Une masse ($masse_3$) de sciure est placée dans un ballon de 250 mL dans lequel est ajouté 80 mL d'eau distillée chaude, 1g de chlorite de sodium et 0,5 mL d'acide d'acétique. Le ballon est ensuite surmonté d'un réfrigérant et chauffé à 70°C, sous agitation. Puis toutes les heures, 0,5 mL d'acide acétique et 1 g de chlorite de sodium sont ajoutés durant 7h. Le mélange est laissé durant une nuit.

Puis l'holocellulose est filtrée et rincée avec de l'acétone avant d'être placée à l'étuve 103°C jusqu'à la masse anhydre ($masse_4$). Le taux d'holocellulose est déterminé selon l'équation suivante :

$$Taux\ holocellulose\ (\%) = \left(\frac{masse_4}{masse_3} \right) \times 100 \text{ Equation 4}$$

Avec $masse_3$, masse de sciure extraite (g)

$masse_4$, masse d'holocellulose (g)

Extraction de l' α -cellulose

Le taux d' α -cellulose est déterminé par extraction des hémicelluloses à partir de l'holocellulose obtenue précédemment⁴⁸.

Une masse $masse_5$ d'holocellulose est introduite dans un bécher dans lequel est ajouté 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 17,5% m/v puis un nouvel ajout est réalisé après 5 et 10 min. Le mélange est laissé durant 30 min, puis 33 mL d'eau distillée sont ajoutés, puis laissé durant 1h à température ambiante.

Le mélange est filtré et lavé avec de l'eau distillée, puis avec une solution d'acide acétique à 10% v/v avant un dernier lavage à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre. La cellulose est alors séchée à l'étuve 103°C jusqu'à obtenir une masse constante ($masse_6$). Les taux d' α -cellulose et d'hémicellulose sont déterminés par les équations ci-dessous :

$$Taux \alpha - cellulose (\%) = \left(\frac{masse_5 - masse_6}{masse_5} \right) \times 100 \text{ Equation 5}$$

Avec $masse_5$, masse d'holocellulose (g)

$masse_6$, masse d' α -cellulose (g)

$$Taux hémicellulose (\%) = holocellulose (\%) - \alpha - cellulose (\%) \text{ Equation 6}$$

I.1.3. La lignine de Klason et Dosage des sucres

La lignine de Klason et le dosage des sucres sont réalisés à partir d'un protocole d'hydrolyse acide (Norme TAPPI 222)¹⁸³. Ces essais sont réalisés sur du hêtre témoin après extraction. 175 mg de sciure anhydre ($masse_2$) sont introduits dans une fiole avec 1,5 mL d'acide sulfurique concentré (72%). Le tout est placé, après agitation avec une spatule en verre, dans un bain marie agité durant 1h, à 30°C ; une agitation manuelle est répétée toutes les 15 min. Après 1h, 30 mL d'eau distillée sont ajoutés afin de ramener la concentration en H₂SO₄ à 3% puis la fiole est placée dans un autoclave durant 1h, à 121°C. Pour finir, la réaction est stoppée en plaçant la fiole dans un bain glacé¹⁸³.

Le mélange est filtré dans un verre fritté, rincé avec 30 mL d'eau distillée. Le résidu est placé à l'étuve à 103°C jusqu'à la stabilisation de la masse ($masse_7$).

Le taux de lignine de Klason est calculé selon l'équation suivante :

$$Taux\ lignine\ de\ Klason\ (\%) = \left(\frac{masse_7}{masse_2} \right) \times 100 \text{ Equation 7}$$

Avec $masse_7$, la masse de la lignine récupérée sur le filtrat (g)

$masse_2$, la masse de sciure introduite (g)

La solution obtenue, après filtration, est versée dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée avec de l'eau distillée. La solution est ensuite diluée par 100.

La séparation et la quantification des monosaccharides et des acides uroniques sont réalisées par une chromatographie à échange d'anions (Dionex ICS – 3000) couplée à la détection par ampérométrie pulsée (HPAE-PAD). La chromatographie est équipée d'une colonne CarboPac™ PA20, en phase stationnaire, greffée avec des échangeurs d'anions forts. La phase mobile est composée des éluants suivants : solution de soude (20mM), solution de soude (20mM) et d'acétate de sodium (1M). Le volume d'injection est de 25 µL et les séparations se font à 35°C, avec un débit de 0,4 mL.min⁻¹, dans des conditions isocratiques et selon un gradient d'élution linéaire.

Les résultats sont exploités via le logiciel Chromeleon v6.8. Le dosage d'un monosaccharide se fait selon l'équation :

$$Sucre\ (\%) = \left(\frac{[sucre] \times V}{(masse_{sciure} \times holocellulose / 100)} \right) \times 100 \text{ Equation 8}$$

Avec $[sucre]$, concentration de sucre dans l'hydrolysat (mg.L⁻¹)

V, volume de filtrat (L)

$masse_{sciure}$, masse de sciure (mg)

Holocellulose, taux d'holocellulose (%) dans le hêtre

I.2. Production du furfural par hydrolyse acide de la sciure de hêtre

La production de furfural est réalisée par un procédé d'hydrodistillation présenté dans la figure 39. Ce montage comporte un ballon de 4L, une colonne de Vigreux, ainsi qu'un réfrigérant. Le distillat est récupéré au cours du temps dans un collecteur en fin de système.



Figure 39 : Montage d'hydrodistillation utilisé pour l'hydrolyse de la sciure de hêtre

Protocole type de l'hydrolyse acide de la sciure de hêtre

La matière première utilisée est sous forme de sciure, de différentes tailles. Un tri par un tamisage manuel est effectué afin de récupérer des particules dont la taille est au minimum de 0.800 mm (Figure 40).

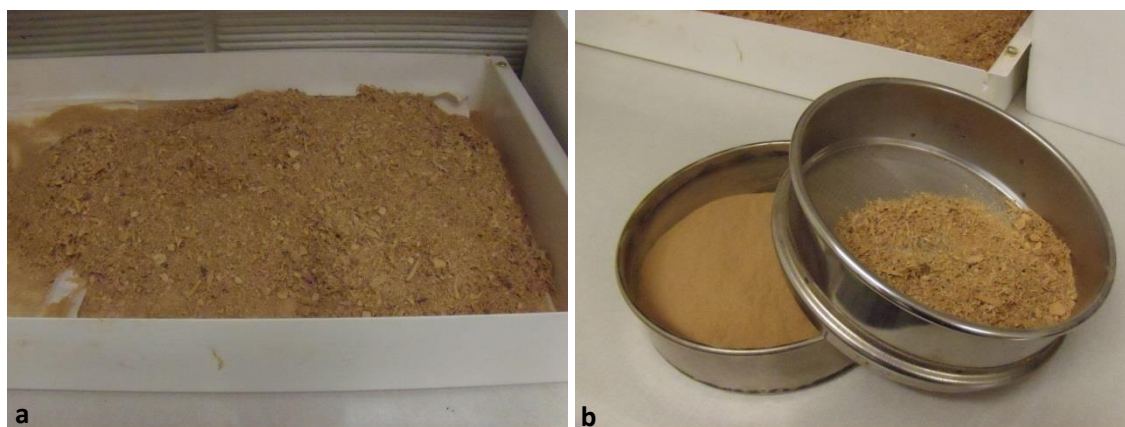


Figure 40 : a) Sciure de hêtre avant tamisage b) particules de hêtre après passage au tamis

100g de sciure tamisée sont placés dans une étuve à 103°C durant une nuit.

La sciure tamisée est placée dans un ballon dans lequel est ajouté, en une seule fois, une solution d'acide sulfurique à 15% massique. L'ensemble est mélangé 30 minutes afin d'imprégner les particules. Le ballon contenant le mélange sciure-solution est ensuite porté à ébullition durant 5h et le distillat récupéré.

Le distillat est analysé par CCM afin de confirmer la présence de furfural par comparaison avec du furfural commercial, ainsi que par GC-MS. Une analyse pH de la solution, par un papier indicateur, est réalisée. Un ajout d'eau afin de neutraliser l'acide est pratiqué.

Une extraction liquide-liquide est réalisée avec l'éther afin de récupérer le furfural (3 lavages). La phase aqueuse est analysée par CCM afin de vérifier la présence ou non de furfural. La phase organique est éliminée sous pression réduite à 40°C. La masse de furfural est pesée. Une analyse RMN est réalisée pour confirmer la structure chimique.

Les conditions expérimentales testées sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 14). Chaque condition est répétée trois fois.

Tableau 14 : Tableau des conditions testées

Concentration en acide (% m/m)	Acide	Température (°C)	Temps de résidence (min)	RSL (g : mL)	Taille des particules
3%	Sulfurique	100°C	150 min	1 :5	<0.315 mm
9%	Phosphorique	120°C	225 min	1 :15	<0.8 mm
15%	Tartrique Formique		300 min		

Le rendement molaire est calculé comme suit ¹⁸⁴ :

$$R = \left(\frac{n_F}{\left(0.30 \times \left(\frac{\text{masse}_{\text{sciure}}}{MM_{\text{pentose}}} \right) \right)} \right) \times 100 \text{ Equation 9}$$

Avec R , le rendement de furfural à partir de la sciure de hêtre (%)

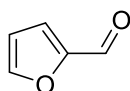
n_F , le nombre de mole de furfural produit

$\text{masse}_{\text{sciure}}$ la masse de sciure de hêtre introduite

MM_{pentose} , la masse moléculaire de l'anhydropentose (132g/mol)

Le facteur 0.30 vient de la teneur en hémicelluloses dans la sciure de hêtre (30%)

Caractérisation du **furfural**



Description RMN :

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 9,64 (s, 1H, CH), δ 7,68 (d, $J=0.75\text{Hz}$, 1H, CH), δ 7,23 (m, 1H, CH), δ 6,58 (dd, $J=3,45$, 1H, CH)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 178,11 (CH), δ 153,20 (C), δ 148,32 (CH), δ 121,30 (CH), δ 112,83 (CH)

IR : (C=O) 1704 cm⁻¹.

Description GC-MS, temps de rétention : 3,54 min ; m/z : 96,03

I.3. Hydrogénation de composés carbonylés naturels

Cette partie décrit les protocoles établis pour chaque composé carbonyle hydrogéné. Les essais sont réalisés au minimum trois fois afin d'obtenir une moyenne.

I.3.1. Réduction du furfural en alcool furfurylique

Dans un ballon de 50 mL est introduit 1g de furfural puis 12 mL d'éthanol (EtOH) et 4 mL d'eau. Le tout est placé sous agitation magnétique jusqu'à obtenir une solution homogène. Ensuite 0.04 equiv. de catalyseur Pd/C (10%) sont introduits, puis 5 equiv. de formiate de potassium (KHCO₂). Le mélange est laissé sous agitation magnétique, à température ambiante (20°C), durant 20h. Le contrôle de la réaction est réalisé par un suivi de plaques CCM.

A la fin de la réaction, un ajout de 30 mL d'eau et 10 mL de dichlorométhane est réalisé. Le mélange est ensuite filtré sur celite © afin de récupérer le catalyseur. La phase aqueuse est extraite au DCM (3 x 30 mL). Les extraits sont séchés sur du sulfate de magnésium. Le solvant est éliminé, par évaporation à pression réduite, afin de récupérer le produit. Ce dernier est caractérisé par RMN. La conversion est calculée par RMN par intégration des signaux. Le signal du proton C-3 a été choisi comme référence.

Le tableau 15 présente les conditions réactionnelles expérimentées.

Tableau 15 : Conditions expérimentales testées lors de l'hydrogénation du furfural

Donneur d'hydrogène / équiv.		Température (°C)	Catalyseur / équiv.		Solvant(s)
Formiate d'ammonium (NH ₄ HCO ₂) ou de potassium (KHCO ₂)	3	20°C	Pd/C	0,02	MeOH
	5	65°C		0,04	EtOH-Eau
	7	85°C	Pd(OH) ₂ /C		

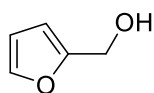
Le rendement est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Rendement molaire AF (\%)} = \frac{n_{AF}}{n_F} \times 100 \text{ Equation 10}$$

Avec n_{AF} , le nombre de moles d'alcool furfurylique formée durant la réaction

n_F , le nombre de moles de furfural introduit

Caractérisation de l'**Alcool furfurylique**



Description RMN

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 7.37 (d, $J=1\text{Hz}$, 1H, CH), 6.32 (dd, $J=3\text{Hz}$, 1H, CH), 6.25 (dd, $J=3.1\text{Hz}$, 1H, CH), 4.51 (s, 2H, CH_2), 3.26 (s, 1H, OH)

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 153.95 (C), 142.26 (CH), 110.16 (CH), 107.50 (CH), 56.88 (CH_2)

IR $\nu(\text{OH})$ 3500-3550 cm^{-1}

Temps de rétention (GC-MS) 3.63 min ; m/z : 98

I.3.2. Synthèse de composés carbonylés

Afin de compléter ce travail d'autres molécules issues de la biomasse ont été hydrogénées dans des conditions similaires afin d'obtenir leur alcool correspondant.

Parmi les composés :

- Le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) (a)
- Le 5-méthylfurfural (5-MF) (b).
- Le xylose (c).
- L'acide lévulinique (d).

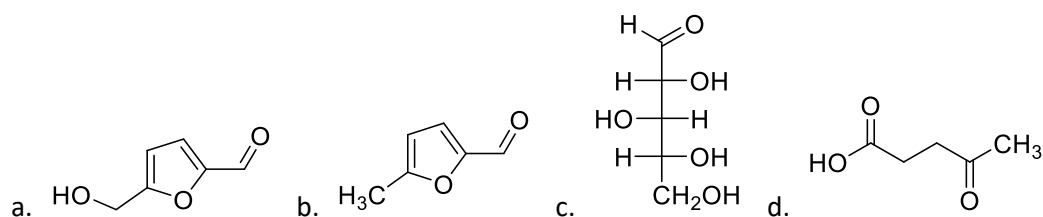


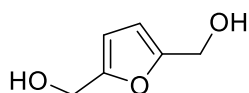
Figure 41 : Structure des molécules hydrogénées a. 5-hydroxyméthylfurfural b. 5-méthylfurfural c. xylose d. acide lévulinique

Dans un ballon de 50 mL est introduit 1g de **5-HMF** (solide) puis 12 mL d'EtOH et 4 mL d'eau sous agitation. Puis après dissolution du composé dans les solvants, 0.04g de Pd/C 10% sont ajoutés, suivi par le KHCO_2 (5 equiv.) Le suivi de la réaction est réalisé par des plaques CCM avec disparition de la tâche du 5-HMF. Après 20h, la réaction est stoppée. Un ajout de 30 mL d'eau et de 10 mL de DCM est réalisé, le mélange est laissé sous agitation. Une filtration est effectuée sur celite © puis le produit est extrait avec du DCM

(3 fois ou plus). Les extraits sont séchés sur du sulfate de magnésium. Le solvant est éliminé sous pression réduite, à 40°C.

Une analyse RMN est réalisée pour déterminer la structure du produit, ainsi que le taux de conversion.

Caractérisation du **2,5-bis (hydroxyméthyl)furane ou (BHMF) ou 2,5-furandimethanol**



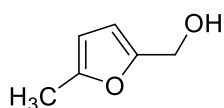
Description RMN:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 5.99 (s, 0.69H, CH), δ 4.34 (s, 1.26H, CH_2), δ 3.24 (s, 0.71H, OH)

^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3): δ 153.85 (C), δ 107.97 (CH), δ 56.19 (CH_2)

Dans un ballon de 50 mL est introduit 1g de **5-MF** (liquide) dans lequel sont ajoutés 12 mL d'EtOH et 4 mL d'eau sous agitation. Puis 0.04g de Pd/C 10% sont introduits, suivi par le KHCO_2 (5 equiv.) Le suivi de la réaction est réalisé par des plaques CCM. Après 20h, la réaction est stoppée. 30 mL d'eau et de 10 mL de DCM sont ajoutés dans le ballon. Le mélange est filtré sur celite © puis le produit est extrait avec du DCM (3 fois ou plus). Les extraits sont séchés sur du sulfate de magnésium, puis le solvant est éliminé. Le produit est analysé par RMN.

Caractérisation de l'**Alcool (5-méthyl) furfurylique**



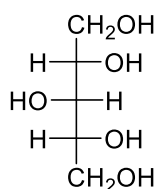
Description RMN :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.02 (d, $J=2.6\text{Hz}$, 0.42H, CH), δ 5.77 (d, $J=1.9\text{Hz}$, 0.43H, CH), δ 4.41 (s, 0.88H, CH_2), δ 2.14 (s, 1.5H, CH_3)

^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3): δ 151.83 (C), δ 151.75 $\odot$, δ 108.33 (CH), δ 106.07(CH), δ 57.03(CH₂), δ 13.33 (CH₃)

Dans un ballon de 50 mL est introduit 1g de **xylose** (solide) puis 16 mL d'eau sous agitation. Après dissolution du composé, 0.04 equiv. de $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ 20% sont ajoutés, suivi par 5 equiv. de KHCO_2 . La réaction est suivie par CCM. Après 24h, la réaction est stoppée. Puis un ajout de 40 mL d'eau est réalisé. Le mélange est filtré sur celite $\odot$ et lyophilisé. Le produit est ensuite pesé et analysé par RMN.

Caractérisation du **Xylitol**



Le composé est caractérisé par un spectre RMN et un m/z :

^1H NMR (400 MHz, D_2O): δ 3.75-3.71 (m, 2H, CH₂), 3.66-3.60 (m, 2H, CH₂), 3.58-3.54 (m, 3H, 3xH)

^{13}C NMR (400 MHz, D_2O): δ 71.92 (CHOH), 70.76(CHOH), 62.63(CH₂)

IR (O-H) 3320 cm^{-1}

Description GC-MS, temps de rétention : 10,27 min; m/z :153

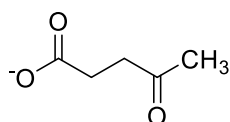
Diverses conditions réactionnelles ont été étudiées et sont présentées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Conditions de réaction pour l'hydrogénation de molécules carbonylées

KHCO ₂ (equiv.)	Catalyseur / Equiv.		Solvant
3	Pd/C	0.02	EtOH/Eau
5	$\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$	0.04	Eau

L'acide lévulinique (1g) est introduit dans un ballon de 50 mL, dans lequel est ensuite ajouté 15 mL de MeOH et 6 mL d'eau, le ballon est placé sous agitation. Le $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ 20% (0.04g) est ensuite incorporé, suivi du formiate de potassium (5 equiv.). L'avancée de la réaction est réalisée par CCM. Après 30h, la réaction est stoppée puis un mélange eau (30 mL)- acétate d'éthyle (10 mL) est ajouté. La solution est filtrée sur celite © et des extractions à l'AE sont effectuées. Cette dernière est ensuite séchée sur du MgSO_4 et la phase organique évaporée. Le produit est analysé par RMN.

Caractérisation de l'**acide lévulinique**



Le composé est caractérisé par un spectre RMN :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2.78-2.74 (t, J = 6.8Hz, 2H, CH_2), 2.41-2.37 (t, J =6.8Hz, 2H, CH_2), 2.19 (s, 3H, CH_3)

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 215 (C), 181 (C), 39.4 (CH_2), 31.4 (CH_3), 29.2 (CH_2)

Chapitre II : Imprégnation du bois de hêtre et polymérisation in situ de l'alcool furfurylique – Caractérisation des composites.

L'ensemble des expériences est réalisé sur des éprouvettes de hêtre commun (*Fagus sylvatica*) provenant des forêts lorraines et utilisées comme référence dans le domaine de la préservation du bois. Le procédé d'imprégnation par vide-pression est utilisé car cette méthode permet d'imprégner le bois à cœur. Les éprouvettes servant à l'imprégnation sont de deux dimensions : 190 x 100 x 20 mm³ (A) et 190 x 20 x 20 mm³ (B et C). Après polymérisation, un traitement de surface (rabotage) et une découpe sont réalisés sur les échantillons, afin de réaliser les caractérisations.

II.1. Imprégnation et polymérisation du hêtre

II.1.1. Imprégnation des éprouvettes

Les éprouvettes de duramen de hêtre ($masse_1$) sont tout d'abord séchées dans une étuve à 103°C afin d'obtenir une masse anhydre constante ($masse_2$). Elles sont ensuite placées sur des grilles dans un autoclave d'imprégnation construit à cet usage (Figure 42). Un cycle d'imprégnation est réalisé : Un vide de 1 mbar durant 5 minutes est appliqué au sein de l'appareil, tandis que la solution d'imprégnation est réalisée avant d'être ajoutée dans le récipient de stockage. A la fin du cycle de vide, la solution est amenée au sein de l'autoclave afin de recouvrir les échantillons de bois. Une pression de 12 bars est appliquée durant 5 minutes afin de faire pénétrer la solution au cœur du bois. A la fin du cycle, une vidange, afin de récupérer la solution imprégnée, est effectuée et les éprouvettes sont récupérées après ouverture de l'autoclave et pesées ($masse_3$)

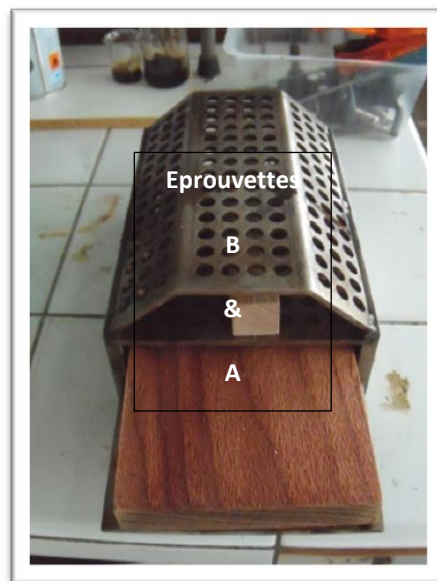
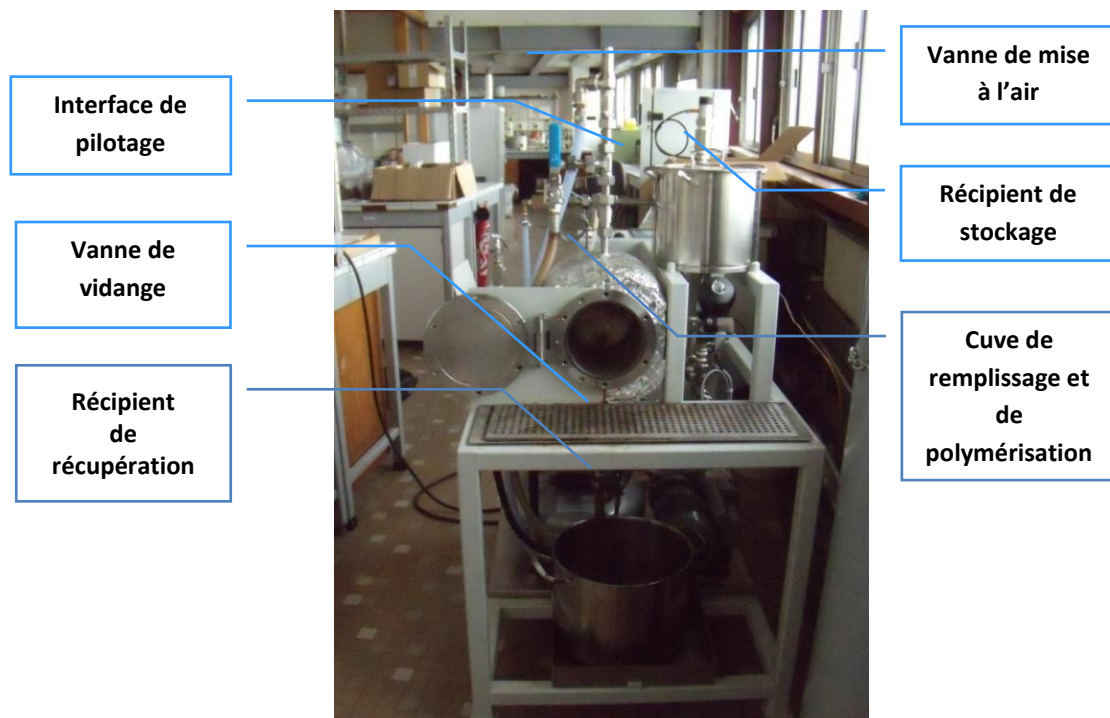


Figure 42 : Autoclave d'imprégnation et polymérisation ; éprouvettes initiales

II.1.2. Polymérisation de l'alcool furfurylique

Les éprouvettes sorties sont égouttées et conservées de 24 à 48h à température ambiante, suivant le solvant ayant servi à la solution. Le bois est confiné dans des feuilles d'aluminium et placé à nouveau dans l'autoclave afin d'y réaliser la polymérisation par chauffage. Deux types de rampe (Figure 43) sont utilisés en fonction du solvant d'imprégnation. Une température maximale de 120°C est atteinte et est maintenue durant 18h dans les deux cas.

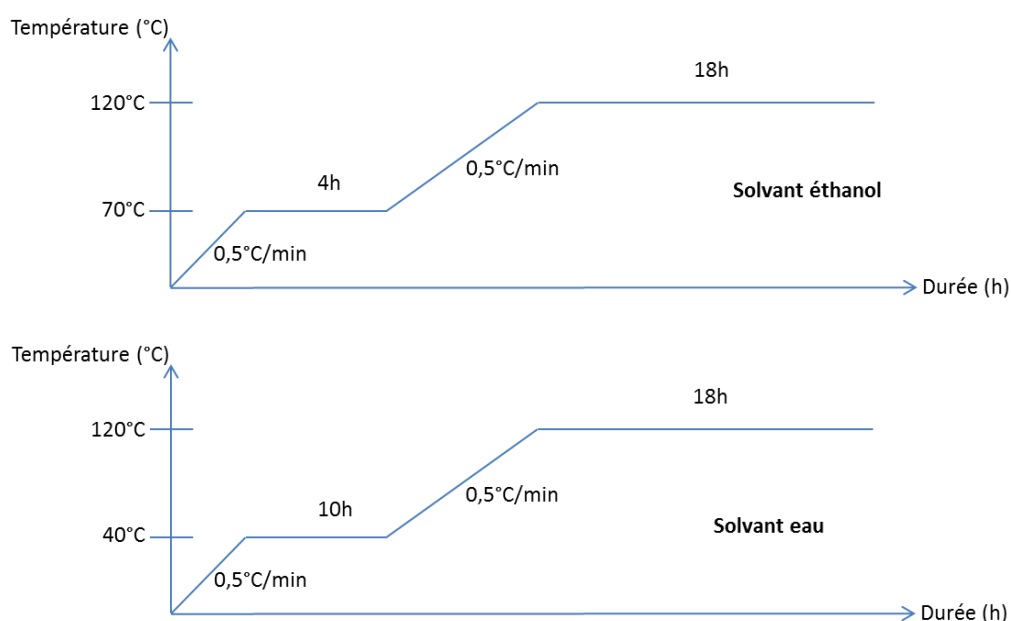


Figure 43 : Rampe de polymérisation en fonction du solvant

Les éprouvettes sont retirées et pesées ($masse_4$) après que la température au sein de l'autoclave ait atteint 40°C. Pour s'assurer que les éprouvettes n'ont pas repris d'humidité durant la baisse de température, elles sont disposées au sein d'une étuve à 103°C, durant 24h afin de s'assurer de la masse obtenue après sortie de l'appareil d'imprégnation et de polymérisation.

La masse après polymérisation ainsi obtenue permet de calculer le gain de masse, WPG (Equation 11).

$$WPG (\%) = \left(\frac{\text{masse}_4 - \text{masse}_2}{\text{masse}_2} \right) \times 100 \quad \text{Equation 11}$$

Avec: WPG, Weight Percent Gain ou gain de masse

masse_4 , masse anhydride après imprégnation et polymérisation

masse_2 , masse anhydre avant imprégnation

Ce gain de masse est une des premières indications disponibles pour caractériser le bois/composite obtenu.

II.1.3. Les solutions d'imprégnation

Plusieurs campagnes d'imprégnation et de polymérisation ont été menées.

Les traitements réalisés sont présentés ci-dessous (Tableau 17).

Tableau 17 : Solutions d'imprégnation

Concentration en catalyseur (% ^m / _m)	Catalyseur	Concentration en alcool furfurylique (% ^m / _m)	Solvant
1 à 5%	Anhydride maléique	25 à 90%	Ethanol Eau Ethanol-Eau
	Acide citrique		
	Acide maléique		
	Acide tartrique		
	Acide itaconique		

II.2. Caractérisation des éprouvettes

II.2.1. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de hêtre sont, après imprégnation et polymérisation, rabotées afin d'obtenir une surface lisse et découpées pour obtenir différents échantillons pour réaliser les caractérisations. La figure 44 présente les différentes éprouvettes obtenues.

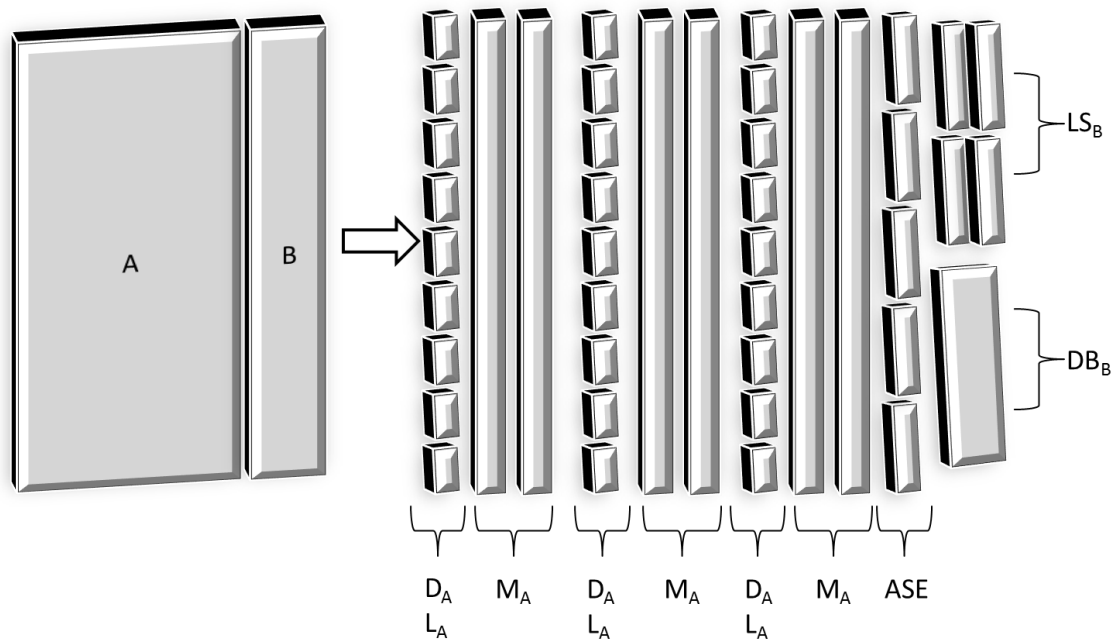


Figure 44 : Découpe des éprouvettes en fonction de la caractérisation

L'**épreuve A** a servi pour réaliser des essais de :

- Lessivage (L_A) de $20 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$: 12 éprouvettes
- Durabilité (D_A) de $20 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$: 24 éprouvettes
- Les tests mécaniques (MOR, MOE) (M_A) de $190 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$: 6 éprouvettes
- La mouillabilité (M_A) de $190 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$: 3 éprouvettes
- La stabilité dimensionnelle (ASE) de $30 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$: 5 éprouvettes

L'**épreuve B et C** ont permis de réaliser des essais de :

- Lessivage par soxhlet (LS_B) de $45 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$: 2 éprouvettes
- Dureté de Brinell (DB_B DB_C) de $90 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$: 3 éprouvettes

II.2.2. Protocole de lessivage

Le lessivage est une technique permettant de déterminer si les polymères sont lessivés ou non en immergeant des éprouvettes traitées dans de l'eau. Il renseigne sur la fixation des polymères dans le bois.

Les essais de lixiviation ont été effectués selon une procédure adaptée aux conditions de laboratoire selon la norme ENV-1250-2¹⁸⁵. Aussi bien les éprouvettes traitées, que non traitées ont été soumises à ce protocole. Ainsi 12 éprouvettes de $20 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$ et de

masse m_5 sont divisées (2 lots de 6) et immergées dans un récipient contenant cinq fois leur volume d'eau distillée, à 20°C, sous agitation continue et de durée croissante. Le volume d'eau est remplacé après une période de 1h, 2h et 4h. Les éprouvettes sont ensuite soumises à une période de séchage à l'air intermédiaire durant 16h. Pour finir, de nouvelles immersions de 8h, 16h et 48h sont réalisées avec un changement d'eau entre chaque période.

A la fin des cycles, les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 103°C jusqu'à obtenir une masse anhydre ($masse_{less}$) constante.

La perte de masse après lessivage est calculée selon l'équation suivante :

$$WL (less)(\%) = \left(\frac{masse_5 - masse_{less}}{masse_5} \right) \times 100 \text{ Equation 12}$$

Avec $WL(less)$, pour Weight Loss ou perte de masse après lessivage,

$masse_5$, masse après imprégnation et polymérisation puis découpe (anhydride)

$masse_{less}$, masse anhydride de l'éprouvette après lessivage

II.2.3. Protocole de lessivage par Soxhlet

Un lessivage accéléré a été réalisé sur deux éprouvettes traitées de 45 x 20 x 10 mm³. Une méthode au soxhlet durant 6h avec l'eau comme solvant permet de lessiver les monomères d'alcool furfurylique qui ne se seraient pas polymérisés grâce à l'extraction par le solvant chaud. A la fin les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 103°C jusqu'à obtenir une masse anhydre constante. La perte de masse a été calculée selon l'équation 12.

II.2.4. Les essais microbiologiques de durabilité

Les essais microbiologiques permettent de renseigner de l'efficacité d'un traitement sur la biodégradation entraînée par les champignons lignivores. Le procédé utilisé est inspiré de la norme EN 113¹⁸⁶ et la souche de champignon utilisée, *Coriolus versicolor*.

Un milieu gélosé, servant comme milieu de culture, est réalisé par addition de 40 g de malt, 25 g d'agar et 1 L d'eau distillée. Après un mélange intermédiaire, le milieu est placé dans un autoclave durant 30 minutes (à 1 bar de pression, 120°C) pour la stérilisation. Après refroidissement la solution est placée sous hotte à flux laminaire préalablement stérilisée par des UV et par un nettoyage à l'éthanol. Le milieu gélosé est alors coulé (15-20 mL) dans des boîtes de Pétri (9 cm de diamètre) à proximité d'une flamme pour limiter les contaminations. Après refroidissement et solidification du milieu, les boîtes de Pétri sont inoculées au centre par un plug de milieu gélosé recouvert de mycélium fongique de la souche choisie et active. Les boîtes sont ensuite fermées par du parafilm et placées dans une enceinte climatique (Blinder KBF, 22°C, 70 % d'humidité relative) durant 1 à 2 semaines afin de laisser se développer le mycélium (Figure 45a).

Par la suite, les 24 éprouvettes de 20 x 15 x 5 mm³, ainsi que les grilles plastiques stérilisées sont placées sous la hotte et disposées sur les boîtes de Pétri recouvertes de mycélium. Les boîtes contiennent une éprouvette non traitée (lessivée ou non) et deux éprouvettes ou trois traitées (lessivées ou non) (Figure 45b). Des boîtes témoins ne contenant que des éprouvettes non traitées sont aussi réalisées. Elles sont placées dans l'enceinte climatique, dans les mêmes conditions, durant 16 semaines d'incubation.

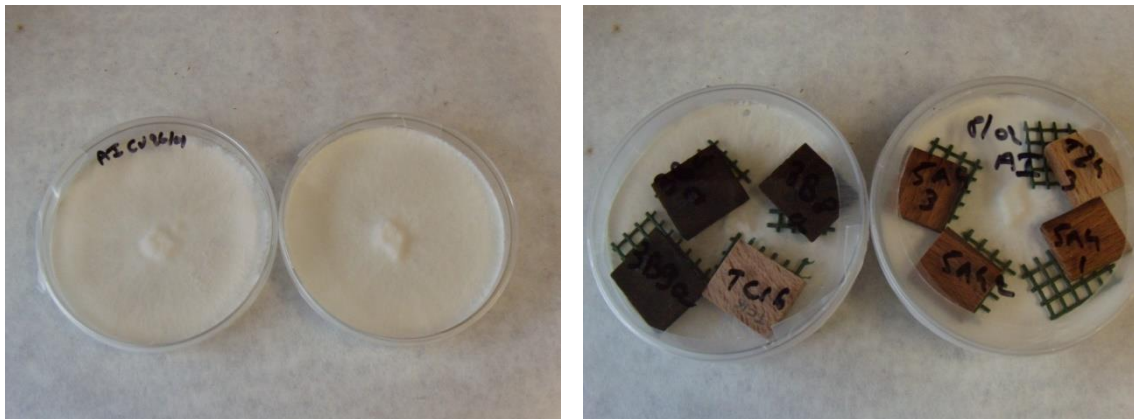


Figure 45: a) Développement du mycélium b) Eprouvettes traitées et témoin

A la fin de cette période, les éprouvettes sont retirées des boîtes de Pétri, débarrassées du mycélium adhérent et séchées dans une étuve à 103°C jusqu'à obtenir une masse anhydre constante ($masse_{ch}$).

L'efficacité du traitement ou la résistance face à l'attaque fongique est mesurée par la perte de masse (PM) et est calculée de la manière suivante :

$$PM (Fong)(\%) = \left(\frac{(masse_5 \text{ ou } masse_{less} - masse_{ch})}{masse_5 \text{ ou } masse_{less}} \right) \times 100 \quad \text{Equation 13}$$

Avec $PM (\%)$, perte de masse après attaque

$masse_5 \text{ ou } masse_{less}$, la masse anhydride avant l'attaque fongique

$masse_{ch}$, la masse anhydre après l'attaque fongique

Les résultats sont considérés comme valables, quand la virulence du champignon testée est observée au niveau des éprouvettes témoins, situées dans les boîtes avec les échantillons traités ou seules. La mesure de la PM (%) permet de déterminer la classe de durabilité naturelle du bois, selon la norme EN 350-1¹⁸⁷. Cette classification classe les bois de très durable à non durable en fonction de la perte de masse causée par le champignon et est présentée ci-dessous (Tableau 18).

Tableau 18: Classes de durabilité en fonction de la dégradation fongique

Classe de durabilité	Niveau	Valeur de la PM (%)
1	Très durable	$PM \leq 5$
2	Durable	$5 \leq PM \leq 10$
3	Moyennement durable	$10 \leq PM \leq 15$
4	Faiblement durable	$15 \leq PM \leq 30$
5	Non durable	$PM \geq 30$

II.2.5. Détermination de l'efficacité anti-gonflement

La détermination de l'efficacité anti-gonflement, ou ASE (Anti-Swelling Efficiency), permet d'évaluer les variations dimensionnelles pour des éprouvettes traitées et témoins entre un état anhydride et saturé en eau. Cette mesure permet d'évaluer l'efficacité du traitement sur la stabilité dimensionnelle des échantillons.

La méthode est issue de la thèse d'Edou Engonga¹⁸⁸ et consiste à peser et à mesurer avec un pied à coulisse dans le sens radial, longitudinal et tangentiel une éprouvette anhydre de 30 x 20 x 10 mm³ afin d'obtenir le volume.. Les mesures sont réalisées sur cinq éprouvettes de bois traités et témoins.

Les éprouvettes sont ensuite placées par traitement dans un b cher afin d'être immerg es dans de l'eau distill e. Afin que les éprouvettes ne remontent pas à la surface, un grillage et des billes sont disposés sur le dessus. Le tout est placé dans un dessiccateur fermé et un vide d'une heure est appliqué, ceci afin que la totalité des éprouvettes soit immerg e d'eau (Figure 46). Les échantillons sont maintenus dans l'eau durant un jour, puis extraits du dispositif afin de mesurer le volume du bois après cette période. Ces cycles sont répétés quatre fois avec un changement de l'eau à chaque fois.



Figure 46 : Dispositif pour le protocole de la stabilité dimensionnelle

Le gonflement du bois traité et non traité est calculé par l'équation suivante :

$$S \text{ ou } S_o (\%) = \left(\frac{(V_h - V_a)}{V_a} \right) \times 100 \text{ Equation 14}$$

Avec S , le gonflement du bois traité et S_o , le gonflement du bois non traité

V_h , volume humide du bois traité ou non

V_a , volume anhydre du bois traité ou non

L'ASE est alors déterminée selon l'équation :

$$ASE (\%) = \left(\frac{(S_o - S)}{S_o} \right) \times 100 \quad \text{Equation 15}$$

Avec ASE, anti-swelling efficiency ou efficacité antigonflement

S_o , le gonflement du bois non traité

S , le gonflement du bois traité

II.2.6. La flexion trois points

Les essais pour déterminer le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR) en flexion ont été réalisés au sein du Critt Bois selon la norme EN 310¹⁸⁹, à l'aide du dispositif de flexion trois points INSTRON 4467 (Figure 47)



Figure 47 : Machine INSTRON de flexion trois points

Ces essais sont effectués sur des échantillons de 190 mm x 20 mm x 5 mm³, six répétitions par traitement. Les mesures enregistrées sont la force max (Fmax) et le déplacement max (Dmax). Les calculs sont réalisés.

Selon la norme EN 310, le MOE est calculé selon la formule suivante :

$$MOE (N/mm^2) = \frac{(I_1^3 (F_2 - F_1))}{(4 b t^3 (a_2 - a_1))} \text{ Equation 16}$$

Avec *MOE*, module d'élasticité en flexion (N/mm²)

I_1 , la distance entre les centres des appuis (mm)

b , largeur de l'éprouvette (mm)

t , l'épaisseur de l'éprouvette (mm)

$F_2 - F_1$, l'augmentation de charge (N) sur la section droite de la courbe charge-déformation. F_1 doit être approximativement de 10% et F_2 approximativement de 40% de la charge de rupture

$a_2 - a_1$, l'augmentation de la flèche à mi-longueur de l'éprouvette (correspondant à $F_2 - F_1$)

Le MOR est calculé selon la formule :

$$MOR (N/(mm^2)) = \frac{(3 F_{max} I_1)}{(2 b t^2)} \text{ Equation 17}$$

Avec *MOR*, module de rupture (N/mm²)

F_{max} , charge de rupture (N)

I_1 , b et t ont été définis précédemment

II.2.7. La dureté de Brinell

Cet essai permet de déterminer la résistance d'un matériau à la perforation en appliquant une légère pression à sa surface. Le diamètre de la trace laissée est utilisé pour déterminer la résistance de l'éprouvette. Ces essais ont été réalisés au Critt Bois selon la norme NF B 51-126¹⁹⁰ et conduit sur une machine d'essai Intron 4467 sur des éprouvettes de 90 x 20 x 20 mm³. Les perforations sont effectuées sur les faces tangentielles et radiales des échantillons.

Le diamètre de la bille est de 10 mm ; une force est appliquée graduellement jusqu'à obtenir une valeur de 1960 Newton en vingt secondes ; cette force est maintenue durant trente secondes puis déchargée lentement. La mesure de l'enfoncement permet de

déterminer la dureté de Brinell. La mesure de l'enfoncement maximal est relevée par un logiciel d'acquisition, ainsi que le calcul du diamètre de la trace résiduelle.

La dureté de Brinell est obtenue selon l'équation suivante :

$$HB = 2F / (g \times \pi \times D \times (D - (D^2 - d^2)^{1/2})) \text{ Equation 18}$$

Avec HB , la dureté de Brinell (N/mm^2)

F , la force nominale (N),

G , l'accélération de la gravité ($9,8m/s^2$)

D , le diamètre de la bille (mm)

D , le diamètre de la trace résiduelle (mm)

II.3. Imprégnation à partir d'alcool furfurylique produit

L'alcool furfurylique produit au laboratoire a été utilisé afin de réaliser une série d'imprégnation avec une solution contenant $30\%^{m/m}$ AF, $5\%^{m/m}$ AT et $65\%^{m/m}$ d'eau (solution de 100 g). Huit éprouvettes de $20 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$ ont été imprégnées selon le matériel et procédé suivant (Figure 48):

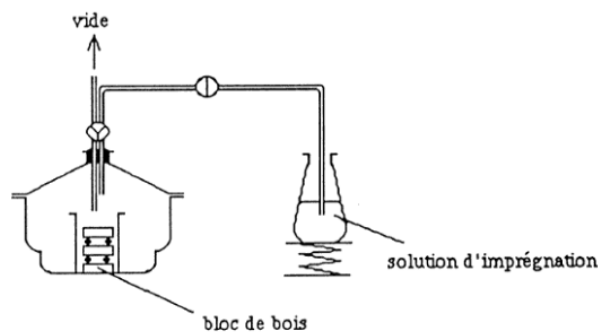


Figure 48 : Procédé d'imprégnation

Les éprouvettes sont placées dans un b cher et lest es de billes puis soumises dans un premier temps à un vide de 5mbar de 30 minutes ; la solution d'imprégnation est amen e par aspiration à l'aide d'un robinet deux voies jusqu'à recouvrement des éprouvettes. Puis après retour à pression atmosphérique, les éprouvettes sont laiss es dans la solution

deux heures puis retirées. Un ressuyage, à température ambiante, de 48h est opéré avant polymérisation dans l'appareil vu précédemment. Le WPG est calculé et la moitié des éprouvettes est utilisée pour un test de lessivage selon la norme ENV 1250-2. L'ensemble des éprouvettes est soumis à un test de durabilité avec *Coriolus versicolor*.

Analyses statistiques

Une analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée sur les données avec le logiciel R (version 3.1.2). La normalité et l'égalité des variances ont été préalablement analysées. L'ANOVA permet de poser deux hypothèses :

H_0 : Pas de différence de moyennes entre les groupes $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$

H_1 : Il existe au moins une différence de moyennes entre les groupes $\mu_1 \neq \mu_2 = \mu_3 \neq \mu_4$

Si l'hypothèse alternative (H_1) est vérifiée, un test *a posteriori* ou comparaisons multiples, le H.S.D Tukey test est réalisé.

Dans les graphes, les valeurs moyennes suivies par la même lettre ne sont pas significativement différentes entre eux.

Produits et matières premières utilisés

Les produits et matières premières utilisés tout au long de cette thèse sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 19 : Produits chimiques utilisés

Produit	Fournisseur
Acide sulfurique H ₂ SO ₄ 95-97%	Sigma-aldrich
Acide L (+) tartrique $\geq 99,5\%$	
Acide formique $\geq 96\%$	
Acide phosphorique 85%	
Acide maléique 99%	
Chlorite de sodium	
Celite [®] 545	

Extrait malt	
Toluène ≥ 99,3%	
Dichlorométhane ≥ 99,9%	
Acétate d'éthyle ≥ 99%	
Alcool furfurylique ≥ 98%	
Acide acétique 99-100%	Chem-lab
Ethanol absolute	Carlo erba
Méthanol	
Hexane	
Hydroxyde de potassium	
Hydroxyde de sodium	
Ether diéthylique	Biosolve
Acétone ≥ 99,5%	Honeywell
Agar	Fisher bioreagents
Sulfate de magnésium	Var chemicals
Anhydride maléique 99%	Aldrich
Acide citrique 99%	
Dichlorométhane deutéré 99,8%	
Eau deutérée	
Pd/C 10%	Alfa aesar
Pd(OH) ₂ 20%	
HMF 97%	
Furfural 98%	
Acide lévulinique 98%	
5-methyl-2-furaldehyde 98%	
D (+) xylose ≥ 99%	Sigma
Xylitol 99%	
Hêtre (sciure et bois)	Epinal

Partie Résultats & Discussions

Chapitre I. Etude de la faisabilité de la production d'alcool furfurylique à partir de biomasse lignocellulosique issue du bois de hêtre

Ce chapitre présente les différentes étapes permettant d'obtenir l'alcool furfurylique à partir des connexes de hêtre.

Après avoir caractérisé la biomasse lignocellulosique afin de déterminer sa composition chimique, la sciure de hêtre a été hydrolysée dans des conditions acides afin d'obtenir du furfural. Ce composé a été réduit en alcool furfurylique par transfert d'hydrogène.

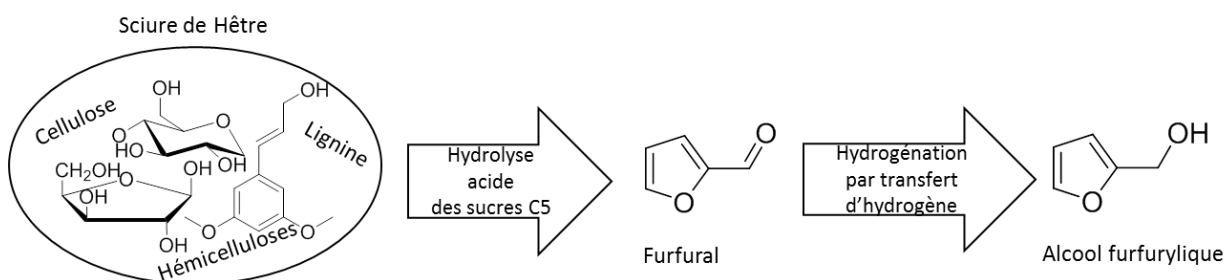


Figure 49 : Schéma général de l'élaboration de l'alcool furfurylique à partir du hêtre

I.1. Etude de la conversion de la sciure de hêtre en furfural

La sciure de hêtre, après caractérisation, a servi afin de produire du furfural. Différents paramètres ont été étudiés afin d'obtenir le meilleur rendement avec le procédé employé.

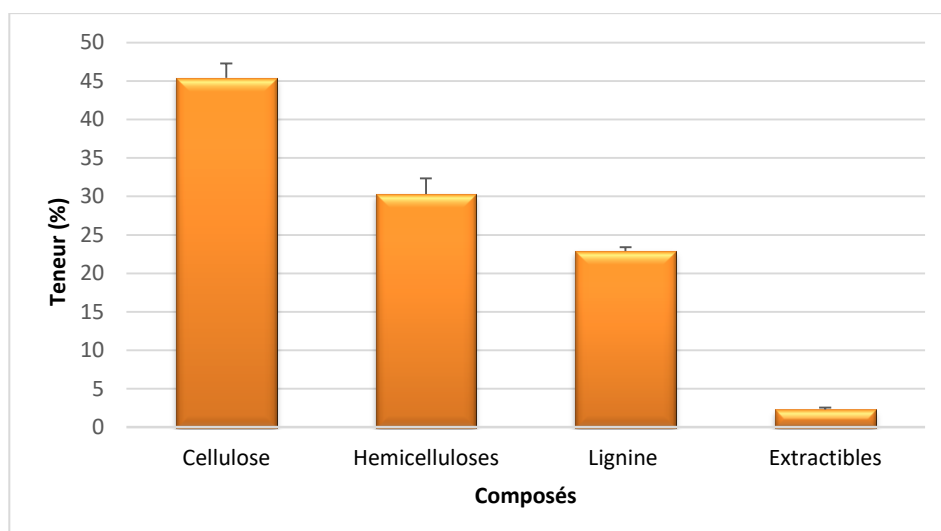
I.1.1. Composition en biopolymères

Le hêtre (*Fagus sylvatica*) est utilisé comme source de molécules. Plus particulièrement sa sciure, co-produit du sciage, a été choisie pour étudier la faisabilité de produire du furfural. Nous avons dans un premier temps évalué le potentiel du hêtre comme source de ce monomère furanique.

I.1.1.1. Les composés majoritaires

Le hêtre comme toute biomasse lignocellulosique est composé de trois polymères principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, ainsi que de composés de faibles masses moléculaires, les extractibles. La teneur en holocellulose (cellulose et hémicelluloses) a été déterminée après un procédé de délignification au chlorite de sodium. L'holocellulose obtenue a permis de réaliser le protocole pour l' α -cellulose et par déduction de déterminer le taux en hémicelluloses dans l'holocellulose. La teneur en lignine provient du protocole sur la lignine de Klason.

La teneur de chacun de ces composés, par rapport à la matière sèche, est déterminée (Graphe 2).



Graph 2 : Composition de la sciure de hêtre (*Fagus sylvatica*)

L'analyse de la teneur des différents composés de la matière première est semblable aux valeurs retrouvées dans la littérature^{38,40} : 45.4% (± 1.9) de cellulose, 30.3% (± 2.1) d'hémicelluloses, 22,9% (± 0.6) de lignine et 2.3% (± 0.25) d'extractibles.

Les hémicelluloses, chez les feuillus, étant principalement constituées de xylanes et de mannanes, la teneur présente dans la sciure de hêtre étudiée permet de l'envisager comme source de monomères furaniques.

1.1.1.2. Composition en monosaccharides

La composition en monosaccharides de la sciure de hêtre a été déterminée par le procédé de la lignine de klason¹⁸³ et analysée par chromatographie ionique. Les résultats sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Composition en monomères saccharidiques dans l'hydrolysat après le protocole de la lignine de Klason

Arabinose (%)	Galactose (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)
0,34 $\pm$ 0,02	0,7 $\pm$ 0,16	36,1 $\pm$ 0,9	24,8 $\pm$ 0,9	0,75 $\pm$ 0,4

La sciure de hêtre est composée, au niveau saccharidique, principalement de glucose (36,1%) et de xylose (24,8%). Ces teneurs sont cohérentes avec celles retrouvées dans la littérature^{40,191,192}. Avec plus de 25% de sucres en C5, la sciure de hêtre peut être utilisée

comme source de furfural au même titre que la bagasse (22%)^{168,193}, les coques de riz (17%)^{151,156}, la paille de sorgho (24%)^{166,194} ou encore l'eucalyptus (18%)^{195,196} qui est le bois d'étude pour la production de furfural.

L'avantage de son utilisation est qu'il s'agit ici, d'un produit connexe de l'industrie forestière, présent au niveau national et régional en abondance (les produits connexes de feuillus en 2014 en Lorraine étaient de 128 815 tonnes de sciures réparties dans la trituration, l'énergie et autres¹⁹⁷) et parfois sous-exploité au regard de son potentiel de valorisation pour la production de molécules de plus hautes valeurs ajoutées. Contrairement à l'utilisation de co-produits céréaliers comme les épis de maïs ou la paille, qui peuvent être en concurrence avec la filière alimentaire (nourriture du bétail, etc), la sciure de hêtre lorraine ou nationale ne pose pas ce problème.

I.1.2. Influence des conditions réactionnelles sur la formation du furfural

Plusieurs méthodes pour obtenir du furfural, à partir de la biomasse, existent à l'échelle laboratoire. Néanmoins la plupart d'entre elles ne sont pas encore transposables à l'échelle industrielle en raison du coût de ces procédés (utilisation de solvants particuliers, matériel onéreux, ...). Toutefois ces techniques permettent soit d'augmenter la conversion et la sélectivité vis-à-vis du furfural, soit de limiter la perte de rendement dû à sa dégradation, deux des problèmes rencontrés au niveau industriel.

Le procédé mis en place en laboratoire, durant cette thèse, est un procédé d'hydrolyse/déshydratation de la sciure de hêtre couplé à une distillation azéotropique. En effet, le furfural forme avec l'eau une azéotrope (65% en masse) dont le point d'ébullition est de 97,85°C. Différents facteurs sont susceptibles d'influencer le rendement en furfural. Nous nous sommes concentrés sur six d'entre-deux : l'effet du ratio solide-liquide, la taille des particules, la température, la durée et la concentration et le choix de l'acide.

1.1.2.1. Choix de l'acide et concentration

Le choix de l'acide lors d'un procédé d'hydrolyse se dirige souvent vers l'acide sulfurique. De nombreux procédés industriels - mais aussi académiques- utilisent ce catalyseur. Toutefois, il pose problème au niveau de la corrosion que son utilisation provoque et des difficultés de recyclage.

Lors de notre procédé l'acide sulfurique est utilisé afin de le comparer à trois acides susceptibles de pallier les problèmes qu'engendre l'acide sulfurique: l'acide phosphorique, l'acide tartrique et l'acide formique.

L'acide phosphorique est un acide faible dont le pKa est plus important que les deux autres catalyseurs testés. Il est dans cette étude un intermédiaire entre l'acide sulfurique et tartrique. Il est déjà étudié comme catalyseur dans l'hydrolyse de la biomasse.^{168,198}

L'attrait principal de l'acide phosphorique réside dans le fait qu'il est moins corrosif que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique¹⁹⁹.

L'acide tartrique est le principal acide retrouvé dans le domaine de la viticulture. Ce déchet vinicole (retrouvé dans la vinasse de marc et les lies de vin) est de plus en plus valorisé, au sein des domaines, en raison de ses nombreuses applications^{200,201}. Dans l'alimentaire comme conservateur, dans le vin comme acidifiant, dans la construction comme retardateur de prise, ainsi qu'en chimie comme acide naturel en remplacement de l'acide citrique^{202,203}. La proximité avec la Champagne-Ardenne (inclue dans la région Grand Est) permettrait d'envisager une valorisation de leur ressource dans un circuit court et plus écologique.

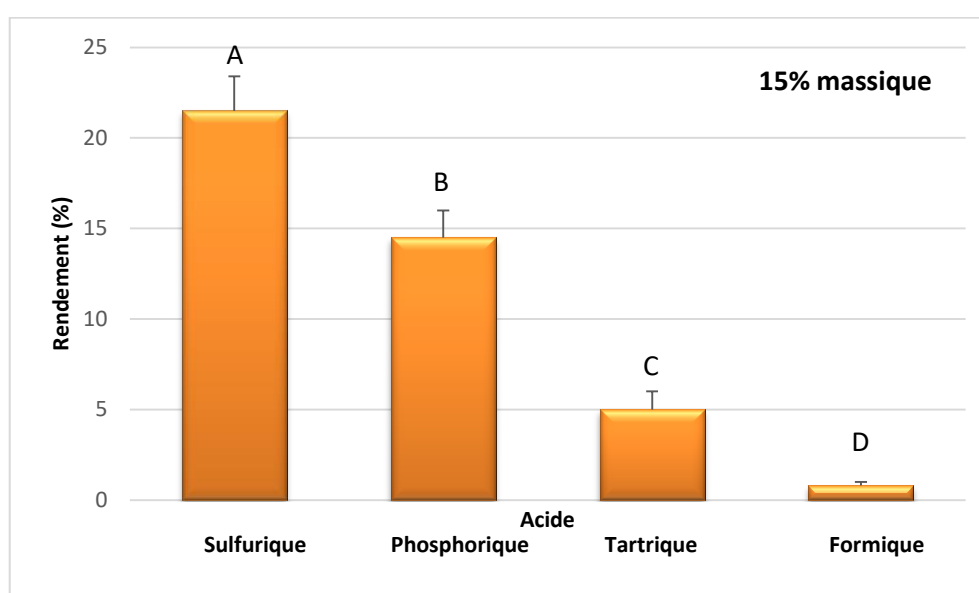
L'acide formique ou acide méthanoïque est le plus simple des acides carboxyliques. Il est découvert initialement chez les fourmis comme agent de défense, puis dans les poils urticants des orties^{204,205}. C'est aussi un produit de la biomasse végétale par conversion du glucose²⁰⁶ ou par la dégradation des hémicelluloses (en particulier les glucomannanes)²⁰⁷ et de la fraction cellulosique²⁰⁸. Il pourrait donc être issu du résidu solide ou de la solution restante obtenus à la fin des réactions d'hydrolyse. Il s'agirait de valoriser au maximum les déchets obtenus.

Une solution à 15% massique d'acide a initialement été utilisée. Cette concentration employée par Bamufleh *et al*, pour réaliser l'hydrolyse de nervures de palmiers²⁰⁹ dans

des conditions similaires à cette thèse a été appliquée à la sciure de hêtre. La concentration utilisée dans ces essais étant importante, l'utilisation d'acides faibles pourrait donner des rendements intéressants, tout en valorisant deux acides issus de co-produits de biomasse.

L'hydrolyse est effectuée sur de la sciure de hêtre séchée, avec un ratio de 1 :15, une concentration massique de 15% durant 300 minutes à 120°C. Chaque essai est amené à être répété quatre fois.

Le graphe 3 présente les résultats obtenus.



*Graphe 3 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de l'acide.
Conditions : RSL 1 :15, <0.800 mm, 15% massique d'acide, 300 min, 120°C
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)*

L'analyse statistique indique qu'il existe un effet de l'acide sur le rendement obtenu après hydrolyse de la sciure de hêtre (p-value de 1,62e-10). Il est important de souligner qu'aucun autre produit n'est retrouvé dans le distillat, seul le furfural est présent.

Le meilleur résultat est obtenu avec l'acide sulfurique permettant d'obtenir un rendement⁹ de 21,5%. L'acide phosphorique donne des valeurs intermédiaires (entre acide sulfurique et acide tartrique/formique): un rendement molaire de 14,5%. La différence de rendement provient certainement de la différence d'acidité de ces catalyseurs. Quand on compare le pH de ces solutions (acide sulfurique et phosphorique),

⁹ $R = (n_f / (0.30 \times (m_{sciure} / MM_{pentose}))) \times 100$ avec n_f , le nombre de moles de furfural produit ; m_{sciure} , la masse de sciure introduite ; $MM_{pentose}$, la masse molaire de l'anhydropentose ; 0.30 est la teneur en hémicelluloses dans la sciure

on note un pH très différent de 0.27 et 0.89 (Annexe A). Cette différence est liée au pKa de ces acides ; l'acide sulfurique est un diacide dont le premier pKa est de -3, tandis que l'acide phosphorique est un triacide dont le premier pKa est bien moins important : 2,15. L'utilisation de deux acides faibles comme l'acide tartrique et formique suivent cette tendance et ne permettent pas d'obtenir des rendements en furfural satisfaisants : un rendement de 5 et 0,8% pour l'acide tartrique et formique respectivement. Ces valeurs sont bien en deçà des résultats obtenus avec des acides possédant un pKa plus importants ; le premier pKa de l'acide tartrique est de 3,04 permettant d'obtenir un pH de 1.02 et l'acide formique de 3,7 donnant un pH de 1.53. Ces pH et pKa relativement proches s'éloignent de ceux retrouvés pour les deux premiers acides et peuvent expliquer les différents résultats obtenus.

L'utilisation d'un acide fort pour réaliser la production du furfural est nécessaire, afin d'obtenir des rendements satisfaisants. L'activité du catalyseur sur la conversion de la sciure de hêtre semble corrélée au pKa (et au pH) des solutions.

Acide sulfurique > Acide phosphorique > Acide tartrique > Acide acétique

Nos résultats diffèrent de la littérature quand l'acide phosphorique est utilisé. Le rendement apparaît meilleur sur différentes biomasses comme la paille de sorgho, la bagasse ou les cannes de maïs dans des proportions allant de 2 à 6%^{167,168,199}. Avci *et al* ont ainsi réalisé la conversion de la canne de maïs, afin d'obtenir du furfural et de l'éthanol. Le rendement massique est de 9% à 200°C avec 0,75% (V/V) d'H₃PO₄. Dans les mêmes conditions avec H₂SO₄ un rendement de 6,5% est obtenu¹⁹⁹. Dans une autre étude, cette fois sur des copeaux de pin, des concentrations plus importantes en acide ont été utilisées (entre 2,5 et 7,5% m/m), pour autant le rendement s'est avéré plus faible : le rendement massique obtenu est de 3% avec 2,5% d'H₃PO₄ à 175°C, ainsi qu'avec 5% d'acide à 200°C²¹⁰. Ces différences entre les rendements obtenus peuvent s'expliquer par la matière première et par les températures plus élevées utilisées que dans notre procédé.

Dans le cas de l'acide formique, ce dernier est utilisé pour produire du furfural à partir du xylose, en présence ou non d'un co-solvant. La gamme de concentration utilisée est relativement importante, même en partant du xylose pour réaliser l'hydrolyse: entre 5 et 25g/L. Cette gamme de concentration est similaire à celle utilisée dans cette thèse mais la température réactionnelle dans ces procédés est beaucoup plus importante. Par

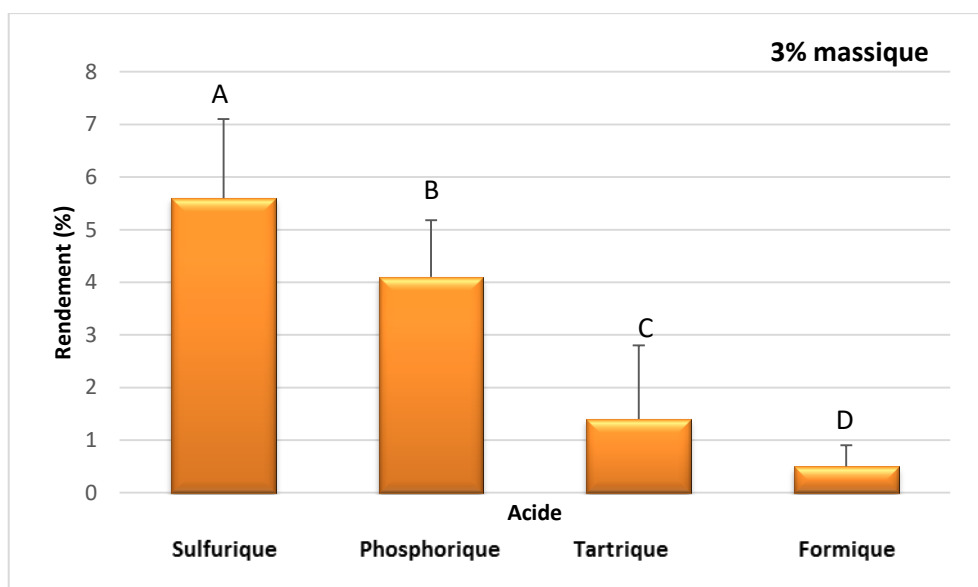
exemple, un rendement de 74% est obtenu avec une concentration en acide formique de 10g/L à 170°C²¹¹, ainsi qu'avec une concentration de 20g/L à 190°C dans un système où le furfural est extrait (o-nitrotoluène) en partant du xylose²¹².

L'utilisation d'acides faibles nécessiterait vraisemblablement des températures plus élevées, afin d'obtenir un rendement équivalent à celui de l'acide sulfurique à 120°C.

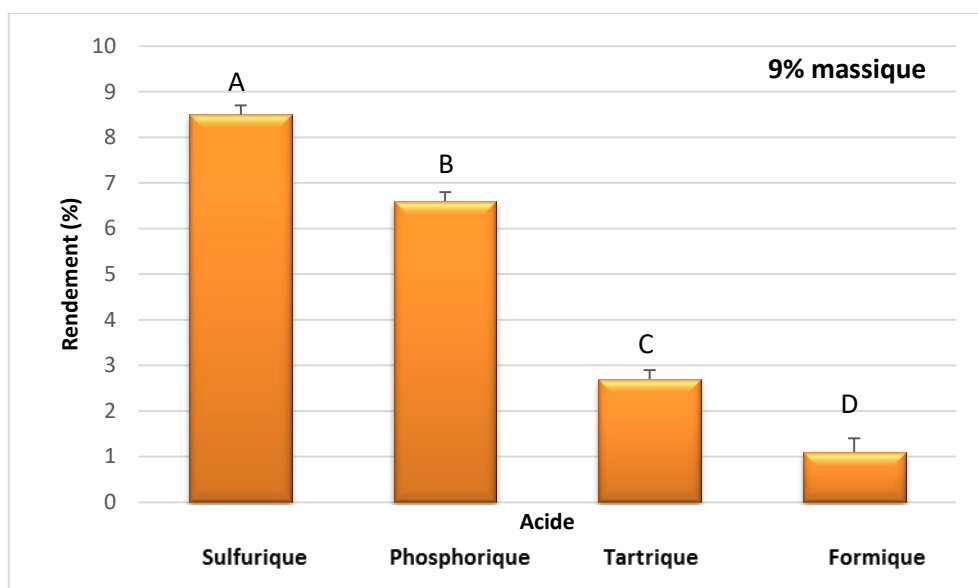
Afin de conforter ces résultats, des essais à 3 et 9% massiques des différents acides ont été réalisés. Nous souhaitons vérifier qu'à une température de 120°C, la

Quatre séries (avec quatre répétitions) de deux concentrations acides sont choisies : 3% et 9%^m/m. Ces tests sont réalisés dans une solution aqueuse acide à une température de 120°C, durant 300 minutes, avec un RSL de 1 :15.

Les résultats de ces tests sont présentés dans les graphes 4 et 5.



Graphe 4 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en fonction de l'acide
Conditions : RSL 1 :15, <0.800 mm, 3% massique d'acide, 300 min, 120°C
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)



Graph 5 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de l'acide.

Conditions : RSL 1 :15, <0.800 mm, 9% massique d'acide, 300 min, 120°C

Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

L'analyse statistique réalisée sur ces essais permet de confirmer la différence de rendement obtenue suite à l'usage des différents acides (sulfurique, phosphorique, tartrique et formique) à une concentration de 3 et de 9% (p-values de 0.00261 et 4.6e-10).

A 3%, les rendements sont respectivement de 5,3 à 0,5%. Le rendement à 3% apparaît plus bas que dans de nombreuses études. Cependant ces dernières utilisent un réacteur fermé, avec une température supérieure à celle employée dans cette thèse^{170,167,205}. Leurs conditions nécessitent alors des concentrations plus basses afin de limiter la perte de rendement ou limiter la formation de réactions secondaires. A 9%, les rendements sont compris entre 8,5 et 1,1%. La différence entre les rendements apparaît moins importante qu'à 15%.

Les rendements apparaissent tous plus bas que ceux obtenus avec 15% d'acide et peuvent s'expliquer par le pH plus bas dans ces solutions (Annexe A). Cependant, la tendance demeure la même: l'acide sulfurique est, dans notre procédé, le catalyseur le plus efficace.

Ces résultats concernant la concentration en acide sont similaires à ceux de l'étude de Bamuflesh *et al* sur l'hydrolyse des nervures de palmier à 120°C. Ces derniers ont montré que le rendement en furfural augmente avec la concentration en H₂SO₄: il passe de 24%

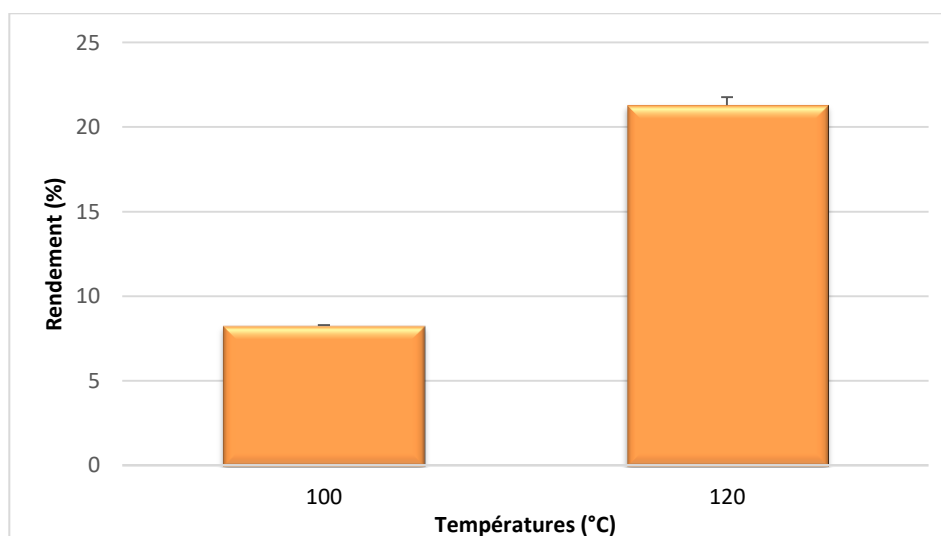
avec une concentration en acide dans la solution de 5%^{m/m}, à 28% avec 10%^{m/m} et 34% avec 15%^{m/m}²⁰⁹.

Une concentration de 15% massique en acide sulfurique, dans des conditions relativement- douces de température, permet d'obtenir un rendement satisfaisant. La diminution de taux d'acide dans la solution s'accompagne d'une baisse importante du rendement. Dans la littérature, les facteurs apparaissent liés entre eux : la diminution de la concentration entraîne une augmentation de la température, ainsi que la durée de réaction. Il s'agit d'une « balance » permettant de limiter les réactions secondaires (réaction entre le xylose et le furfural, dégradation du furfural ou encore formation de 5-HMF, etc). L'hydrodistillation permet de travailler dans des conditions qui empêchent la dégradation du furfural, ainsi que la formation de produits secondaires (résines, humines, etc), en étant progressivement récupéré dans le distillat.

1.1.2.2. La température

L'un des paramètres les plus étudié, dans le procédé d'hydrolyse et de déshydratation de la biomasse, afin de produire du furfural est la température. Des tests sont réalisés dans une solution acide aqueuse (15% massique) durant 300 minutes à 100 et 120°C. Pour chacune de ces températures, quatre répétitions sont effectuées.

Le graphe 6 présente ces résultats.



Graph 6 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de la température.
Conditions : RSL 1:15, <0.800mm, 15% massique H₂SO₄, 300 min

Le principe développé dans ce travail est une distillation azéotropique réalisée sous pression normale. Ce procédé, contrairement aux réacteurs fermés, est limité au niveau des températures pouvant être atteintes. Avec une concentration relativement importante en acide sulfurique, une température de 100°C est appliquée. Le rendement obtenu était de 8,3%. Il est à noter qu'aucun autre produit n'a été obtenu, notamment le 5-hydroxyméthylfurfural. Ce dernier est issu de l'hydrolyse et de la déshydratation des hexoses (sucres en C6). Une température égale ou inférieure à 100°C ne permet pas d'obtenir une conversion satisfaisante de la biomasse. Ce résultat est constaté par Rafiqui *et al* qui ont travaillé sur la conversion de la sciure de meranti en xylose, dans une large gamme de température : 100 à 130°C²¹³. A des températures inférieures à 100°C, la concentration en furfural n'est pas détectable.

La température a ensuite été poussée à son maximum, à 120°C. Le rendement est alors augmenté de 2,5 fois par rapport à celui obtenu à 100°C, avec un rendement 21.3%. L'analyse du distillat n'a pas révélé d'autres composés que le furfural.

L'analyse statistique réalisée sur ces essais permet de confirmer la différence de rendement obtenue selon la température employée (100 et 120°C) (p-value 1.58e-07).

D'après nos résultats une augmentation de 20°C permet une meilleur hydrolyse et déshydratation des pentoses, sans pour autant affecter les hexoses. Les effets de l'augmentation de la température sur le rendement en furfural ont été constaté dans de nombreuses études. Par exemple, Aguilar *et al* obtiennent un rendement de 13% à 100°C et de 39% à 128°C à partir de la bagasse, avec l'acide sulfurique comme catalyseur, en réacteur fermé²¹⁴. Montané *et al* ont utilisé un réacteur à lit fluidisé et une solution d'acide sulfurique pour produire du furfural à partir de noyaux d'olives. Ils montrent qu'à une concentration fixe, l'augmentation de la température de 200 à 220°C permet d'augmenter la vitesse de formation des pentoses et du furfural, ainsi que son rendement : de 50 à 57%¹⁶⁴. L'hydrolyse de l'*Eucalyptus globulus* avec une concentration en acide chlorhydrique de 4g/L permet d'obtenir un rendement maximum de 3,12g/L de furfural à 120°C et de 4,48g/L à 130°C²¹⁵. Cette amélioration du rendement en fonction de l'augmentation de la température serait liée à la nature de l'eau. Celle-ci devient moins polaire à cause de la diminution de sa constante diélectrique permettant une meilleure solubilité du furfural dans l'eau¹⁹⁸. Sahu *et al* montrent que cette constante de l'eau passe de 0,890cP à 0,230cP quand on passe de 25 à 120°C. Par ailleurs, l'eau pourrait former

une couche autour des composés (oligomères et monomères) via des liaisons hydrogènes rendant difficile l'hydrolyse. La diminution de la solubilité réduirait ces liaisons présentes et augmenterait les réactions entre le catalyseur et le réactif¹⁵⁵.

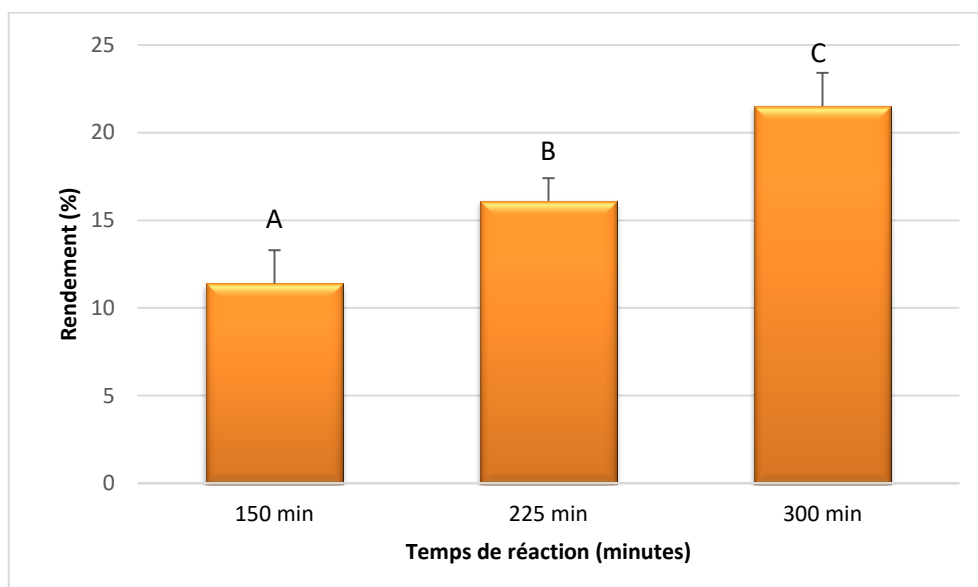
Nos résultats s'avèrent similaires à certaines études menées à des basses températures, notamment celle de Bamufleh *et al.* Ces derniers ont hydrolysé des nervures de palmier dans une solution acide (concentration massique en H₂SO₄ de 15%) à différentes températures (100, 120 et 140°C). Dès 100°C, ils obtiennent un rendement de 12,9%. Ce dernier est amélioré avec l'augmentation de la température avec 34% à 120°C et 53% à 140°C²⁰⁹. L'augmentation de 100 à 140°C permet de jouer sur la cinétique de formation et le rendement en furfural. Toutefois à cette température, le temps de réaction a un impact tout aussi important ; le rendement en furfural chute au-delà de 30 minutes. La vitesse de formation s'avère plus lente que celle de la dégradation. Une température de 120°C apparaît suffisante pour empêcher des réactions secondaires importantes²⁰⁹. Dans notre procédé le rendement apparaît plus faible que dans l'étude de Bamufleh. Cette différence peut s'expliquer par les biomasses utilisées. En effet dans l'étude sur la conversion du furfural via différents substrats, Yemis *et al* ont obtenu des rendements différents selon l'emploi du xylose, du xylane ou encore selon la biomasse initiale. La différence de rendement entre le monomère et la biomasse s'explique par l'étape supplémentaire nécessaire à la formation du furfural : une étape de déshydratation à partir du xylose et une étape d'hydrolyse et de déshydratation à partir de la biomasse. Par ailleurs le matériel naturel utilisé va à travers son organisation chimique et spatiale, ou encore sa composition en polymères influencer le rendement, en rendant plus ou moins difficile l'étape d'hydrolyse^{198,216,217}. La biomasse issue des herbacées semblent plus facile à hydrolyser que de la biomasse lignocellulosique^{213,218}.

Le procédé de distillation en continu utilisé dans cette thèse permet de travailler à température raisonnable de 120°C qui permet d'optimiser le rendement. Le furfural est obtenu dans ces conditions sans être dégradé et sans produits secondaires, ce qui permet d'éviter une étape de purification²⁰⁹. En effet des températures élevées ($\geq 170^\circ\text{C}$) conduisent à des réactions secondaires, à une dégradation du furfural ou à la formation de produits issus de l'hydrolyse des hexoses^{198,209,219,170,214,220}.

1.1.2.3. Le temps de réaction

La durée de réaction est également un facteur qui va influencer le rendement. Il semble qu'un seuil soit atteint au-delà duquel le rendement diminue progressivement à cause de l'apparition de réactions secondaires. Ce facteur « durée » est souvent en corrélation avec la température, ces facteurs eux-mêmes reliés au rendement et à la formation de co-produits. Dans le procédé utilisé la température étant limitée à 120°C - valeur relativement basse - la durée serait un facteur majeur pour obtenir un rendement satisfaisant.

Le graphe 7 ci-dessous présente les résultats obtenus après des essais d'hydrolyse à trois temps différents : 150, 225 et 300 minutes une solution à 15% d'H₂SO₄ à 120°C



Graph 7 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction du temps de réaction.

Conditions : RSL 1 :15, <0.800 mm, 15% massique H₂SO₄, 120°C

Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha=0.05$)

L'analyse statistique réalisée montre qu'il existe une différence de rendement selon le temps de réaction (150, 225, 300 minutes) utilisé pour réaliser la conversion de la sciure de hêtre en furfural. (p-value 6.45e-05).

Un temps de réaction long (300 min ou 5h) permet d'obtenir un rendement 22%. La durée de réaction a ensuite été abaissée à 150 minutes afin de voir l'effet d'un temps plus court sur le rendement. Le résultat obtenu apparaît moins élevé que ceux après 300 minutes, presque moitié moins : 11,4%. Au vu de ces résultats, un temps intermédiaire de

225 minutes est appliqué. Le rendement obtenu se situe effectivement entre les deux extrêmes de durée de réaction, avec un rendement de 16,1%. Bien que cette valeur soit supérieure à celle obtenue après 150 minutes, elle est inférieure au rendement à 300 minutes.

Des études ont montré la nécessité d'hydrolyser sur un temps plus long la biomasse afin d'obtenir un rendement plus important. C'est particulièrement le cas quand la réaction a lieu à des températures « basses » ou dans des conditions à pression atmosphérique. Par exemple Hu *et al* ont hydrolysé des sucres issus du bois d'érable. A 105°C, dans une solution d'acide sulfurique de 6%, la concentration en furfural est passée de 1,3g/L après 20 minutes à 3g/L après 180 minutes²²¹. Yemis *et al* ont réalisé la conversion du xylose à 180°C, dans un microonde, et ont obtenu un rendement de 33% après 20 min. Au-delà des produits secondaires comme des humines insolubles se sont formés¹⁹⁸.

Même si la durée de réaction peut paraître longue, elle s'avère nécessaire afin d'obtenir des rendements corrects. Le rendement passant de 11,4% à 22% en doublant le temps. Ces résultats s'avèrent difficile à comparer avec ceux retrouvés dans la littérature, à cause des différents procédés employés (concentration en acide, réacteur, biomasse). Néanmoins une tendance peut être dégagée concernant l'effet de l'augmentation de la durée de réaction sur le rendement, à des températures et concentrations en acide fixées. Ainsi l'équipe de Vázquez a travaillé avec une solution acide de 6%, à 122°C. La concentration en furfural, à partir de la paille de sorgho, augmente avec le temps de réaction : 1g/L à 50 minutes à 3,2g/L à 150 minutes pour finir avec 5g/L à 300 minutes¹⁷². Rafiqui *et al* ont aussi montré l'augmentation du rendement en furfural avec le temps quand une température de 130°C est appliquée²¹⁸. Téllez-Luis et al¹⁹⁴ expliquent que des conditions plus douces de concentrations (< 8%) et/ou de températures (< 130°C) impliquent souvent un temps de réaction plus long afin d'obtenir du furfural (ou du xylose), sans pour autant avoir la formation de sous-produits^{214,221,167}.

Un temps de réaction long permet dans certains cas d'augmenter le rendement mais ce facteur sera à mettre en lien avec deux autres éléments: la température et la concentration en acide. Si les trois facteurs sont réunis, il existe alors un optimal qui permet d'obtenir plus ou moins de furfural, de réactions secondaires et de co-produits, en jouant sur la relation entre ces paramètres. Par exemple dans leur étude sur hydrolyse de noyaux d'olives, Montané et al jouent sur ces trois paramètres. Avec l'augmentation

de la concentration et de la température, le temps de réaction diminue¹⁶⁴. Le travail dans des conditions sévères (température et/ou concentration) peut permettre de réduire le temps. Cette relation entre la température et le temps est aussi constatée par Bamufleh et al. Afin d'étudier l'effet du temps de réaction sur le rendement en furfural, ils se placent dans des conditions fixes de concentration (15% massique) et de RLS de 50mL/g. Ils font alors varier la température : 100, 120 et 140°C, afin de suivre dans le temps le rendement du furfural et voir si une diminution est constatée, signe de réactions secondaires. Le rendement en furfural maximal est atteint à des temps différents selon la température de réaction. Ainsi à 100°C, la réaction se fait plus lentement et n'atteint pas de maximum. A 120°C et 140°C, des rendements de 34% à 120 min et de 53% à 30 min sont obtenus, respectivement. Au-delà, le rendement diminue plus ou moins rapidement (en fonction du temps)²⁰⁹.

Avec le procédé utilisé lors de cette thèse, un temps de réaction long permet d'augmenter le rendement en furfural. Le travail à une température de 120°C limite la vitesse de formation du furfural mais permet d'éviter la formation de produits issus de l'hydrolyse des hexoses. Par ailleurs le procédé rend possible l'extraction progressive du furfural ce qui limite sa dégradation ou sa résinification.

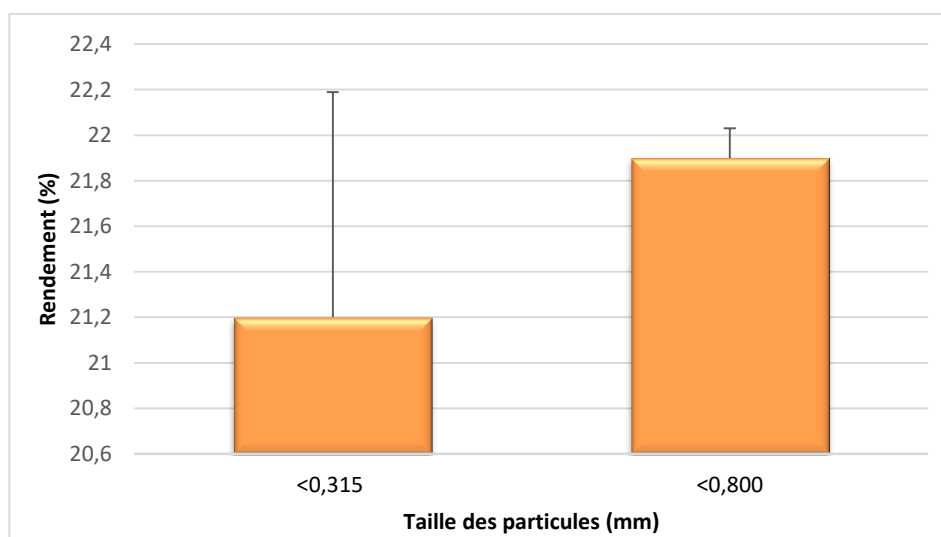
1.1.2.4. La taille des particules

La taille des particules est un paramètre pouvant influencer la conversion de la biomasse en furfural. Ce facteur est particulièrement influent dans le cas de solution en acide diluée. (2 à 6%) grâce à l'augmentation de l'aire de surface des particules¹⁵³. Dans notre cas la concentration étant importante, ce facteur ne devrait pas jouer sur le rendement en furfural. Le milieu est suffisamment acide pour que l'ensemble du substrat ait accès au site acide^{151,153}. Si le broyage est une étape nécessaire pour l'hydrolyse, celle du tri est additionnelle car elle peut entraîner des problèmes de filtration dans le cas de particules trop fines.

La plupart des études se réalise avec des particules de taille généralement comprise entre 0,25 et 1 mm, et qui semble déjà optimisée^{164,174,209}. Dans ce travail deux tailles ont été

sélectionnées : celle inférieure à 0.800 mm donnant une matière première très hétérogène au niveau des particules, et celle inférieure à 0.315 mm donnant une poudre fine et plus homogène. Les essais sont réalisés dans une solution acide à 15% durant 300 minutes à 120°C.

Les résultats de ces tests sont présentés dans le graphe 8



*Graphe 8 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction de la taille des particules.
Conditions : 5g de sciure, RSL 1 :15, 15% massique H_2SO_4 , 300 min, 120°C*

Une taille de particules inférieure à 0.800 mm permet d'obtenir un rendement 21,9%. Une taille plus fine (inférieure à 0.315 mm) donne un résultat similaire avec un rendement de 21,2%. L'analyse statistique réalisée sur ces essais montre qu'il n'y a pas de différence de rendement selon la taille des particules (<0.315 ou <0.800 mm) employée pour réaliser l'hydrolyse de la sciure de hêtre (p-value 0.283).

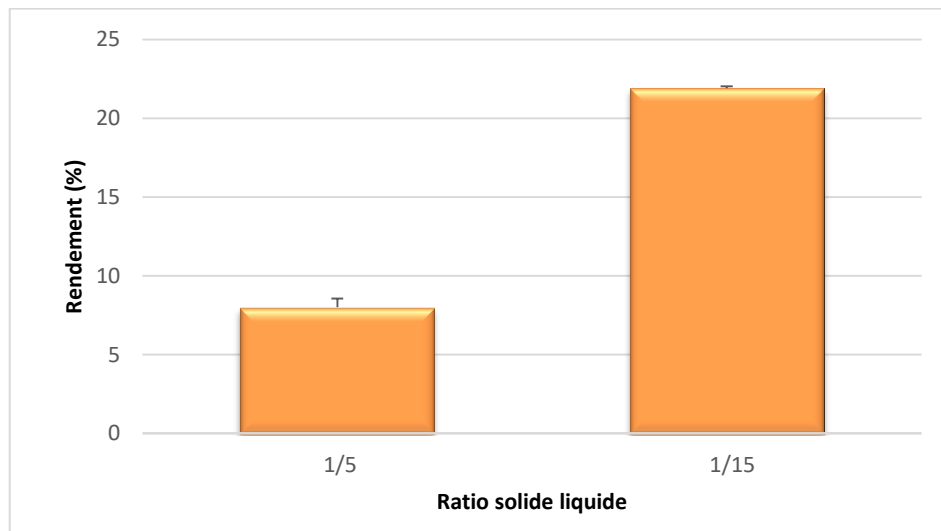
Le fait que ce facteur n'ait pas d'impact sur le rendement dans notre procédé permet d'utiliser une plus large gamme de taille de particule et ainsi optimiser l'usage de la sciure de hêtre.

1.1.2.5. Le ratio solide-liquide

Le ratio entre la quantité de substrat présent et la solution d'acide (RSL) est un facteur ayant un impact important sur le rendement, particulièrement dans les hydrolyses où la concentration en acide utilisée est faible^{153,195}.

Une comparaison entre deux ratios est réalisée, l'un concentré 1 :5 et l'autre plus dilué 1 :15 avec une solution acide à 15% à 120°C durant 300 minutes.

Le graphe 9 présente les résultats obtenus suite à cette hydrolyse.



Graphe 9 : Hydrolyse de la sciure de hêtre en furfural en fonction du ratio solide-liquide (RSL).
Conditions : 5g de sciure, <0.800 mm, 15% massique H_2SO_4 , 300 min, 120°C

Le RSL semble avoir un impact important sur la conversion du substrat en furfural. Un ratio concentré permet d'obtenir un rendement 8%. La dilution de ce ratio à 1 :15 donne un rendement nettement supérieur de 22%. L'analyse statistique réalisée sur ces essais montre qu'il existe une différence de rendement selon le ratio solide-liquide (1 :5 ou 1 :15) utilisé pour réaliser la production de furfural à partir de la sciure de hêtre (p-value 1.85e-06). Ces résultats seraient dus une meilleure homogénéité de la solution grâce à la dilution du substrat. Une concentration excessive entraîne une hétérogénéité au sein du système empêchant un chauffage uniforme^{153,198}.

Comme dans notre étude, Yemis *et al* ont constaté une diminution du rendement avec la concentration du RSL : rendement maximal de 38% à partir du xylose avec un ratio de 1 :200 et 21% avec un ratio de 1 :5¹⁹⁸. Toutefois, une dilution trop importante peut avoir un effet néfaste sur le rendement. Bamufleh *et al* ont réalisé l'hydrolyse de nervures de palmiers dattiers à différents RSL. Avec l'augmentation de ce dernier, le rendement passe de 34% (RSL de 1:50) à 16% (RSL de 1:100) Cette chute serait dû à une dilution trop importante des pentosanes dans la solution qui serait alors un facteur limitant²⁰⁹.

En conclusion de cette partie, l'objectif était de montrer le potentiel et la faisabilité d'utiliser la sciure de hêtre comme source de furfural. La mise au point des conditions réactionnelles et d'une distillation azéotropique a permis d'obtenir le furfural avec un rendement de 22%. Il a été difficile de confronter nos résultats à d'autres études, à cause de conditions expérimentales (températures, procédés, matières premières, etc) différentes. Toutefois les principaux facteurs influençant le rendement, comme la durée de réaction ou la concentration en acide, sont les mêmes et nous retrouvons les mêmes tendances.

Le procédé de distillation azéotropique utilisé abouti à une molécule pure, sans co-produits et sans dégradation du furfural.

I.2. Hydrogénation de composés carbonylés biosourcés par transfert d'hydrogène

Le furfural est la molécule précurseur de l'alcool furfurylique. Ce dernier est indispensable dans le procédé de furfurylation pour la protection du bois. Cette partie présente les techniques d'hydrogénation du furfural puis les essais réalisés en laboratoire, par transfert d'hydrogène, sur le furfural et d'autres composés carbonylés biocourcés.

I.2.1. Du furfural à l'alcool furfurylique

Les réactions d'hydrogénation catalytique sont très importantes dans le domaine de la chimie, aussi bien au niveau industriel, qu'au niveau académique. Ces réactions sont utilisées sur de nombreux composés afin de réduire des fonctions de manière sélective et avec un rendement important.

L'hydrogénation se fait sur la surface d'un catalyseur métallique qui active les molécules hydrogènes (selon la source) pour former des espèces hydrogènes actives qui s'additionnent alors sur les doubles liaisons du substrat adsorbé sur la surface du catalyseur. L'attaque de la double liaison peut être sélective ou non et sera influencée par le catalyseur et les conditions de réaction.

Au niveau industriel, la production à grande échelle nécessite l'emploi du dihydrogène moléculaire H_2 avec les risques que cela comportent (mise sous pression de l' H_2 , gaz explosif) et qui nécessitent un équipement particulier et sécurisé.

1.2.1.A.Etat de l'art

L'hydrogénation du furfural pour obtenir, entre autre, l'alcool furfurylique fait l'objet de nombreux travaux. Ce dernier pouvant se lier à la surface du catalyseur par son cycle furanique (présence de $C=C$) ou par le groupe carbonyle ($C=O$). Les réactions peuvent se faire en phase gaz ou liquide et avec des catalyseurs homogènes ou hétérogènes qui sont souvent des métaux nobles comme le Cu (le plus utilisé), le Ni, le Pd, ou le Pt. Deux systèmes réactionnels sont employés : ceux en phase gaz et ceux en présence de solvant.

L'hydrogénation catalytique à base de cuivre, en phase gaz ou solvant, remonte aux années 1930. Les systèmes utilisaient principalement des catalyseurs à base cuivre, notamment du chromite de cuivre ou de l'oxyde de cuivre, afin d'obtenir une bonne sélectivité vis-à-vis de l'alcool furfurylique^{178,180,222}. Par exemple Adkins¹⁷⁹ en 1931 qui utilisaient le Cu-Cr pour réaliser l'hydrogénation de différents produits. Les réactions avaient lieu à 150°C, à 100 bars et à la place du nickel qui était alors utilisé. Le Cu-Cr, contrairement au Ni, est moins sensible aux impuretés et permet de travailler à des températures plus basses. Ce catalyseur est très actif et donc moins sensible à une désactivation, ce qui permet d'éviter la réactivation par des températures élevées. Enfin, le Cu-Cr peut être utilisé plusieurs fois. Il permet d'obtenir lors d'une hydrogénation du furfural une conversion de 100% et une sélectivité de 100% pour AF.

Thermodynamiquement la double liaison $C=C$ est normalement plus facile à hydrogéner que $C=O$ mais les particules de cuivre semblent empêcher l'hydrogénation de cette double liaison $C=C$, favorisant ainsi la formation d'AF. La formation de produits secondaires sera principalement liée aux conditions réactionnelles comme l'augmentation de la température ou de la pression. Néanmoins du 2-méthylfuran (produit de l'hydrogénolyse) peut aussi être obtenu avec le cuivre²²³. La recherche s'est donc intéressé aux catalyseurs à base de cuivre en le modifiant afin d'obtenir une meilleure sélectivité et conversion^{222,224,225}.

Rao *et al*²²⁶ étudient l'activité de catalyseurs à base de Cu supportés sur différents supports en phase gaz. Le Cu/C a permis d'obtenir une sélectivité vers AF de 70% pour une conversion de 36%. Le 2-methylfurane est l'autre composé obtenu de cette réaction. Ils montrent que la présence de Cu⁰ et Cu⁺ jouent un rôle sur l'activité catalytique. Le Cu⁰ présent en plus grande quantité permet en particulier d'atteindre des conversions et des sélectivités plus importantes²²⁶.

Nagaraja *et al*²²⁴, ainsi que les études de Wu *et al*²²⁵ en 2005 et Kijenski *et al* en 2002²²⁷ ont confirmé ces résultats et montrent que l'activité catalytique va fortement dépendre des espèces de cuivre qui sont retrouvées.

En phase solvant, ce catalyseur est aussi particulièrement étudié. Villaverde *et al*²²⁸ ont utilisé le cuivre en association avec d'autres métaux et avec des méthodes de préparations différentes (imprégnation, dépôt, précipitation). Tous les catalyseurs étudiés (Cu-Cr, CuMgAl, Cu/SiO₂) présentent des sélectivités de 100% pour l'AF mais des conversions différentes, pouvant être dû à des différences de dispersion du cuivre. Des températures importantes sont nécessaires afin d'avoir des taux de conversion satisfaisants et empêcher la désactivation des catalyseurs. Par ailleurs divers facteurs influencent l'activité catalytique, parmi eux : la taille des particules de cuivre (catalyseur plus actif et stable avec des petites particules), la concentration initiale de furfural ou encore l'interaction support-métal qui pourrait avoir une influence sur l'activité du cuivre. Sharma *et al*²²⁹ ont eux aussi utilisé le cuivre avec différents promoteurs. Ils mettent en évidence les différents paramètres pouvant affecter la conversion : la quantité de catalyseur (augmentation du nombre de sites actifs avec l'augmentation de la quantité) et l'augmentation de la température et la pression en dihydrogène qui permet d'améliorer la conversion sans affecter la sélectivité. Par contre, la concentration en furfural qui augmente affecte la conversion, le nombre de sites actifs disponibles sur le catalyseur étant moins important.

Parmi les autres catalyseurs, le platine est retrouvé dans de nombreuses publications aussi bien dans le cas d'hydrogénation en phase gaz, qu'en phase solvant.

Kijenski *et al*²²⁷ ont étudié l'utilisation du platine supporté sur de la silice, de l'alumine, ou de l'oxyde de manganèse. L'activité catalytique et la sélectivité sont influencées par le support et la température. Ainsi Pt/MgO permet d'obtenir une bonne sélectivité mais une

faible activité catalytique et rendement. Quand à l'effet de la température, quand elle augmente la sélectivité diminue et d'autres produits apparaissent. Pushkarev *et al*²³⁰ ont étudié l'effet de la forme et de la taille de nanoparticules de platine encapsulé dans du poly(vinylpyrrolidone) ou PVP, le tout supporté sur silice mésoporeuse MCF-17. La taille et la forme des particules semblent influencer la sélectivité. Des tailles importantes et une forme octaédrique vont dans le sens de l'alcool furfurylique, tandis que des particules plus fines et cubiques vont vers le furane ou l'absence de réaction. L'utilisation du platine entraîne la formation de produit issu de l'hydrogénation du furfural, ainsi que des réactions secondaires. Ces dernières pouvant causer un empoisonnement du catalyseur.

L'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique peut se dérouler en phase gaz ou en phase liquide et avec différents catalyseurs. Les catalyseurs à base de cuivre sont les plus communément utilisés. De nombreux paramètres influencent l'activité catalytique, la conversion et la sélectivité. Par exemple, la pression et la température peuvent engendrer des réactions secondaires. Des conditions réactionnelles plus douces peuvent permettre de limiter la formation de co-produits. Par ailleurs, le solvant ou le choix du catalyseur peuvent affecter la conversion et/ou la sélectivité du furfural^{231,232}.

1.2.1.B. Réduction du furfural en alcool furfurylique par transfert d'hydrogène

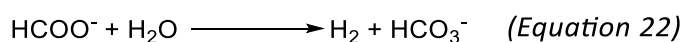
a) Le procédé d'hydrogénation par transfert d'hydrogène

L'hydrogénation catalytique par transfert d'hydrogène offre de nombreux avantages, la possibilité de travailler dans des conditions ne nécessitant pas d'équipement particulier, un coût limité (prix de l'équipement, donneur d'hydrogène peu cher) et une réaction pouvant se faire dans une gamme de température inférieure à celle employée en hydrogénation avec du dihydrogène moléculaire.

L'hydrogénation par transfert d'hydrogène est définie comme : la réduction de liaisons multiples à l'aide d'un donneur d'hydrogène DH_2 en présence d'un catalyseur (Equation 21).

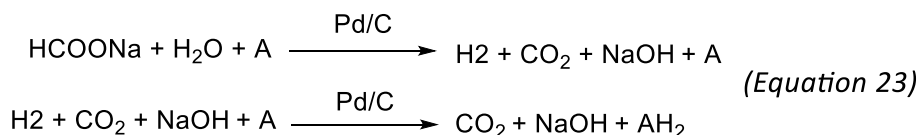


Cette réaction peut se faire en présence d'alcool, d'acide formique, ainsi que ses dérivés (sels de formiate)²³³. Le principal avantage de ce procédé est lié à la source en hydrogène. Dans une réaction d'hydrogénation, le dihydrogène moléculaire est un dérivé fossile (reformage du gaz naturel)^{234,235} qui nécessite un équipement particulier, ainsi que des règles de sécurité strictes au niveau de son utilisation²³⁶. Par transfert d'hydrogène ce dernier provient de la décomposition du donneur (DH₂) réduisant les risques, ainsi que les coûts, notamment quand l'acide formique et ses sels sont utilisés. Les sels de formiate présentent de nombreux avantages. Ainsi, alors que la décomposition de l'acide formique requiert souvent des températures supérieures à 100°C ou l'ajout de triéthylamine^{237,238}, les sels de formiate se décomposent plus facilement, sont plus stables, plus disponibles et permettent des réductions à température ambiante²³⁹⁻²⁴². La réaction de décomposition du formiate forme de l'H₂, ainsi qu'un sel de bicarbonate (Equation 22)²⁴³ :

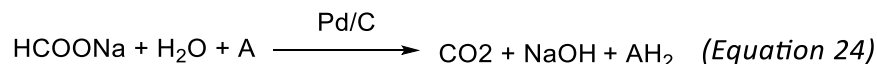


Concernant le mécanisme deux pistes ont été suggérées par Zoran *et al* en 1984, après la réduction de différents composés dans le benzène et l'eau, par le formiate de sodium, catalysée par la Pd/C, à 33°C²³⁹.

Un mécanisme en deux étapes, où le formiate de sodium serait d'abord décomposé (Equation 23), puis le substrat accepteur est ensuite hydrogéné par l'H₂ libéré.



Et un mécanisme qui implique le transfert d'H₂ directement du formiate au substrat accepteur adsorbé sur la surface du catalyseur (Equation 24).



Bien que le premier mécanisme ne soit pas exclu, celui en deux pourrait être majoritaire.

Ce procédé d'hydrogénation par transfert a été appliqué à différents composés carbonylés, sans que le Pd/C soit nécessairement le catalyseur retrouvé. Ainsi Bar *et al* en 1984 ont réalisé l'hydrogénation d'aldéhydes et de cétones saturées. Ils ont utilisé le formiate de sodium comme donneur d'hydrogène en présence de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (catalyseur à base de ruthénium). Selon l'aldéhyde et les cétones, le taux de conversion apparaît variable. La nature du substrat ou l'encombrement stérique influence cette conversion²⁴⁴. Ram et Spicer en 1992 ont réduit des aldéhydes et des cétones aromatiques en alcools primaires et secondaires, respectivement. Cette réaction a lieu avec du formiate d'ammonium et est catalysée avec du Pd/C. Alors que les cétones sont réduites, l'aldéhydes l'étaient avec seulement 16% de rendement²⁴⁵. Pande *et al* en 1998 ont utilisé cette approche sur des cétones insaturées afin de les réduire en leurs cétones saturées²⁴⁶. Wu *et al* ont effectué en 2005, l'hydrogénation de cétones par un complexe métal-amino-alcool (du ruthénium, de l'iridium ou le rhodium) dans un système acide formique-triéthylamine-eau ou formiate d'ammonium-eau. L'acide formique a été abandonné dans leur procédé en raison du pH engendré qui causerait la dissociation du ligand. Avec le changement de donneur d'hydrogène, le taux de conversion est systématiquement supérieur à 98% peu importe la cétone²⁴⁷. Baldino *et al* ont utilisé ce même donneur d'hydrogène (HCOONH_4) sur des aldéhydes en présence d'un catalyseur à base de ruthénium. L'acide formique/triéthylamine et le formiate de sodium ont aussi été testés mais la conversion était de 50% ou moins contrairement au formiate d'ammonium. La réduction du benzaldéhyde en son alcool correspondant était notamment fonction des conditions réactionnelles employées (complexe de ruthénium de 1 à 3, donneur d'hydrogène, le ratio molaire substrat/catalyseur). Ces conditions mises en place, divers aldéhydes ((hétéro)aromatiques, aliphatiques, conjugués) ont été convertis au-delà de 95%²⁴⁸.

Le formiate de potassium s'est aussi révélé comme un donneur d'hydrogène efficace aussi bien sur les aldéhydes, que sur d'autres composés aromatiques.

Il a notamment été utilisé par He *et al* sur le furfural, en présence d'un catalyseur, préparé en laboratoire, comportant de l'or (Au/meso-CeO_2). La conversion est selon l'aldéhyde comprise entre 80% (aromatiques α - β insaturés) et 99% (aromatiques). Le

furfural est converti à 96% après 10h.²⁴⁹. Chavda *et al* ont réduit des composés possédant diverses fonctions (nitrile, nitro, cétone, aldéhyde) en utilisant un catalyseur à base d'or. La fonction, les substituants, ainsi que l'effet stérique ont une influence sur le taux de conversion. A titre d'exemple, les aldéhydes sont convertis entre 55 et 95% contre 40-50% pour les cétones²⁵⁰.

b) Mise au point de la réduction du furfural par transfert d'hydrogène

Le furfural présente deux groupes fonctionnels : un aldéhyde (C=O) et un système conjugué (C=C-C=C), qui peuvent réagir et former par réactions (acétalisation, décarbonylation, hydrogénation, etc) d'autres molécules. Les doubles liaisons C=C sont plus facilement réduites que la double liaison C=O. Le système mise en place (choix du donneur d'hydrogène, solvant et catalyseur) doit permettre d'être sélectif de la fonction aldéhyde afin d'obtenir l'alcool furfurylique.

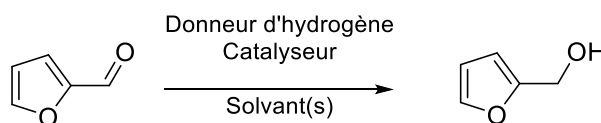


Figure 50 : Réaction générale de l'hydrogénation par transfert du furfural en alcool furfurylique

L'hydrogénation par transfert a été réalisée sur le furfural, en utilisant une famille de composés comme source d'hydrogène : les sels de formiate. Ces derniers sont utilisés dans de nombreuses réactions de réduction. Le choix du donneur d'hydrogène s'est porté sur le formiate d'ammonium (NH_4HCO_2) qui est utilisé dans la réduction de nombreux composés comme des azides²⁵¹, des nitriles²⁵², ainsi que sur des cétones et des aldéhydes^{245,246}.

Le Pd/C a été choisi comme catalyseur. L'utilisation d'un catalyseur à base de palladium présente de nombreux avantages : c'est un catalyseur hétérogène qui peut donc être plus facilement récupéré et recyclé (possible réutilisation après réactivation), très réactif et fréquemment utilisé^{240,253}. Il est utilisé dans le cas de réaction d'hydrogénation par transfert d'hydrogène^{254,255} et dans l'hydrogénation catalytique avec du dihydrogène gazeux sur le furfural, en raison de sa forte réactivité^{231,232}. Cependant, il apparaît que

dans des conditions nécessitant une pression et/ou une température importante, la réaction n'est pas sélective de la double liaison C=O mais de la liaison C=C du cycle aromatique. Mironenko *et al* ont notamment montré dans leur étude sur l'hydrogénation du furfural, catalysée par du palladium, l'influence de la température sur les composés obtenus. L'augmentation de 50°C à 90°C conduit à une sélectivité plus faible. Un travail dans des conditions douces permet de limiter l'hydrogénation du noyau furanique²³¹.

Hydrogénation par transfert d'hydrogène

Les expériences suivantes sur la réduction du furfural commercial ont été menées (Tableau 21)

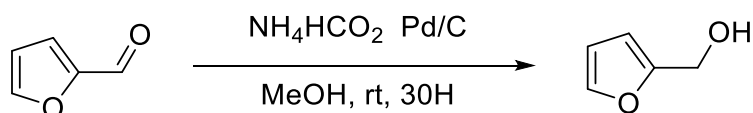


Figure 51 : Réaction d'hydrogénation du furfural en présence de formiate d'ammonium et du catalyseur, Pd/C.

Tableau 21 : Hydrogénation du furfural catalysée par Pd/C en présence de formiate d'ammonium comme donneur d'hydrogène

Entrée	NH ₄ HCO ₂ (équiv.)	Pd/C (10%) (équiv.)	Température (°C)	Conversion (%) ^a
1	3	0,02	20	0
2	5	0,02	20	0
3	3	0,04	20	0
4	5	0,04	Reflux du MeOH	NC
5	5	0,04	85	NC
6	7	0,04	20	0

^a Conversion déterminée par RMN ¹H¹⁰

Le méthanol est choisi comme solvant réactionnel^{251,252} ; Les conditions les plus douces ne permettent pas de réduire la liaison C=O. A 20°C et en présence de 0,02 équivalents de

¹⁰ Taux de conversion (%) = (I_{AF} / (I_{AF} + I_F)) x 100 avec I_{AF} : l'aire du signal de la double liaison C=O, I_F : l'aire d'un des protons (C-3) du composé.

Pd/C, une augmentation du formiate d'ammonium, passant de 3 à 5 équivalents (Entrées 1 et 2) ne montre aucune conversion. Le suivi par CCM, ainsi que le spectre de la réaction après 30H montrent la présence d'un seul produit : le furfural.

La quantité de formiate d'ammonium étant similaire à ce qui est retrouvée dans la littérature, le catalyseur est augmenté passant de 0,02 à 0,04 équivalents. (Entrée 3). En effet l'augmentation du donneur d'hydrogène ou du catalyseur peut jouer sur la vitesse de la réaction^{240,256}. Toutefois cela n'a pas permis d'obtenir la conversion du furfural, qui demeure la seule molécule retrouvée.

L'hydrogénation de composés en présence de formiate d'ammonium peut se réaliser à des températures plus importantes. En l'absence de conversion à température ambiante (20°C), une augmentation est réalisée. Tout d'abord à 65°C, qui est la température de reflux du méthanol (Entrée 4). Le produit obtenu, suite à la réaction, est un composé solide brun foncé, ressemblant à une résine furanique. Cette dernière s'avère partiellement soluble et l'analyse RMN résultante n'a pas permis de déterminer les composés obtenus. Un même résultat est obtenu à 85°C (Entrée 5).

Pour finir 7 équivalents de formiate d'ammonium sont testés (Entrée 6) car jusqu'ici la concentration en formiate était peut-être un facteur limitant. En effet une quantité insuffisante influence le taux et la vitesse de conversion car le donneur d'hydrogène est consommé au cours de la réaction²⁴⁰. Au final la modification des conditions expérimentales n'a pas permis de réaliser la conversion du furfural. La quantité en formiate s'est avérée trop importante, une partie ne s'est pas solubilisée dans le méthanol ce qui peut expliquer l'absence de conversion. Par ailleurs un excès en sels de formiate peut entraîner un empoisonnement du catalyseur ce qui nuirait à la conversion du composé.

L'emploi du formiate d'ammonium, comme donneur d'hydrogène, ne permet pas la conversion du furfural en alcool furfurylique, ou tout autre composé issu de sa réduction. Le formiate de potassium est alors utilisé comme donneur d'hydrogène. Ce dernier est employé afin de réduire le benzaldéhyde, molécule ressemblant au furfural par sa structure et les fonctions présentes, laissant envisager son efficacité sur le furfural.

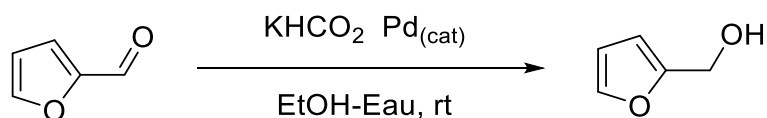


Figure 52 : Réaction d'hydrogénation du furfural en présence de formiate de potassium et d'un catalyseur à base de palladium

Tableau 22 : Hydrogénation du furfural catalysée par un catalyseur à base de Pd en présence de formiate de potassium comme donneur d'hydrogène

Entrée	KHCO ₂ (équiv.)	Pd (équiv.)	Conversion (%) ^a
1	3	Pd/C (10%)	0,04
2	5	Pd/C (10%)	95
3	5	Pd(OH) ₂ /C (20%)	80
4	5	Pd(OH) ₂ /C (20%)	70
5	7	Pd/C (10%)	96
6	5	Pd/C (10%)	96

^a Conversion déterminée par RMN ¹H

La réaction d'hydrogénation du furfural est réalisée à température ambiante, en présence d'un catalyseur à base de Pd/C et de formiate de potassium. Le substrat est dilué dans un mélange d'éthanol^{241,255} et d'eau (3 :1) L'utilisation de l'EtOH, en lieu et place du MeOH, est liée à la meilleure solubilité du formiate de potassium dans ce solvant²⁵⁵. Ceci est montré dès 1991 par Wiener *et al* qui réalisent l'hydrogénation par transfert de nitroarènes en utilisant un système comparable à celui utilisé dans ce projet (HCOOK et Pd/C). L'éthanol apparaît comme un bon solvant, au même titre que le 2-propanol, non pas par sa capacité de donneur d'hydrogène mais par sa capacité à stabiliser les états de transitions impliqués dans la réaction²⁴¹. L'eau apparaît dans ce système comme nécessaire car il permet de former de l'H₂ via l'hydrure fourni par le formiate et le proton fourni par l'eau^{241,242}. Une autre hypothèse serait la formation d'un film mince, grâce à l'eau, à la surface du catalyseur permettant le contact entre le formiate, le substrat et la catalyseur métallique²³⁹. Les réactions en absence d'eau montrent une conversion diminuée, voire inexistante. Néanmoins, un excès d'eau empêcherait la réaction de se

réaliser correctement à cause des sites actifs du catalyseur qui seraient alors utilisés par le solvant au détriment du substrat et du formiate^{241,242}.

Initialement 3 équivalents de formiate de potassium sont utilisés en présence de Pd/C (0.04 équiv.) (Tableau 22, Entrée 1). Au cours du suivi de la réaction et après 30h, aucune conversion du furfural n'est obtenue. La quantité de formiate est passée à 5 équivalents (Entrée 2). La réaction permet d'aboutir, après 20h, à une conversion de 95%. Le seul produit obtenu est l'alcool furfurylique. Afin de récupérer l'AF, une distillation est réalisée. Le rendement final obtenu est de 92,6%

Un autre catalyseur à base de palladium a été utilisé : l'hydroxyde de palladium sur charbon ou catalyseur de Pearlman ($\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$). Les mêmes conditions expérimentales ont été testées (Entrée 3). La conversion descend à 80% après 15h de réaction. L'alcool furfurylique n'est alors plus le seul produit obtenu. Dans la réaction est retrouvé un mélange complexe de molécules issu de l'hydrogénation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ du cycle furanique. Le $\text{Pd}(\text{OH})_2$ est un catalyseur plus réactif que le Pd/C mais peu sélectif de la liaison $\text{C}=\text{O}$. La quantité de catalyseur est alors diminuée à 0.02 équivalents (Entrée 4). La conversion du furfural est de 70% et un mélange complexe de molécules est encore obtenu. Des essais avec 7 équivalents de formiate de potassium sont réalisés (Entrée 5). Une conversion moyenne de 96% est obtenue après 20h. Cette conversion est similaire à l'entrée 2 ; l'augmentation de la quantité en donneur d'hydrogène ne permet pas de convertir totalement le furfural. Les essais en présence de Pd/C et avec 5 ou 7 équivalents de formiate permettent de réduire le furfural qu'en un produit, l'alcool furfurylique (Entrées 2 et 5). Des essais sur du furfural issu du hêtre ont été réalisés afin de déterminer si la source pouvait avoir une influence sur la conversion du substrat. Les résultats obtenus sont semblables aux essais avec du furfural commercial, avec une conversion de 96% (entrée 6).

Ces expériences ont mis en évidence l'efficacité du formiate de potassium. Initialement le HCOONH_4 a été choisi car il est présenté comme un donneur d'hydrogène efficace et ce même en absence d'eau. Néanmoins il apparaît dans certaines études comme moins performant que le formiate de sodium ou de potassium. L'inefficacité de HCOONH_4 serait liée à la réaction concurrente ayant lieu en même temps que la réduction : la

déshydrogénation. Il serait donc un donneur d'hydrogène moins efficace que les autres sels²⁵⁵. L'efficacité du formiate de potassium serait liée à sa solubilité. Cette dernière serait un des facteurs les plus importants concernant la réaction d'hydrogénation par transfert car quand le sel de formiate se décompose il donne de l'hydrogène, ainsi qu'un sel de bicarbonate. Des études suggèrent que plus le sel est soluble dans le milieu réactionnel, moins il y aura de dépôts de particules de sel à la surface du catalyseur. Les sites actifs sont alors plus disponibles pour le substrat. Ce faisant le bicarbonate de potassium (KHCO_3) serait plus soluble que le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) par exemple^{240,241}.

La méthode utilisée permet de fournir *in situ* de l'hydrogène à température ambiante en utilisant un catalyseur commercial qui peut être facilement récupéré. Une conversion de 96% est obtenue et seul l'alcool furfurylique est retrouvé.

D'autres procédés utilisant l'acide formique ou ses sels ont été appliqués au furfural. Par exemple, Wienhöfer *et al* en 2013 ont utilisé l'acide formique comme donneur en présence d'eau et en utilisant un catalyseur à base de fer. Après 2h à 60°C, ils ont obtenu un rendement en alcool furfurylique de 99%²⁵⁷. Wang *et al* en 2015 ont utilisé un procédé similaire mais en utilisant un catalyseur à base d'iridium. Après 18h de réaction à 100°C, un rendement de 99% est obtenu²⁵⁸. Pour finir Gao *et al* en 2014 ont utilisé comme donneur d'hydrogène le formiate de potassium et un catalyseur à base de ruthénium. Après 6h à 100°C, ils ont obtenu un rendement de 100%²⁴².

1.2.2. Autres composés biosourcés

D'autres molécules issues de la biomasse ont été réduites par le procédé mis en place sur le furfural. Des essais ont été conduits sur cinq molécules carbonylées : le 5-hydroxyméthylfurfural, le 5-méthylfurfural, le xylose et enfin l'acide lévulinique. Les résultats de la conversion de ces différents composants sont présentés ci-dessous.

a) Réduction du 5-hydroxyméthylfurfural et du 5-méthylfurfural

Le 5-hydroxyméthylfurfural ou 5-HMF est issu de la déshydratation des hexoses, principalement du fructose²⁵⁹. Comme le furfural, le 5-HMF possède un cycle furanique, ainsi qu'une fonction aldéhyde (position 2) mais il possède en plus un groupe hydroxyméthyle en position 5.

Le 5-méthylfurfural (5-MF) est une molécule dérivée de la biomasse (réaction à partir du fructose)²⁶⁰. Initialement cette molécule résultait de la réaction entre 5-méthylfurane, le N,N-diméthylformamide et le trichlorure de phosphore (toxique)²⁶¹. Il s'agit d'une molécule furanique possédant une fonction aldéhyde, ainsi qu'un groupement méthyle (position 5).

Le tableau 23 présente les résultats des essais d'hydrogénation par transfert menés sur les molécules proches du furfural : le 5-hydroxyméthylfurfural (a) et le 5-méthylfurfural (b).

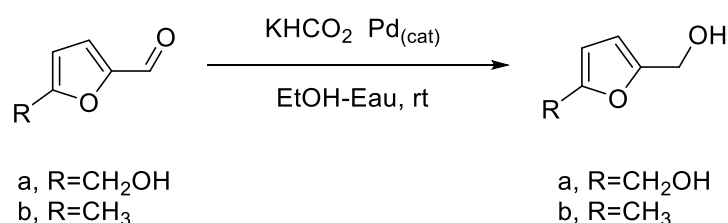


Figure 53 : Réduction du 5-hydroxyméthylfurfural et du 5-méthylfurfural

Tableau 23 : Hydrogénation de composés carbonylés par un catalyseur à base de Pd en présence de formiate de potassium comme donneur d'hydrogène

Entrée	KHCO ₂ (équiv.)	Pd _(cat) / Equiv.		Conversion (%) ^a
1a	3	Pd/C	0.04	0
2a	5	Pd/C	0.04	26
3a	5	Pd(OH) ₂ /C	0.02/ 0.04	27
4b	3	Pd/C	0.04	0
5b	5	Pd/C	0.04	33
6b	5	Pd(OH) ₂ /C	0.02/ 0.04	35

^a Conversion déterminée par RMN ¹H

L'hydrogénation du 5-HMF par le formiate de potassium avec un catalyseur à base de palladium, à température ambiante, permet d'obtenir une conversion de 26-27% selon le catalyseur. Avec 3 équivalents de KHCO_2 et 0.04 de Pd/C (Entrée 1a), seul le 5-HMF est retrouvé après 20h. La réaction a été poursuivie 10h supplémentaires sans qu'un autre produit, autre que le substrat initial, n'ait été retrouvé. La quantité de donneur d'hydrogène est alors augmentée à 5 équivalents (Entrée 2a). Après 20h de réaction, une conversion de 26% est obtenue. Deux produits sont retrouvés : le 5-HMF et le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane. Ce dernier est le produit de la réduction du groupement formyle du 5-HMF. Au vu de la forte réactivité du $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$, un essai avec ce catalyseur a été réalisé (Entrée 3a). La conversion est à peine modifiée et passe à 27% avec les mêmes produits qu'avec Pd/C.

Le 5-méthylfurfural a été réduit dans les mêmes conditions que le 5-HMF. Les conversions sont comprises entre 33 et 35% selon les conditions réactionnelles. Un essai avec 3 équivalents de formiate de potassium est réalisé en présence de Pd/C (Entrée 4b). Après 20h, le suivi de la réaction n'a pas permis de montrer le moindre changement ; de même après 30h. Au vu des résultats obtenus précédemment sur le furfural, et dans une moindre mesure sur le 5-HMF, la quantité de KHCO_2 est passée à 5 équivalents (entrée 5b). La conversion atteint 33% après 20h et n'est pas modifiée après 30h de réaction. Les produits présents sont : le 5-méthylfurfural, ainsi que l'alcool 5-méthyl furfurylique. Ce dernier est le résultat de la réduction de la liaison $\text{C}=\text{O}$ du 5-MF. Des essais avec $\text{Pd}(\text{OH})_2$ n'ont pas permis d'augmenter de manière significative la conversion qui reste autour des 30% (Entrée 6b).

Notre méthode conduit à des conversions peu importantes mais permet d'obtenir qu'un seul produit issu de l'hydrogénation. D'autres techniques employant le transfert d'hydrogène ont été étudiées. Les sources d'hydrogène et/ou le catalyseur diffèrent de notre procédé et permettent souvent d'augmenter la conversion. Cependant, d'autres produits que l'alcool primaire peuvent être retrouvés. Par exemple Wang et son équipe en 2017 ont travaillé sur le 5-HMF en utilisant un catalyseur à base de ruthénium et l'isopropanol comme source d'hydrogène. Après 6h à 190°C , ils ont obtenu une conversion de 100% et un rendement en BHMF de 83%²⁶².

L'hydrogénation du 5-MF a, à notre connaissance, été peu étudiée. Stonkus *et al* en 1990 ont effectué cette réaction en présence de différents catalyseurs (Pd/C , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$,

chromite de cuivre et nickel de Raney). Selon les conditions, l'alcool 5-methylfurfurylique n'est pas le principal produit de l'hydrogénation obtenu. La sélectivité maximale tourne autour des 76% avec une conversion de 15% avec le chromite de cuivre²⁶³. Gmeiner *et al* en 2016 ont, dans un microcapillaire, effectué l'hydrogénation du 5-MF. Le catalyseur à base de ruthénium s'est avéré être le plus efficace mais de nombreux autres produits sont obtenus²⁶⁴.

L'augmentation de la durée de réaction dans le cas de ces deux molécules ne permet pas d'améliorer la conversion. La présence de substituants sur la molécule pourrait expliquer la faible conversion obtenue. Peu de publications existent sur l'influence des substituants lors de l'hydrogénation par transfert. Toutefois, ils semblent que les substituants et en particulier les donneurs d'électrons comme CH₃ ont un effet sur la réduction. Yuskovets et Shimanskaya en 1990 ont réalisé une série de réduction d'aldéhydes en présence d'acide formique et d'un catalyseur homogène à base de ruthénium. Ils ont montré que la présence en position 5 d'un substituant influence la conversion du groupement carbonyle. Ces substituants donneur d'électrons conduisent à l'augmentation de la densité électronique autour du C=O, ce qui ne facilite pas la coordination entre le substrat et le catalyseur. Le taux de réduction est alors diminué²⁶⁵. Lu *et al* en 2013 ont étudié les effets de ces substituants sur l'hydrogénation d'un aldéhyde dans le cas d'une réaction catalysée par le catalyseur de Knölker. Bien que ce système ne soit pas identique à celui étudié lors de cette thèse, il peut donner des pistes sur les raisons d'une faible conversion. Ainsi lors de l'hydrogénation d'un aldéhyde aliphatique saturé, caractérisé par un effet donneur d'électrons, la réaction sera affectée défavorablement par cette capacité à donner des électrons²⁶⁶. Pour finir, dans un système utilisant aussi le formiate de potassium comme source d'hydrogène, Gao *et al* ont montré que le groupement méthyle entraîne une conversion moins importante (78% après 24h). Cela serait dû à l'encombrement stérique et à l'effet donneur d'électrons du méthyle. Les substituants sur les noyaux aromatiques affectent la réactivité à cause des effets inductifs et de résonances qu'ils peuvent impliquer²⁴².

b) Réduction du xylose

Le xylose est un monosaccharide issu de l'hydrolyse de la biomasse. Il s'agit d'un pentose, possédant une fonction aldéhydique²¹³.

Le tableau 24 présente les résultats d'hydrogénation du xylose par transfert d'hydrogène par un catalyseur à base de palladium et de formiate de potassium.

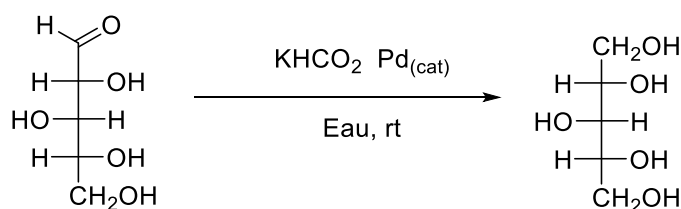


Figure 54 : Hydrogénation du xylose en xylitol

Tableau 24 : Hydrogénation du xylose en xylitol par un catalyseur à base de Pd en présence de formiate de potassium comme donneur d'hydrogène

Entrée	KHCO ₂ (équiv.)	Pd _(cat) / Equiv		Conversion (%) ^a
1	5	Pd/C	0.04	0
2	5	Pd(OH) ₂ /C	0.02	26
3	5	Pd(OH) ₂ /C	0.04	100

^a Conversion déterminée par RMN ¹H

Afin de compléter ces travaux sur quelques aldéhydes issus de la biomasse, l'hydrogénation du xylose est réalisée. Une conversion comprise entre 26 et 100% est obtenue selon les conditions de réaction. La réaction a lieu, cette fois, dans une solution aqueuse à cause de la très faible solubilité du xylose dans les solvants (a)polaires. La présence de 5 équivalents de KHCO₂ et de Pd/C (Entrée 1) ne permet pas de réduire le xylitol. La quantité paraissant suffisante au vu des résultats précédents, le catalyseur a été changé afin d'utiliser le plus réactif : Pd(OH)₂. Le passage de 0.02 équivalents à 0.04 (Entrée 2 et 3 respectivement) a permis de passer de 26 à 100% de conversion après 24h de réaction. L'analyse RMN montre la présence d'un seul produit, le xylitol qui est issu de la réduction de la fonction aldéhyde du sucre. Dans une technique utilisant le Pd/C (1g) comme catalyseur, une conversion et une sélectivité de 100% et 73% ont été obtenues. Cette réaction impliquait une pression en hydrogène de 50 bars, durant 2h à 135°C²⁶⁷.

c) Réduction de l'acide lévulinique

Des essais sur l'acide lévulinique afin d'obtenir la γ -valérolactone sont effectués. Cette molécule est principalement issu de l'hydrolyse des hexoses et de la déshydratation du 5-HMF²⁶⁸. Il s'agit d'un acide gras à chaîne courte possédant une fonction cétone et un acide carboxylique.

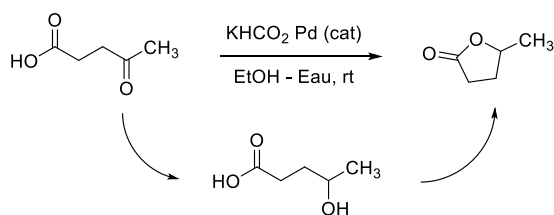


Figure 55 : Hydrogénation de l'acide lévulinique

La réduction de la cétoacide dans les conditions similaires aux aldéhydes n'a pas permis d'aboutir à la γ -valérolactone. Si la quantité de formiate de potassium n'a pas été modifiée durant ces essais, celle du catalyseur a été augmentée (0,02 à 0,04 équiv.). La nature du catalyseur a aussi été changée (Pd et Pd(OH)₂). Néanmoins après 30h de réaction, l'analyse n'a pas montré la présence du produit de la réduction mais une déprotonation du groupement COOH en carboxylate COO⁻ dû à la relative basicité du formiate de potassium. L'absence de conversion pourrait être due à la nature du composé. Les cétones sont souvent plus difficiles à réduire que les aldéhydes. Ces dernières sont plus réactives en raison d'un encombrement stérique moins important autour du carbone du carbonyle et de son caractère électrophile plus important^{250,242}.

De plus, la présence de bicarbonate de potassium semble affecter la conversion de l'acide lévulinique (déprotonation). Dans une hydrogénation par transfert réalisée par Ortiz-Cervantes *et al* en 2015, l'acide formique est utilisé comme donneur d'hydrogène et le palladium comme catalyseur. Le rendement en γ -valérolactone est compris entre 5 et 100% après 1 ou 5h de réaction à 100°C (selon le catalyseur, la quantité, etc)²³⁷. Par ailleurs, la plupart de ces réactions implique des températures autour de 100°C. Cette expérience n'a pas été menée au cours de cette thèse mais pourrait aussi expliquer l'absence de conversion de l'acide lévulinique²³⁷. Ainsi Chia *et al* en 2011 ou Xu *et al* en

2017 ont travaillé respectivement à 150°C et 110°C permettant d'obtenir une conversion de 99% et 85% et une sélectivité de 92 et 95%^{238,269}.

En conclusion, l'hydrogénation par transfert du furfural en utilisant le formiate de potassium, comme donneur d'hydrogène, et le Pd/C, comme catalyseur, permet d'obtenir une conversion de 96% dans des conditions douces et plus respectueuses de l'environnement (réutilisation possible du catalyseur, solvants verts, réaction moins gourmande en énergie). Le choix des conditions réactionnelles, notamment la source et le nombre d'équivalent de formiate et de catalyseur, a un impact important sur le taux de conversion.

Ce procédé a été appliqué à quatre molécules biosourcées carbonylées. L'utilisation du Pd(OH)₂/C permet de réduire le xylose en xylitol. La présence de substituants entraîne une conversion plus faible, voire inexistante quel que soit le catalyseur. Les conditions ne semblent cependant pas adaptées pour une cétone. Des essais impliquant une température plus importante ou le choix d'un autre donneur d'hydrogène (comme l'acide formique) sont des pistes pour tenter de réduire ces composés.

Chapitre II. Mise au point des conditions de furfurylation du bois de hêtre

Le chapitre II présente la modification du bois de hêtre par un procédé d'imprégnation et de polymérisation de l'alcool furfurylique.

La première partie traitera des paramètres physiques, pouvant influencer les conditions expérimentales, concernant l'imprégnation et la polymérisation de l'AF. La deuxième partie sera axée sur les solutions d'imprégnation (composition, taux) et leur influence sur les performances du bois-composite obtenu.

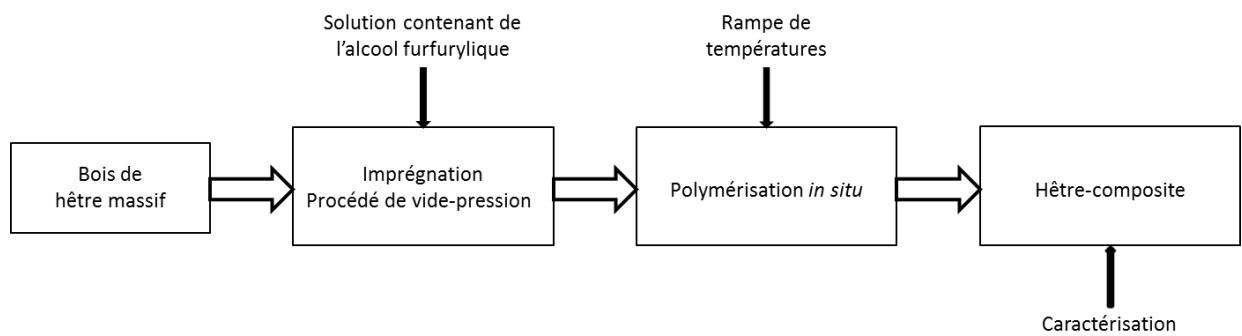


Figure 56 : Schéma général des étapes du procédé de modification du bois de hêtre

II.1. Paramètres physiques

Le traitement utilisé est un procédé connu depuis de nombreuses années et actuellement industrialisé, la furfurylation. Cette méthode consiste en l'imprégnation par vide-pression d'une solution contenant de l'alcool furfurylique et en une polymérisation *in situ*, par cuisson dans le bois. Les conditions d'imprégnation et de polymérisation ont été expérimentées.

II.1.1. Conditions d'imprégnation

Un procédé de vide-pression a été utilisé pour imprégner la solution au cœur du hêtre massif.

Au préalable un essai à l'eau, en absence d'AF, a été réalisé afin d'établir les conditions d'imprégnation, plus précisément la durée et la pression appliquées dans l'autoclave. Une éprouvette (190 x 100 x 20 mm³) est soumise à un vide de 1mbar durant 5 minutes dans l'autoclave prévu à cet effet. L'eau est ensuite introduite. L'enceinte est alors soumise à une surpression de 12bars, durant 5 minutes. A sa sortie, le bois imprégné est découpé en différents morceaux. Un contrôle visuel a permis de vérifier que l'eau avait pénétrée l'ensemble de l'éprouvette.

La viscosité d'une solution pouvant influencer la pénétration, un essai avec 5% d'anhydride maléique, 25% d'alcool furfurylique et 70% d'éthanol a été testé. Une polymérisation a été réalisée à la suite. La figure 57 présente du bois de hêtre coupé sans traitement et le résultat obtenu après imprégnation et polymérisation. La coloration homogène semble indiquer une imprégnation dans la totalité du bois.

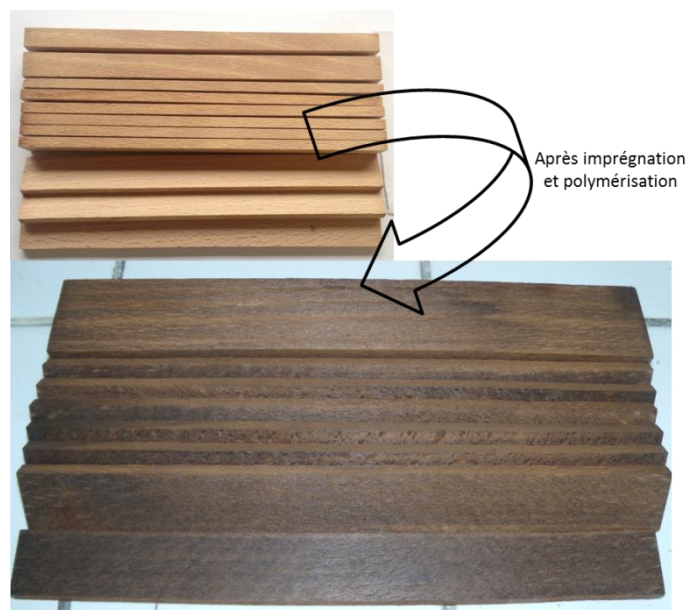


Figure 57 : Bois avant et après traitement de furfurylation

II.1.2. Conditions de polymérisation

Les conditions de polymérisation ont lieu à chaud et sont nécessaires afin de permettre au monomère d'alcool furfurylique de polymériser en poly(alcool)furfurylique (PFA). Cette étape est réalisée au sein de l'autoclave d'imprégnation. Ce dernier permet à l'utilisateur de contrôler trois paramètres : la température (°C), la vitesse (°C/min) et la durée du plateau. Les résultats sont présentés ci-dessous.

II.1.2.1. A partir de solutions éthanoliques d'alcool furfurylique

Dans un premier temps, l'essai d'imprégnation et de polymérisation a été réalisé dans l'éthanol. La solution imprégnée contenait 25% d'alcool furfurylique, 5% d'anhydride maléique et 70% de solvant. Le choix de tester l'anhydride maléique comme catalyseur est lié à la littérature où ce dernier est régulièrement retrouvé^{114,270}.

Suite à l'étape d'imprégnation, les éprouvettes de bois sont ressuyées durant 24h, à température ambiante, afin d'éliminer l'excès de solution en surface. Cette technique est notamment appliquée par Lande *et al* en 2004 qui utilise un four de séchage sous vide durant 4h¹⁰⁰.

Les échantillons sont ensuite confinés dans du papier d'aluminium, afin de limiter l'évaporation de la solution, au moment de la polymérisation. Ce procédé a été appliqué par Lande en 2004¹⁰⁰, ainsi que par Jérémie Damay durant sa thèse en 2014. Ce dernier a montré que le confinement permet d'obtenir un meilleur gain de masse par rapport à des éprouvettes non confinées²⁷¹. En effet une quantité importante de monomères peut être perdue, durant l'étape de durcissement du polymère, à cause de son évaporation¹¹⁴.

Les éprouvettes sont ensuite soumises à une rampe de températures : tout d'abord une montée jusqu'à 70°C (vitesse de 0,5°C/min) qui est maintenue durant 4h, puis à 120°C (0,5°C/min) durant 18h. La sortie des éprouvettes est réalisée après la diminution progressive de la température jusqu'à 40°C. Les échantillons sont pesés puis directement placés dans une étuve à 103°C. Cette dernière étape permet de vérifier que la rampe est adaptée en contrôlant la stabilité de la masse. Le WPG initial était de 15,8%. Le passage en étuve n'a pas entraîné de modification de ce gain de masse. Les températures, ainsi que les durées, appliquées lors de la polymérisation, sont des facteurs clés pour augmenter le degré de polymérisation de l'AF¹¹¹ et obtenir un bois dont les propriétés sont améliorées. Les températures sont notamment liées au choix du catalyseur. Li *et al* en 2016 ont montré que selon le catalyseur (et l'acidité apporté à une même concentration), des températures trop importantes (au-delà de 120°C) peuvent entraîner une dégradation des parois cellulaires. Des températures comprises entre 100°C et 120°C permettent de conserver l'intégrité des parois, tout en assurant une polymérisation correcte au sein du bois²⁷².

Le bois présente, à la sortie de la polymérisation, une coloration brune foncée homogène, sans apparition de fissure. Ce dernier point est très important car les fissures fragilisent le bois et le rendent inapte à certains usages, en plus d'un aspect esthétique peu attrayant. Les montées en température testées donnent un résultat satisfaisant.

Caractérisation de la modification chimique par RMN du solide ¹³C

Des éprouvettes de hêtre témoin et traité, ainsi qu'une résine ont été broyées puis analysées par RMN du solide (CP-MAS ¹³C). La figure ci-dessous montre l'attribution des carbones du poly(alcool)furfurylique.

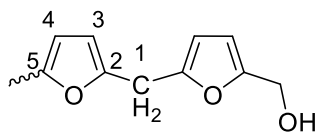


Figure 58 : Attribution des carbones sur le PAF

La figure 59 présente les spectres RMN obtenus : En vert, le hêtre traité avec l'alcool furfurylique (25%AF et 5% AM) ; en rouge, la résine et en bleu, le hêtre non traité.

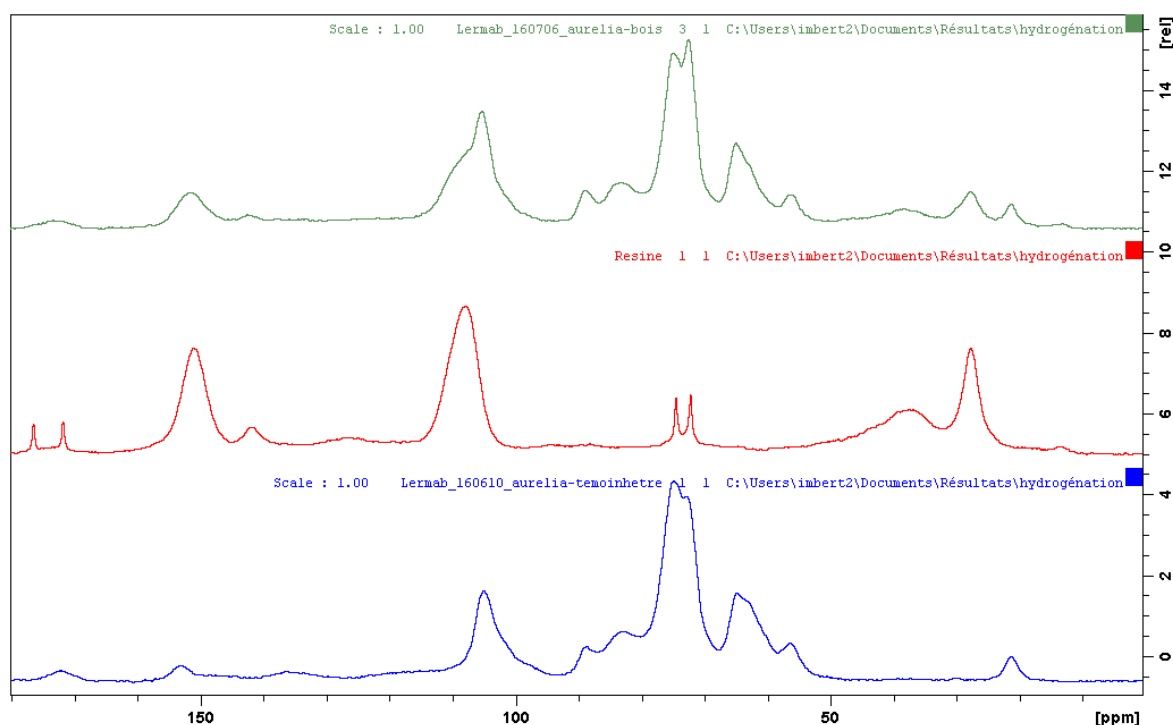


Figure 59 : Spectre CPMAS 13C RMN du hêtre traité (vert), de la résine (rouge) et du témoin (bleu)

L'analyse RMN permet de mettre en évidence la polymérisation de l'alcool furfurylique dans le bois, grâce à la présence de signaux caractéristiques issus de la polymérisation de l'AF^{111,273–275}. Ceux du bois sont issus de la littérature^{276–279}.

- Les signaux à 151,4ppm et 141,7ppm qui seraient attribués aux carbones C₂/C₅ de la chaîne.
- Le signal (épaulement) à 107,9ppm pourrait correspondre aux carbones C₃/C₄ des noyaux furanes dans la chaîne polymérique. Il est néanmoins difficile de le confirmer car dans cette région se situe aussi le signal du C₁ de la cellulose (amorphe et cristalline).

- A 27,9ppm se situe le signal qui correspondrait au pont $-CH_2$ entre les anneaux furanes.
- Le signal du groupe $-CH_2$, du groupe CH_2-OH , à 56.1ppm.
- Le signal à 21,5 du $-CH_3$ du $-OCOCH_3$ des hémicelluloses
- Le signal à 56,4 ppm du $-OCH_3$ de la lignine
- Les signaux situés entre 60ppm et 90ppm correspondent aux carbones de la cellulose (amorphe et cristalline).
- Le signal à 105 ppm au C_1 des hémicelluloses

La caractérisation du spectre RMN du bois traité montre non seulement la présence de l'alcool furfurylique dans le bois mais aussi sa polymérisation. Pour autant il est difficile de déterminer si oui ou non le poly(alcool)furfurylique est lié chimiquement au bois.

II.1.2.2. A partir de solutions aqueuses d'alcool furfurylique

L'imprégnation en solution aqueuse a lieu dans des conditions similaires à celle pratiquée dans le cas de l'éthanol, avec 25% d'AF et 5% de catalyseur. Toutefois le choix du catalyseur s'est porté sur l'acide citrique, afin d'être dans des conditions semblables à la littérature, quand l'eau est utilisée comme solvant^{280,281}.

La rampe de polymérisation de l'éthanol a été appliquée au traitement réalisé dans l'eau. Pour rappel le bois est laissé à température ambiante durant 24h. La solution est polymérisée grâce à la rampe suivante : une première montée en température jusque 70°C durant 4h avec une vitesse de 0,5°C/min, puis 120°C durant 18h (Figure 60).

A la sortie des éprouvettes, le bois est pesé afin de déterminer son WPG à la fin de la polymérisation. Le gain de masse obtenu est de 72,6%. L'échantillon est ensuite placé dans une étuve à 103°C pour constater, ou non, un changement de masse. Contrairement à l'essai dans l'éthanol, un passage supplémentaire dans une enceinte chauffée à 103°C, s'est avéré nécessaire. La masse n'a cessé de diminuer, jusqu'à sa stabilisation. Le WPG final est alors de 24,2%, il est 3 fois moins élevé à la sortie de l'étuve. La rampe de températures pour l'éthanol ne semble manifestement pas adaptée.

Par ailleurs à la sortie de la polymérisation, les éprouvettes de bois étaient fissurées (illustration Figure 61). La formation de fissures peut être due à un bois traité encore trop

humide, un temps de ressuyage trop court ou encore une montée en température trop rapide, pouvant entraîner des déformations à cause des contraintes s'exerçant dans le bois.

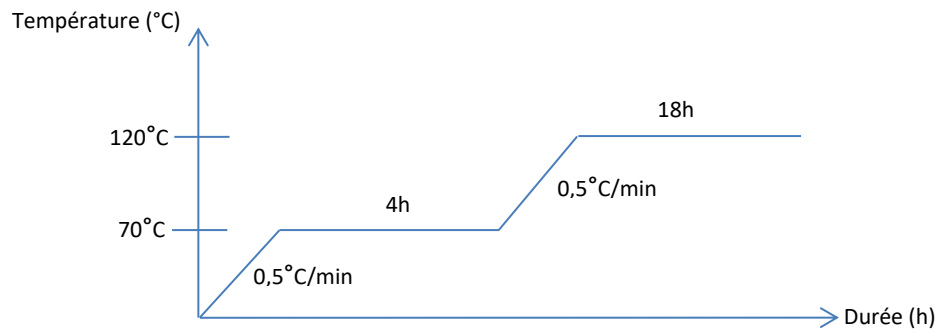


Figure 60 : Première rampe de températures dans une solution aqueuse

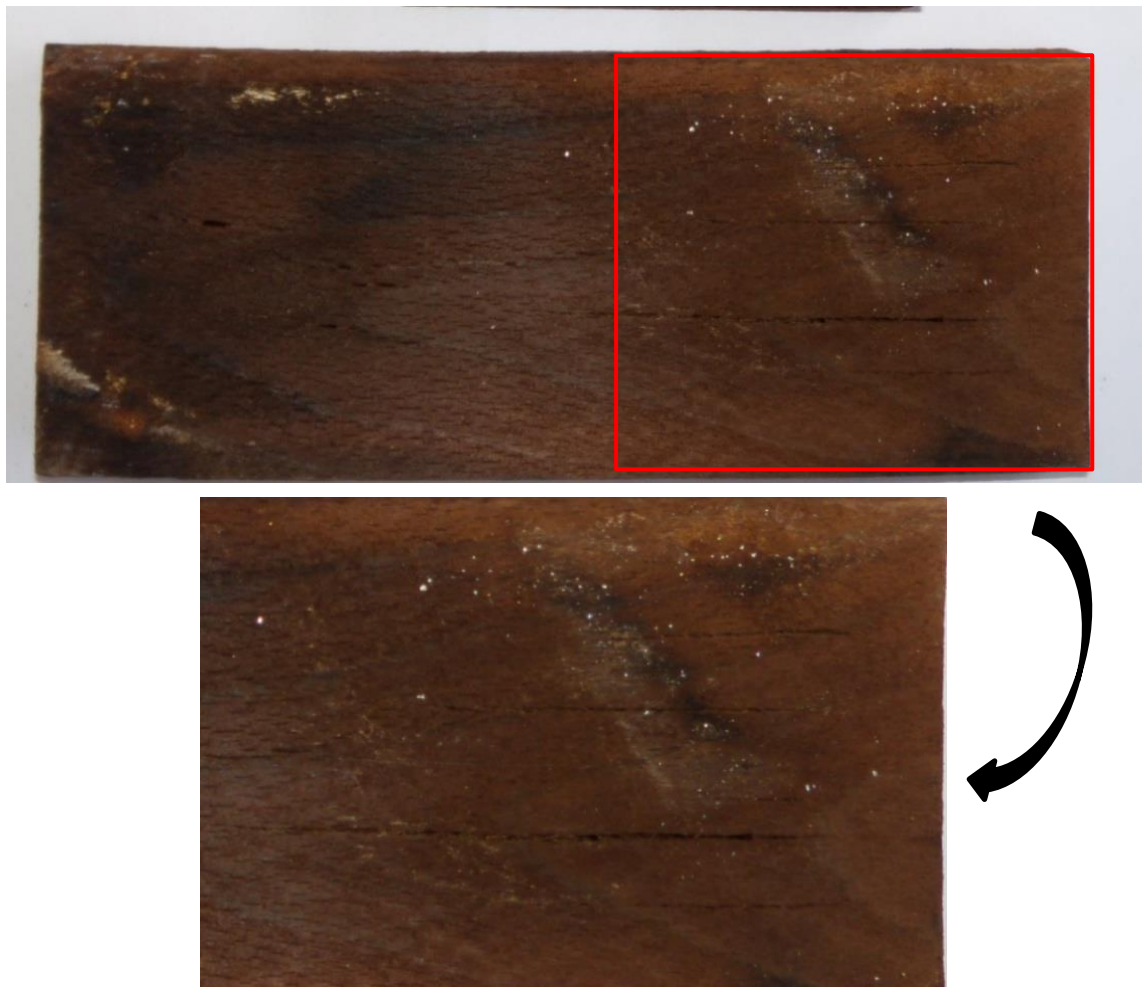


Figure 61 : a) Photographie de l'éprouvette traitée à l'eau à la sortie de la polymérisation. b) Zoom sur les fissures du bois traité

Augmentation de la sévérité du chauffage

Afin de résoudre ces problèmes, un deuxième essai a été réalisé dans les mêmes conditions mais avec une température finale de 130°C, durant 30h. Le WPG de cet essai est plus bas que celui réalisé avec la rampe précédente (WPG = 50,8%). Cependant, un passage dans l'étuve à 103°C a entraîné un abaissement du gain de masse (WPG = 23,5) jusqu'à sa stabilisation après 2 jours. Le WPG est en moyenne 2 fois moins important après la sortie de l'étuve. Le bois apparaît encore fissuré, après la polymérisation.

Changement de la rampe de températures

Le test suivant a été réalisé en présence d'eau uniquement. Le bois est ensuite soumis à un palier de polymérisation intermédiaire. La rampe appliquée est la suivante : une montée à 70°C (0,5°C/min) durant 4h, un palier médian de 100°C (0,5°C/min) durant 5h puis une dernière montée à 130°C durant 10h (Figure 62).

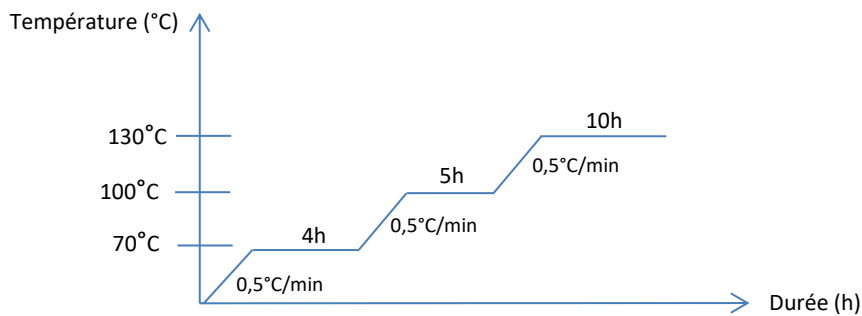


Figure 62 : Deuxième rampe de températures dans l'eau

Le gain de masse, à la sortie de l'autoclave, est de 6,3%. Avec ces températures et durées, un WPG proche de 0 était attendu. Il est atteint quand le bois est placé dans une étuve à 103°C. Le bois présente encore de multiples fissures. Le ressuyage de 24h semble insuffisant, pour éliminer l'excès d'eau en surface et au début des extrémités, le bois étant encore très humide. Les températures semblent aussi en cause dans la formation de ces fissures. Le premier palier à 70°C est peut-être trop haut et trop court pour éliminer progressivement l'eau sans forcer le retrait. Tandis que les températures de 100°C et 130°C sont trop importantes en raison de la forte humidité encore présente dans le bois.

Un temps de ressuyage de 48h est finalement appliqué au bois, afin de permettre d'enlever au maximum l'excès d'eau. L'éprouvette est finalement soumise à des températures plus basses, pendant un temps plus long : 40°C durant 10h et 120°C pendant 18h (Figure 63).

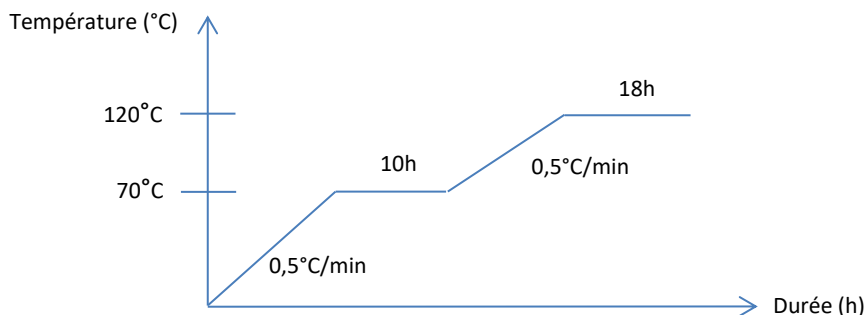


Figure 63 : Rampe de températures finale dans l'eau

Un WPG de 1,3% est obtenu, il s'agit du plus faible obtenu durant ces essais. Il s'agit certainement d'un reste d'eau issu de l'imprégnation. Concernant les fissures, l'éprouvette apparaît nette. Un essai d'imprégnation avec l'alcool furfurylique est alors réalisé. Le gain de masse obtenu à la sortie de la polymérisation est de 22,7%. Le passage à l'étuve à 103°C abaisse le WPG à 21,6%. La sortie de l'éprouvette est d'un aspect brun marqué, sans fissures.

Cette rampe de polymérisation et la durée de ressuyage ont été validées pour les imprégnations dans l'eau.

II.2. Influence des formulations de traitement sur les performances du bois-composite

Après avoir déterminé les conditions d'imprégnation, de séchage et de polymérisation, différentes solutions de traitement ont été testées. Le catalyseur et sa concentration, ainsi que le pourcentage de monomère furanique dans deux types de solvants (l'eau et l'éthanol) ont été étudiées.

II.2.1. Influence du catalyseur

Deux séries d'essais ont été réalisées afin d'analyser l'influence de la concentration et de la nature du catalyseur sur les performances du bois composite obtenu.

II.2.1.1. Influence de la concentration en anhydride maléique

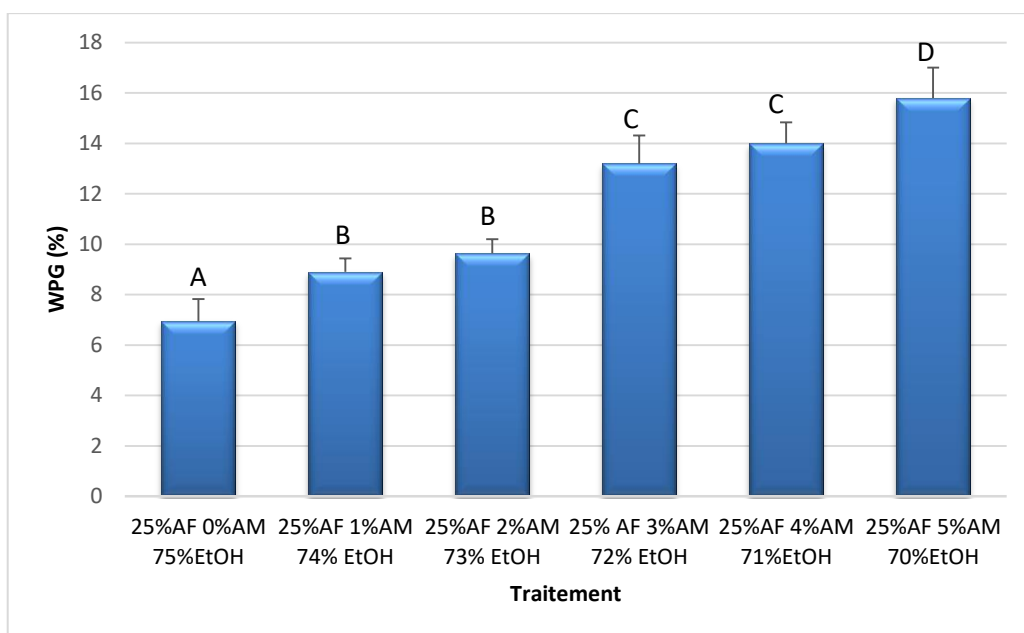
La première campagne d'imprégnation a porté sur l'influence de la concentration en catalyseur sur les performances du bois-composite obtenu. Ces essais ont été menés dans l'éthanol, l'alcool furfurylique et l'anhydride maléique, catalyseur classiquement utilisé. Le tableau 25 présente les solutions d'imprégnation employées.

Tableau 25 : Première campagne, les solutions d'imprégnation

Concentration AM (% ^m /m)	Concentration en AF (% ^m /m)	Concentration en EtOH (% ^m /m)
0	25	75
1	25	74
2	25	73
3	25	72
4	25	71
5	25	70

a) Gain de masse

Afin d'améliorer les propriétés du bois il est nécessaire de déterminer dans un premier temps si la pénétration de l'AF dans le bois est effective. Le paramètre qui permet de quantifier le produit retenu dans le bois est le gain de masse (WPG). Le WPG des éprouvettes suite aux différents traitements a été déterminé après imprégnation et polymérisation. Le graphe 10 présente les résultats obtenus.



Graphe 10 : Gain de masse après polymérisation

Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Le gain de masse varie effectivement selon le type de traitement. L'analyse statistique réalisée confirme ce résultat, les traitements sont significativement différents entre eux (p -value $2e-16$). Les WPG obtenus sont compris entre 6,9% et 15,8%. En l'absence d'anhydride maléique un gain de masse de 6,9% est obtenu, dû à la présence d'alcool furfurylique dans le bois. Pour autant il est difficile d'affirmer qu'une réaction de polymérisation a eu lieu ou non, cette étape nécessitant la présence d'un catalyseur afin d'être initiée. Un taux d'AM de 1 ou 2% permet une amélioration du WPG, sans pourtant être significativement différent l'un de l'autre. Un résultat similaire est obtenu avec 3 et 4% de catalyseur. Le gain de masse le plus élevé est acquis avec 5% d'AM. Il pourrait s'agir d'une augmentation de la masse due à une meilleure polymérisation des monomères d'AF ou simplement à cause de l'ajout plus important de catalyseur. L'augmentation du taux d'anhydride maléique dans la solution permet une augmentation constante du gain de masse. Un pH faible influence le taux de polymérisation initial et joue sur le degré de polymérisation¹¹². La relation entre teneur en catalyseur et polymérisation de l'AF a été approfondie par Herold *et al* en 2013. Ils mettent en avant le rôle de l'AM et de l'éthanol sur le degré et la vitesse de polymérisation du monomère, ainsi que sur la rétention de l'AF. Une concentration en catalyseur faible entraîne un faible degré de polymérisation, et un gain de masse peu important¹¹⁴.

L'imprégnation puis la polymérisation d'alcool furfurylique dans le bois entraîne un changement de couleur du hêtre. La couleur apparaît homogène tout le long de l'échantillon et varie en fonction du traitement. La photographie ci-dessous présente du hêtre non traité de couleur clair à un bois apparaissant de plus en plus foncé avec la concentration en catalyseur qui augmente (Figure 64). Ce phénomène est semble-il lié au degré de conjugaison du PAF ^{107,282}.



Le bois non traité apparaît en haut de cette photographie.

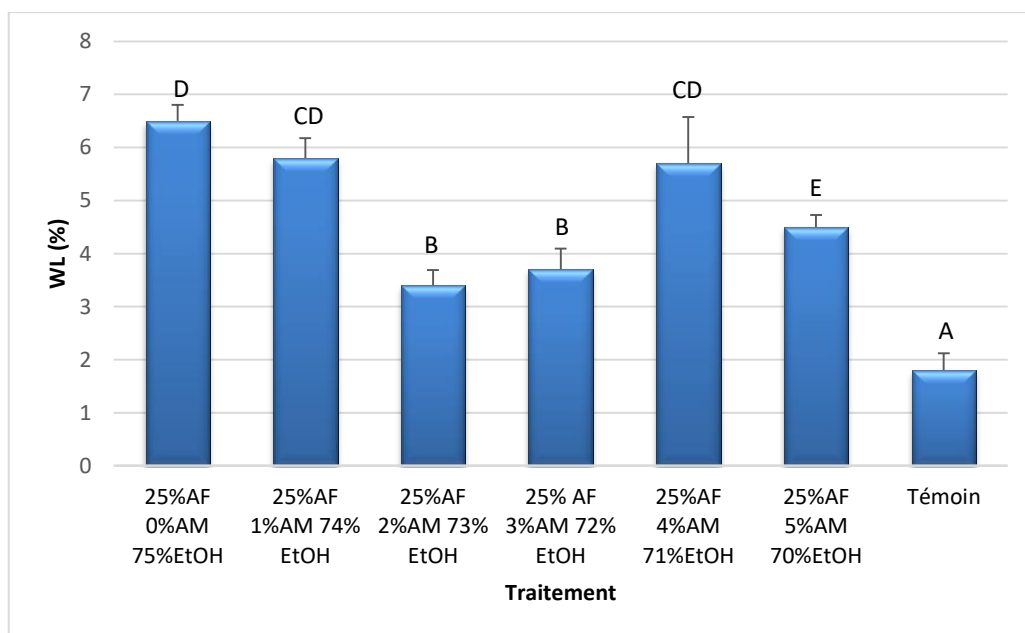
Puis en descendant : bois traité sans catalyseur à bois traité avec 5% d'anhydride maléique (AM).

Plus la quantité de catalyseur est élevée, plus le bois devient foncé.

Figure 64 : Photographie des échantillons après imprégnation et polymérisation

b) Lessivage

La perte de masse après lixiviation est calculée par rapport à la masse des éprouvettes après imprégnation et polymérisation¹¹. Une série de 12 éprouvettes, de dimension 20 x 15 x 5 mm³, est soumise à ce lessivage. Il permet d'évaluer la fixation du polymère dans le bois. Les résultats sont présentés dans le graphe 11, ci-dessous.



Graphe 11: Perte de masse (%) après lessivage des éprouvettes traitées
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

La perte de masse des éprouvettes témoins, soumise au même cycle de lessivage que les éprouvettes traitées, est de 1,8%. Il s'agit certainement de la perte d'extractibles solubles.

Les éprouvettes furfurylées subissent toutes une perte de masse. Les pertes de masse (WL) sont comprises entre 3,4 et 6,5% selon le traitement. L'analyse statistique réalisée montre que les pertes de masse diffèrent significativement selon le traitement appliqué (p-value 2e-11). Les bois traités sans ou avec peu de catalyseur (1% d'anhydride maléique), ayant un WPG de 6,9% et 8,9% respectivement, ont des pertes de masse élevées de 6,5 et 5,8%. Une quantité faible d'anhydride maléique n'est pas suffisante pour permettre une bonne polymérisation, les monomères restant sont alors lessivés.

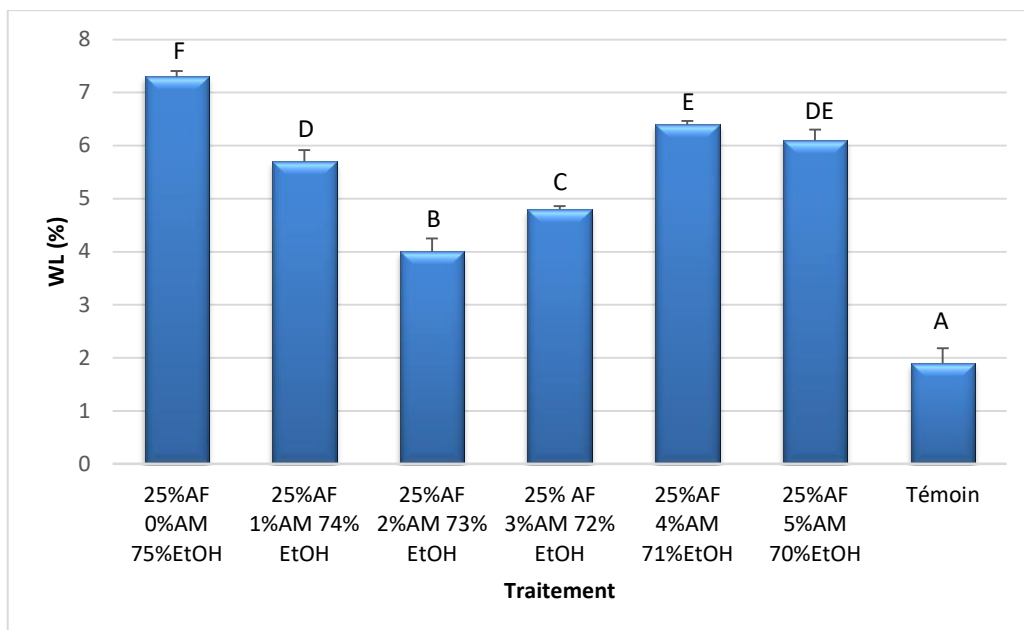
¹¹ WL (%) = ((masse après polymérisation – masse après lessivage) / masse après polymérisation) x 100. La mesure est réalisée sur des éprouvettes anhydres

Concernant les traitements ayant gagné le plus en masse (4 ou 5% de catalyseur), le lessivage entraîne une quantité importante de produit (WL de 5,7 et 4,5%). Il est intéressant de remarquer l'écart-type élevé pour la solution avec 4% d'AM, cela suggère une différence importante entre les éprouvettes. Une imprégnation non homogène pourrait expliquer ce résultat. Les pertes de masse de nos essais restent plus importantes que celles retrouvées par Lande *et al* en 2004 sur du pin ¹¹³. D'après ses résultats, les WL diminuent avec le WPG qui augmente. Cependant dans une étude menée par Dong *et al* en 2016, sur la modification de quatre essences de bois à croissance rapide (peuplier, pin de Masson, sapin de Chine et l'eucalyptus), il n'existe pas de relation entre WPG/WL. Bien qu'imprégnés avec les mêmes quantités d'AF, les WPG varient d'une essence à l'autre, de même que les taux de lessivage. A titre d'exemple, une modification avec une 70% d'AF entraîne des taux de lessivage compris entre 2,6 et 7,6% selon le bois traité ²⁸³

Dans notre cas il pourrait s'agir d'une imprégnation non homogène ou bien le choix du catalyseur pourrait ne pas être adapté et ne permettrait pas d'assurer une bonne polymérisation au sein du bois. Ces pertes de masse importantes, au regard des gains de masse, indiquent une polymérisation limitée.

Une autre méthode pour évaluer la fixation du polymère dans le bois a été testée. Il s'agit d'un lessivage accéléré par Soxhlet dans l'eau, durant 6h.

Le graphe 12 présente les résultats obtenus.



Graph 12: Perte de masse après Soxhlet

Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Les résultats par Soxhlet corroborent ceux obtenus par la méthode de lessivage normée. L'analyse statistique réalisée confirme que selon le traitement appliqué au bois, la perte de masse est différente (p -value $1.36e-13$). Celles-ci sont comprises entre 4 et 7,3%. Les plus fortes baisses sont observées avec les mêmes traitements avec 1%, 4% et 5% de catalyseur ou sans AM.

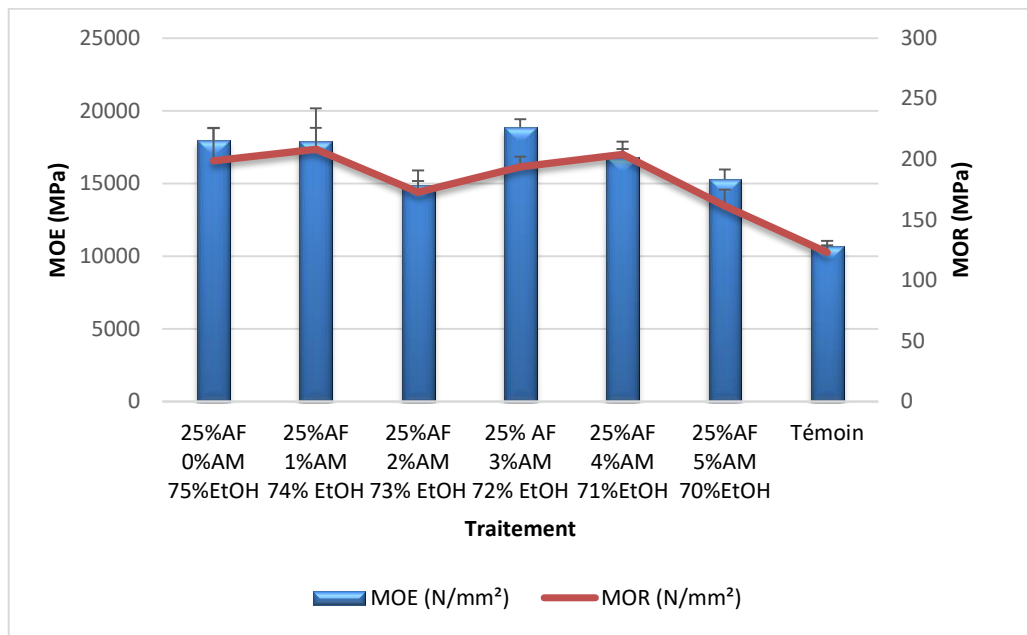
Ces résultats sont plus élevés que les précédents. Les monomères d'alcool furfurylique non polymérisés sont lessivés plus facilement par l'eau à chaud.

Ces essais semblent montrer que l'anhydride maléique ne permet pas une bonne polymérisation de l'alcool furfurylique en PFA

c) Performances mécaniques

Module d'élasticité et module de rupture

Les mesures ont été déterminées après réalisation du test de flexion trois points sur six éprouvettes de hêtre (dimension : $190 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$). Les résultats sur l'impact du taux de catalyseur sur le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR), sont présentés dans le graphe 13. Le test a notamment été effectué sur des éprouvettes témoins, afin de servir comme point de comparaison.



Graph 13: Effet de la quantité de catalyseur sur le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR)

L'imprégnation et le durcissement d'alcool furfurylique dans le bois entraîne un changement dans le module d'élasticité (MOE). Tous les traitements donnent aux échantillons traités un MOE plus important que celui obtenu pour les témoins ; il varie approximativement de 15000 MPa à 18800 MPa pour les traités contre 11000 MPa pour le contrôle. Ceci correspond à une augmentation du MOE comprise entre 39% et 70% (par rapport au témoin). Le meilleur traitement est celui contenant 3% d'AM, qui permet une amélioration de 70% par rapport aux échantillons non traités. Le matériau suite à l'imprégnation de la solution est rendu plus rigide à cause de la formation du poly(alcool) furfurylique et de la réticulation possible de ce polymère avec la paroi cellulaire du bois.^{284,285}

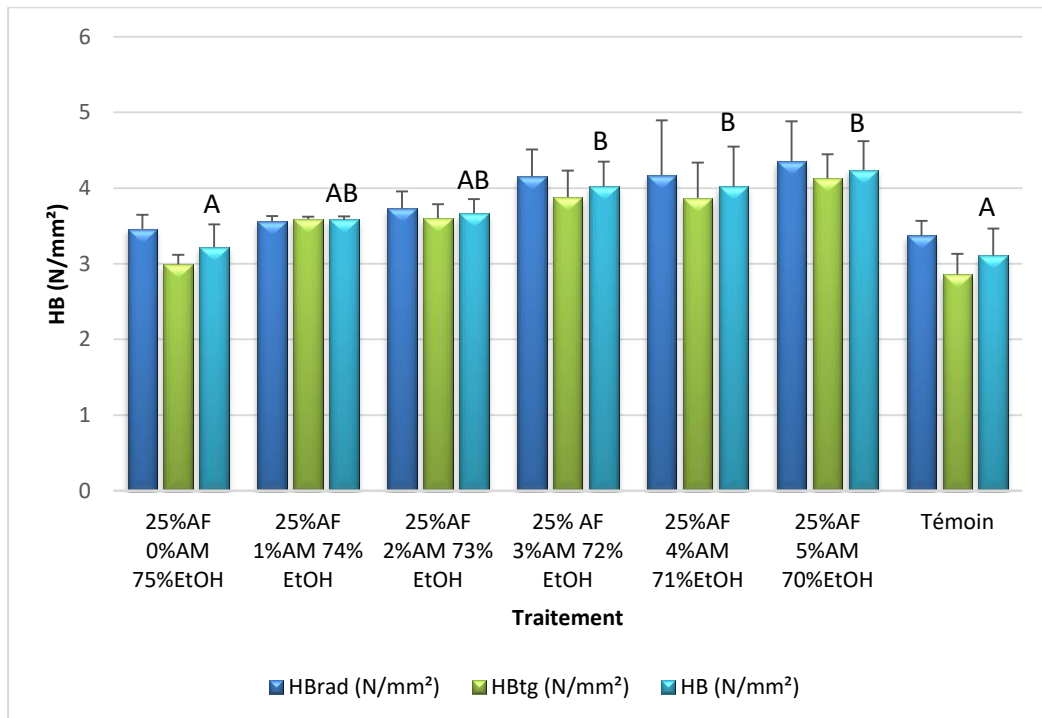
Des tendances similaires sont obtenues avec le module de rupture (MOR). Le traitement du bois, par de l'alcool furfurylique, augmente le MOR par rapport au témoin, les éprouvettes apparaissent donc moins fragiles. Ce module passe de 161,4 MPa à 203,9 MPa en fonction du traitement, par rapport à un MOR de 123 MPa pour les éprouvettes non traitées. Il s'agit d'une augmentation comprise entre 31% et 69%.

Les effets de la furfurylation sur les performances mécaniques sont aussi constatés par Szymona et al en 2014 sur des échantillons de palmier. Par exemple le MOR passe

6,4MPa pour du palmier non modifié à 22,3MPa pour des éprouvettes traitées avec 90% d'AF ; le MOE, dans les mêmes conditions, passe de 4451MPa à 32852MPa²⁸⁶.

Dureté Brinell

Les essais de dureté de Brinell permettent de donner des informations supplémentaires sur les performances mécaniques du matériau. Il s'agit de la résistance face à la pénétration d'un corps dur. Les essais sont réalisés sur la face radiale et tangentielle du bois traité et témoin. Ces résultats sont présentés, ainsi que la dureté moyenne dans le graphe 14.



Graphe 14: Dureté de Brinell (HB) en fonction du traitement

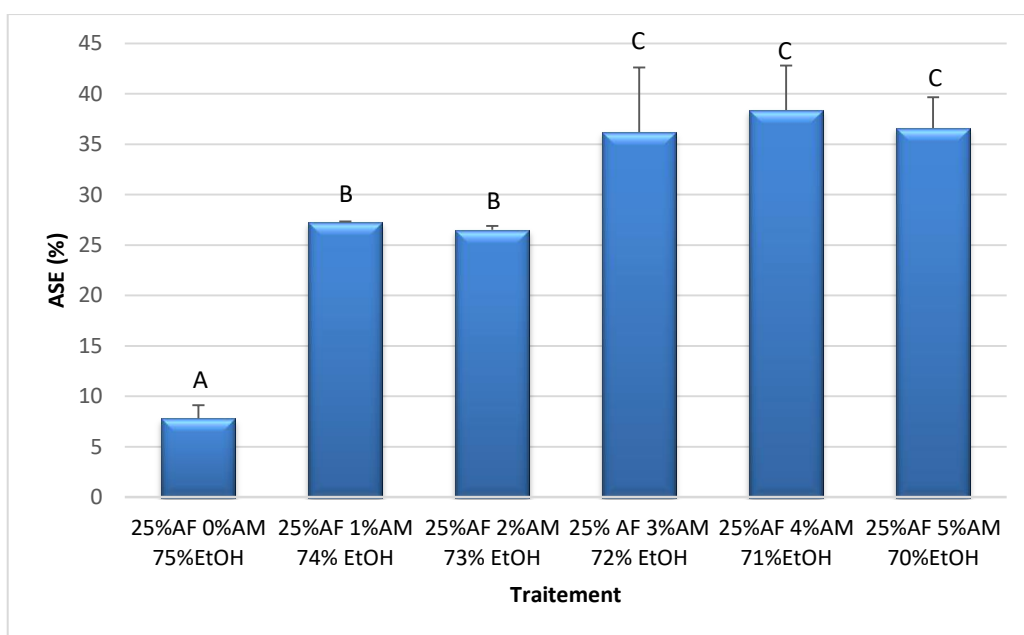
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Le hêtre non traité a une dureté moyenne de 3,1 N/mm². Il s'agit d'une valeur correspondant à un bois mi-dur à dur. Les résultats obtenus après traitement varient de 3,2 N/mm² à 4,2 N/mm². L'analyse statistique montre que le taux de catalyseur influence la dureté (p-value 0.000556). Le résultat obtenu sans catalyseur est similaire aux éprouvettes témoins. La présence seule de l'alcool furfurylique ne permet vraisemblablement pas d'augmenter la dureté du bois. Par contre les traitements avec 4

et 5% se distinguent significativement du témoin, avec une augmentation de la dureté de 32% en moyenne. Une augmentation de la concentration en catalyseur permet d'obtenir un WPG plus important, or le niveau de modification semble impacter la dureté du matériau. Dans son étude sur la furfurylation du pin sylvestre, Lande *et al* montrent que l'accroissement du WPG permet d'améliorer la dureté¹⁰⁰. Devi et Maji ont obtenu une tendance similaire après traitement de *Salmaalina malabarica* avec un copolymère de styrène-acrylonitrile et du méthacrylate de glycidyle. L'amélioration de la dureté serait due à une réduction du volume de vide dans le matériau²⁸⁷.

d) Stabilité dimensionnelle

L'efficacité antigonflement (ASE) a été mesurée sur cinq éprouvettes traitées et non lessivées. L'influence du taux de catalyseur sur l'ASE est présentée dans le graphe 15, ci-dessous.



Graph 15: Efficacité antigonflement (ASE) après traitement avec une solution à 25% d'alcool furfurylique
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

L'imprégnation et la polymérisation d'une solution d'alcool furfurylique à 25% dans le bois permet d'améliorer la stabilité dimensionnelle du matériau. L'augmentation croissante de la concentration en catalyseur dans la solution donne des ASE

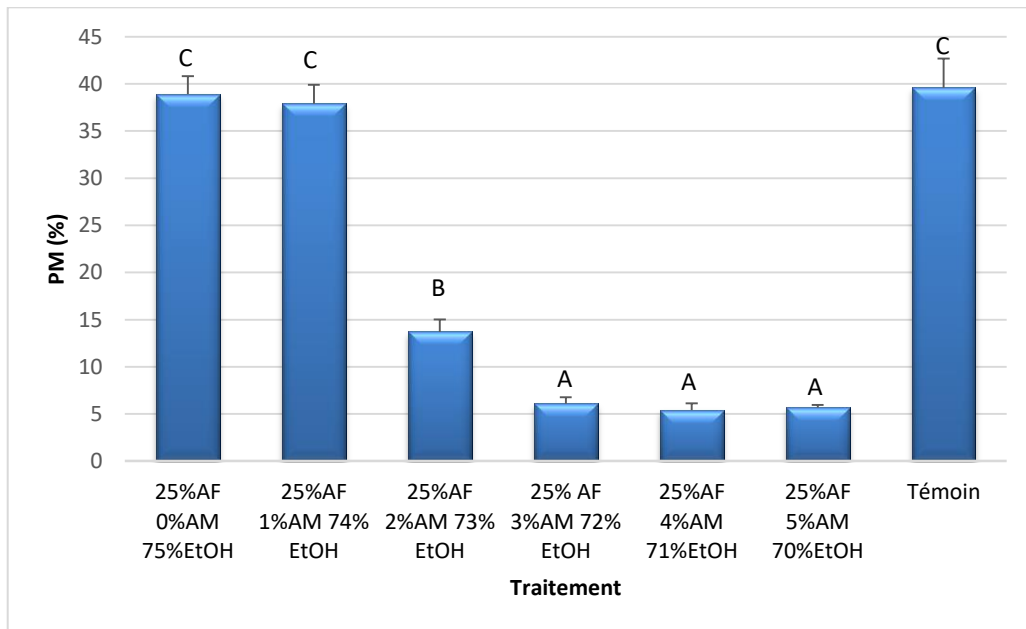
significativement différentes entre elles (p-value 0.000895). Plus le taux de catalyseur augmente, plus l'ASE est grande. L'efficacité antigonflement passe de 7,8% (traitement en absence d'AM) à 38,4% (4% d'AM). Pour les traitements avec 3 à 5% d'anhydride maléique, les ASE obtenues sont plus importantes. Les solutions à 1 ou 2 % de catalyseur donnent des valeurs intermédiaires comprises entre 26% et 27%. Le traitement sans catalyseur permet, dans une moindre mesure, d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois (7,8%) mais son effet reste limité par rapport aux autres traitements. Ce résultat peut s'expliquer par la présence des monomères qui n'ont pas pu être polymérisés, faute de catalyseur permettant d'initier la réaction. L'amélioration de la stabilité dimensionnelle du hêtre semble nécessiter une quantité importante en catalyseur, avec un minimum de 3%.

e) Tests de durabilité

La résistance du bois furfurylé, face à l'attaque fongique, a été évaluée avec une souche de champignon lignivore, *Coriolus versicolor*. Les résultats de la perte de masse, après 16 semaines, sur des 12 éprouvettes non lessivées et 12 lessivées sont présentés ci-dessous dans les graphes 16 et 17.

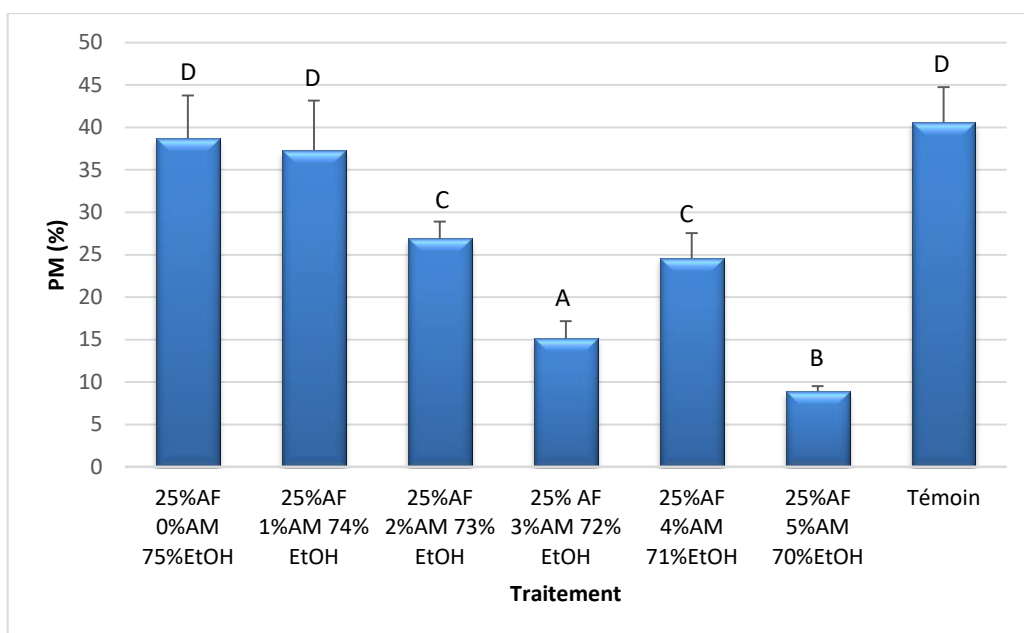
L'attaque du bois non traité par la souche de champignon entraîne une perte de masse élevée, de l'ordre de 40%. Le traitement par l'alcool furfurylique cause des pertes de masse plus ou moins importantes selon le taux de catalyseur. Le test de Tukey réalisé permet de distinguer trois lots : les traitements causant une perte de masse (PM) importante, le traitement « pallier » et pour finir les solutions permettant d'obtenir les pertes de masse les plus faibles (p-value 2e-16). Ces résultats sont en relation avec les gains de masse obtenus. Les traitements avec une quantité de catalyseur faible (1%) ou inexistante présentent des PM de 38% en moyenne. Ce résultat est similaire à celui obtenu chez les éprouvettes témoins. Ce traitement apparaît donc comme non efficace. Une solution contenant 2% de catalyseur est un pallier entre ces traitements, il permet d'obtenir un minimum de protection, avec une perte de masse de 14%. Toutefois bien que cette valeur soit inférieure au résultat précédent, elle ne correspondrait qu'à un bois naturel moyennement durable ¹⁸⁷. En outre même si la stabilité dimensionnelle est

améliorée avec ce traitement, cela n'est guère suffisant pour envisager une possible utilisation en extérieur. Les solutions contenant 3 à 5% d'anhydride maléique donnent des pertes de masse bien plus faibles : 6%, 5,4% et 5,7% respectivement. De tels traitements pourraient permettre d'atteindre une classe de durabilité 2, bois durable. Néanmoins il est nécessaire de réaliser d'autres tests afin de confirmer ces résultats. Sur des éprouvettes non lessivées, les solutions contenant une quantité de catalyseur comprise entre 3 et 5% semblent assurer une protection au bois. Les résultats sur les échantillons lessivés devraient permettre de déterminer le meilleur taux de catalyseur à employer par la suite.



Graph 16: Perte de masse moyenne après l'attaque fongique pour chaque traitement
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Le graphe 17 présente les résultats de l'attaque fongique, après traitement et lessivage des éprouvettes traitées. Les échantillons témoins ont eux aussi été lessivés afin d'assurer la cohérence des résultats.



Graph 17: Perte de masse moyenne après lessivage et attaque fongique en fonction du traitement
 Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

La perte de masse après lessivage et attaque fongique sur des éprouvettes non traitées est de 41,6%. La dégradation du bois est importante et montre une fois encore l'absence de durabilité quand il n'est pas traité. La furfurylation du bois, avec les différentes solutions d'alcool furfurylique/anhydride maléique, présente des résultats contrastés et des pertes de masse plus importantes que précédemment (quand non lessivés). Le résultat de l'analyse statistique montre un effet significatif du traitement appliqué aux éprouvettes de bois sur les pertes de masse (p-value de $3.3e-07$). Les solutions sans ou avec 1% de catalyseur ne sont pas significativement différentes des éprouvettes non traitées. Avec respectivement 38,7% et 37,3% de PM, ces traitements ne sont pas efficaces pour assurer une protection du bois face à ce champignon lignivore. Sur des éprouvettes lessivées le traitement à 2% d'AM est encore une fois un palier. Il permet de limiter la perte de masse par rapport aux traitements avec 1% d'AM ou sans catalyseur, sans pour autant être très efficace (PM de 27%). La solution contenant 4% de catalyseur permet aussi de limiter cette dégradation, toutefois la PM reste élevée (PM de 24,6%). Le traitement avec 2% présentait un WPG peu important qui s'est encore affaibli après le lessivage. Le résultat obtenu, c'est-à-dire une PM plus élevée, suite à l'essai de durabilité est donc cohérent. La solution avec 4% d'AM donnait un gain en masse plus important (14%) mais lors du lessivage une part importante de produit a été entraînée. La quantité

supposée de polymère restant dans le bois semble trop faible pour empêcher le développement de *Coriolus versicolor*. Le traitement avec 3% de catalyseur présente une perte de masse de 15,1%. Les échantillons traités avec la solution contenant le taux de catalyseur le plus important (5%) se montrent les plus résistants à l'attaque (PM de 8,9%). Ces éprouvettes seraient placées en classe 2 (durable). La perte de masse est néanmoins bien plus importante que celle obtenue sur les éprouvettes non lessivées. Cette différence provient d'une polymérisation relativement faible au sein du bois, qui a eu pour conséquence d'entraîner les composés non polymérisés lors du lessivage.

Le traitement avec 5% de catalyseur semble être la solution permettant de résister au mieux à la dégradation causée par *C.versicolor*. S'il apparaît que le traitement par furfurylation améliore la résistance, les mécanismes mis en place ne sont pas encore clairement définis. Trois hypothèses sont toujours en étude. La première est liée à la réduction de la teneur en l'humidité dans le bois. La pourriture aurait alors du mal à se développer, réduisant ou empêchant la dégradation du bois^{73,86}. D'après Pilgard et Alfredsen, ce mécanisme semble plausible puisqu'une réduction de l'EMC est à chaque fois constatée mais celle-ci diffère d'une essence à l'autre. Il semble d'ailleurs qu'un WPG moyen soit requis afin d'être véritablement efficace (WPG de 25%)²⁸⁸. La deuxième est liée au blocage physique des micropores ou toutes voies d'accès aux enzymes de dégradation à cause de la polymérisation de l'alcool furfurylique dans la paroi cellulaire et les lumens^{131,98}. La dernière hypothèse est liée à la nature de la paroi cellulaire qui serait modifiée. La pénétration de la résine dans la paroi cellulaire et la possible réticulation entre le poly(AF) et les composants de la paroi modifierait sa nature et changerait le mode d'expression des champignons.^{103,289}

La résistance à l'attaque fongique d'une souche fongique ne permet pas d'affirmer avec certitude l'efficacité du traitement mais donne néanmoins une tendance, Nous avons choisi de faire correspondre ces résultats avec une classe de durabilité, sachant qu'il manque des données pour le certifier. La commercialisation du bois Kebony, sur d'autres essences que le hêtre, laisse sous-entendre l'action d'un tel traitement contre la détérioration causée par des agents biotiques. Par ailleurs des études ont démontré l'efficacité de l'imprégnation d'AF sur la résistance à différentes souches fongiques. Notamment Esteves *et al* en 2011 sur la furfurylation du pin maritime avec une solution contenant 70% d'AF. Les pertes de masse sont de 0,78% et 1,11% après des tests réalisés

avec *Coniophora puteana* et *Poria placenta*¹¹⁷. Sur le hêtre des tests ont été réalisés par Treu *et al* en 2009¹²⁸. Ces derniers ont testé quatre souches fongiques : *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, *Poria placenta* et *Irpex lacteus* sur un bois dont le WPG est de 29,9%. Les pertes de masse sont respectivement de 3,49%, 0,68%, 3,09% et 0,69% par rapport à des témoins dont la PM moyenne est de 31,8%. Ces différents essais mettent en évidence l'intérêt de la furfurylation du bois pour assurer une protection. Malgré tout il sera nécessaire de compléter ces essais afin d'apporter une conclusion claire sur la durabilité du matériau.

Pour conclure ce paragraphe, le bois ayant subi un traitement de furfurylation voit ses propriétés améliorées. Ces essais visaient à déterminer, dans un premier temps, les conditions d'imprégnation puis de polymérisation. Cette étape a nécessité un ajustement selon le solvant utilisé. Au final deux rampes de températures de polymérisation ont été employées. Une fois ces éléments établis, différentes solutions d'alcool furfurylique ont été préparées avec un taux de catalyseur variable. Il s'agissait de déterminer la quantité optimale permettant d'obtenir un bois plus performant. L'anhydride maléique étant le catalyseur le plus employé dans la furfurylation, les essais ont été menés en sa présence.

La quantité d'AM joue un rôle sur les propriétés acquises par le bois traité. Le traitement avec 5% de catalyseur donne les meilleurs résultats, notamment au niveau de la stabilité dimensionnelle et de la durabilité qui correspond aux principaux problèmes rencontrés avec le bois de hêtre.

II.2.1.2. Effet de la nature du catalyseur

L'anhydride maléique a été choisi afin de déterminer la concentration en catalyseur. Pour autant au vu des résultats obtenus d'autres catalyseurs ont été testés.

Actuellement la recherche sur la furfurylation du bois se tourne vers de nouveaux catalyseurs comme des mélanges acide citrique/acide oxalique²⁹⁰, des catalyseurs à base de bore¹¹⁶ ou encore à base de lignine²⁹¹. Le but étant de trouver un dérivé à l'AM pour

améliorer les propriétés du bois traité ou encore de valoriser certains composés issus de procédé industriel.

Le choix s'est porté sur quatre catalyseurs, en plus de l'AM qui sert de comparaison :

- L'acide itaconique (AI) qui fait partie du top 10 des produits biosourcés issus des carbohydrates. C'est un composé plateforme et qui peut être utilisé comme copolymère^{136,292}.
- L'acide tartrique (AT) est un composé valorisable, issu de l'industrie vinicole²⁰¹.
- L'acide citrique (AC) est un catalyseur déjà utilisé dans la furfurylation du bois^{100,290}.
- L'acide maléique (AcM) qui permet d'obtenir l'AM.
- L'anhydride maléique (AM)

Cette étude est réalisée avec des concentrations fixes en monomère d'alcool furfurylique en catalyseur et en solvant. Les solutions sont présentées dans le tableau 26.

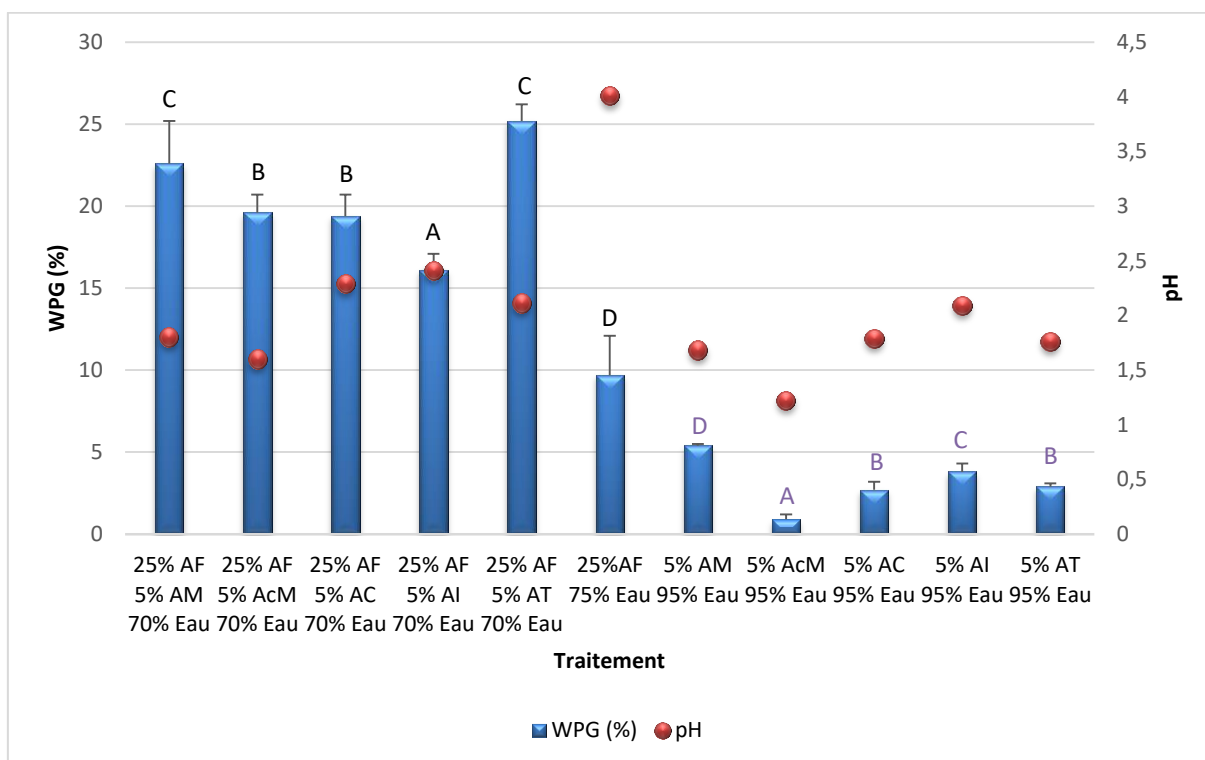
Tableau 26 : Solution d'imprégnation : choix du catalyseur

Catalyseur (5% ^m /m)	AF (% ^m /m)	Eau (% ^m /m)
AM	25	70
AcM		
AC		
AI		
AT		
Catalyseurs	0	95

Les résultats issus de cette étude sont présentés ci-dessous.

a) Gain de masse en fonction de la nature du catalyseur

Le gain de masse après imprégnation et polymérisation a été calculé pour les différents traitements réalisés, ainsi que pour une solution supplémentaire : imprégnation AF dans l'eau. Les résultats sont présentés dans le graphe 18 avec en bleu, le gain de masse et en rouge, le pH de la solution.



*Graph 18 : Gain de masse obtenu après polymérisation en fonction du catalyseur utilisé
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)*

Le gain de masse après traitement varie entre 9,7% à 25,2% pour les solutions contenant de l'AF. La différence entre ces solutions provient uniquement du catalyseur. Le WPG le plus élevé est obtenu avec l'acide tartrique (25,2%), suivi par l'AM (22%), AcM (19,6%), AC (19,4%), puis l'AI (16,1%). La polymérisation de l'alcool furfurylique en absence de catalyseur conduit au plus petit gain de masse, 9,7%. La polymérisation nécessitant un activateur, le WPG pourrait être dû uniquement à la présence d'AF dans le bois. L'utilisation de ces différents catalyseurs conduit à des WPG statistiquement différents (p-value 0.00087). Le pH a été mesuré afin d'évaluer l'effet sur le WPG. En effet l'initiation et le taux de réaction est dépendant du pH de la solution. Cette relation a été mise en évidence dès 1968 par Wewerka¹¹². L'AM et de l'AcM ont des pH similaires, ce qui indique potentiellement une hydrolyse de la fonction anhydride dans l'eau. Il s'agit des pH les plus bas, suivi par AT, AC et AI. Enfin la solution sans catalyseur présente le pH le plus élevé. Ce dernier s'avère aussi très différent des autres pH, ce qui peut expliquer le faible WPG par comparaison aux résultats avec catalyseur.

Au regard de ces résultats, l'acide tartrique permet d'obtenir le gain de masse le plus important.

Une série d'imprégnation des catalyseurs en solution aqueuse, en absence d'AF, est réalisée afin d'évaluer leur comportement. Les gains de masse varient de manières plus ou moins importantes entre 0,9% et 5,4% selon la nature du catalyseur. L'AM seul donne le WPG le plus important, puis l'Al, AT, AC et enfin l'AcM.

Ces résultats pourraient laisser supposer un rôle actif des catalyseurs, ils réagiraient avec le bois par la formation d'anhydride acide. Ces derniers seraient formés par la déshydratation du fragment butanoïque, présent dans chacun des catalyseurs (Figure 65).

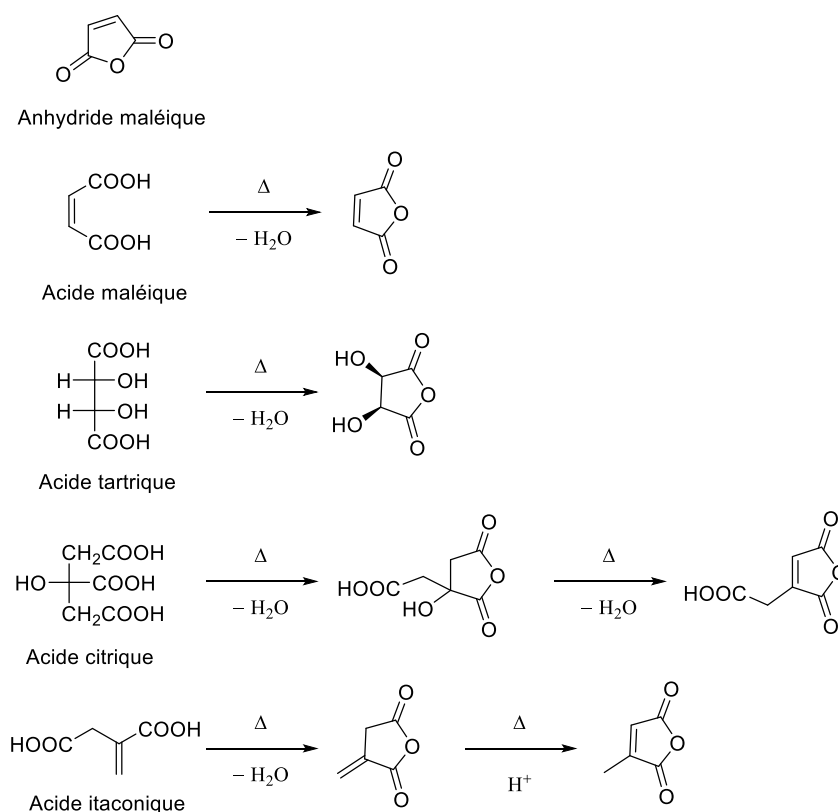


Figure 65 : Formation des anhydrides acides résultant de la déshydratation de la fraction butanedioïque

Ces anhydrides seraient alors capables de réagir avec les groupements hydroxyles présents dans la paroi cellulaire du bois²⁹³ (Figure 66).

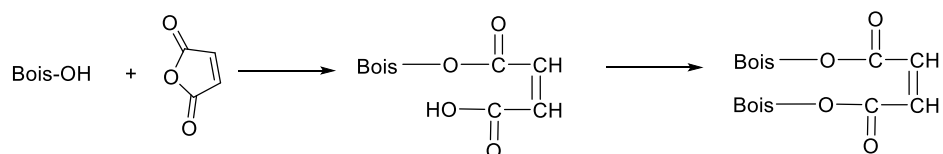


Figure 66 : Réaction d'estérification entre un groupement hydroxyle du bois et l'anhydride maléique

Dans notre cas, lors d'un procédé de furfurylation, le catalyseur se trouve en présence d'alcool furfurylique dans la solution, l'anhydride pourra alors réagir avec ce dernier. Bien que le mécanisme soit complexe et pas encore totalement connu, deux grandes étapes semblent impliquer dans l'obtention du polymère d'AF. La première étape qui consiste en la formation de la chaîne linéaire du polymère puis l'étape de réticulation. Cette dernière peut se réaliser entre la chaîne linéaire d'AF et la présence d'une double liaison ou d'une fonction carboxylique du catalyseur, par la réaction de Diels-Alder¹⁰⁹ (Figure 67). Ces réactions permettent de comprendre les gains de masse obtenus suite à l'étape de polymérisation.

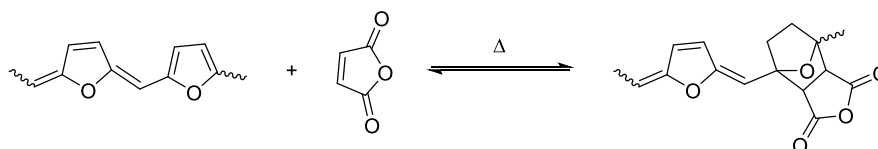
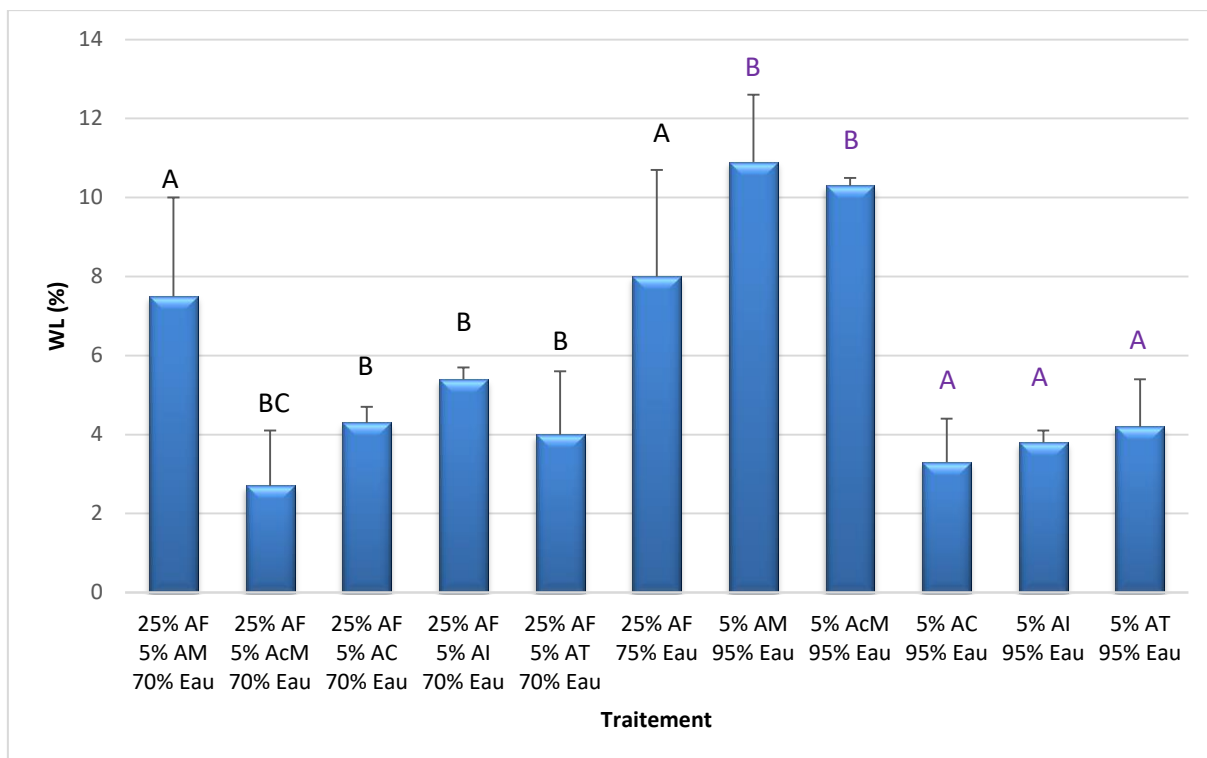


Figure 67 : Réaction de Diels-Alder entre une chaîne PAF et l'anhydride maléique

b) Lessivage en fonction de la nature du catalyseur

La perte de masse, après lessivage, a été évaluée selon le protocole avec Soxhlet élaboré durant cette thèse. Le lessivage a lieu durant 6h, dans l'eau. Le graphe 19 présente les résultats en WL (%) selon le traitement.



Graphie 19: Perte de masse après lessivage au Soxhlet

Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Il semble important de rappeler que lors de la mesure du WL, une partie des pertes de masse sera causée par l'entraînement des extractibles.

Les WL, après un lessivage à chaud, sont comprises entre 2,7% et 8% pour les éprouvettes traitées en présence d'AF. L'anhydride maléique, parmi les catalyseurs les plus retrouvés lors du procédé de furfurylation, et l'absence de catalyseur donnent les pertes de masse les plus importantes (7,5% et 8%, respectivement). Ces WL suggèrent une polymérisation limitée, de ce fait l'eau a entraîné les monomères libres ou bien une partie du PFA qui ne s'est pas accrochée chimiquement avec le bois. Les WL les plus importantes sont ensuite obtenues avec les catalyseurs suivants : acide itaconique, citrique et tartrique. L'acide maléique donne la WL le plus faible. Les écarts-types de nombreux traitements s'avèrent élevés, ce qui indique une variabilité relativement forte. Il pourrait s'agir d'une imprégnation ou d'une cuisson non homogène sur la totalité de l'éprouvette entraînant des disparités lors du lessivage. Ces acides par rapport à l'AM permettent de limiter le lessivage, ce qui laisse supposer une meilleure polymérisation de l'AF au sein du bois.

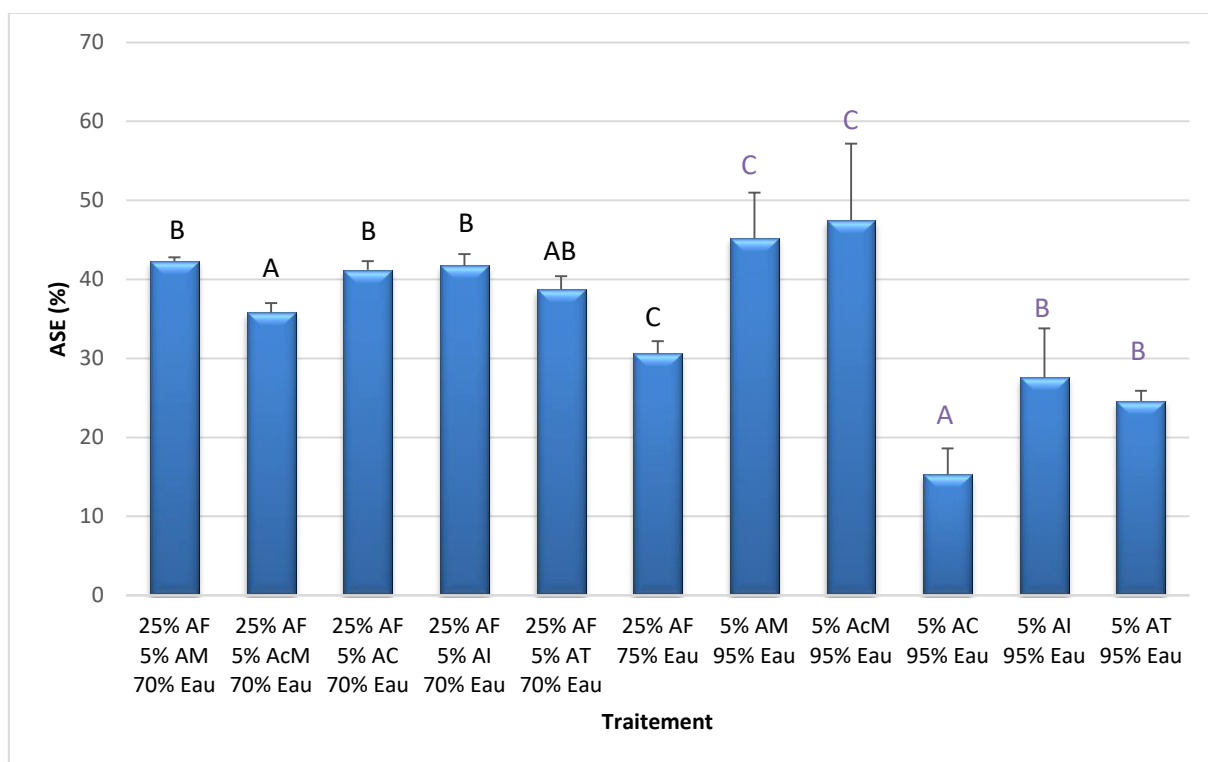
Les résultats après le lessivage des éprouvettes traitées en absence d'AF donnent une tendance similaire, avec des WL élevées avec l'anhydride et l'acide maléique. Iwamoto et

Itoh en 2005 montrent aussi une diminution du WPG d'éprouvettes de bois traité avec l'AM suite à des cycles de lessivage. Cette perte de masse serait causée par l'entraînement des réactifs n'ayant pas réagi, ainsi que par la décomposition du mono-ester formé en acide maléique²⁹⁴.

La caractérisation des éprouvettes, notamment la stabilité dimensionnelle et la durabilité, devrait permettre de mieux déterminer le choix du catalyseur.

c) Stabilité dimensionnelle en fonction de la nature du catalyseur

L'ASE a été évaluée après imprégnation et polymérisation des différentes solutions. Quatre cycles d'immersion sont appliqués. Les résultats de la stabilité dimensionnelle sont présentés dans le graphe ci-dessous.



Graph 20 : Mesure de la stabilité dimensionnelle suite à la polymérisation de l'AF
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Les mesures de la stabilité dimensionnelle des échantillons traités avec l'AF présentent des ASE compris entre 30,6% et 42,3%. L'ASE la plus basse, quand la solution ne contenait pas de catalyseur, est certainement liée à un manque de polymère dans le bois, ce qui ne

permet pas de limiter la pénétration des molécules d'eau. A l'inverse la présence d'AF et de catalyseur permet une meilleure stabilité des éprouvettes. Ce résultat est probablement dû à la pénétration de la résine dans les parois cellulaires et dans les pores du bois, ainsi qu'aux réactions de réticulation entre les réactifs et le bois, ceci permet de limiter l'absorption de l'eau.

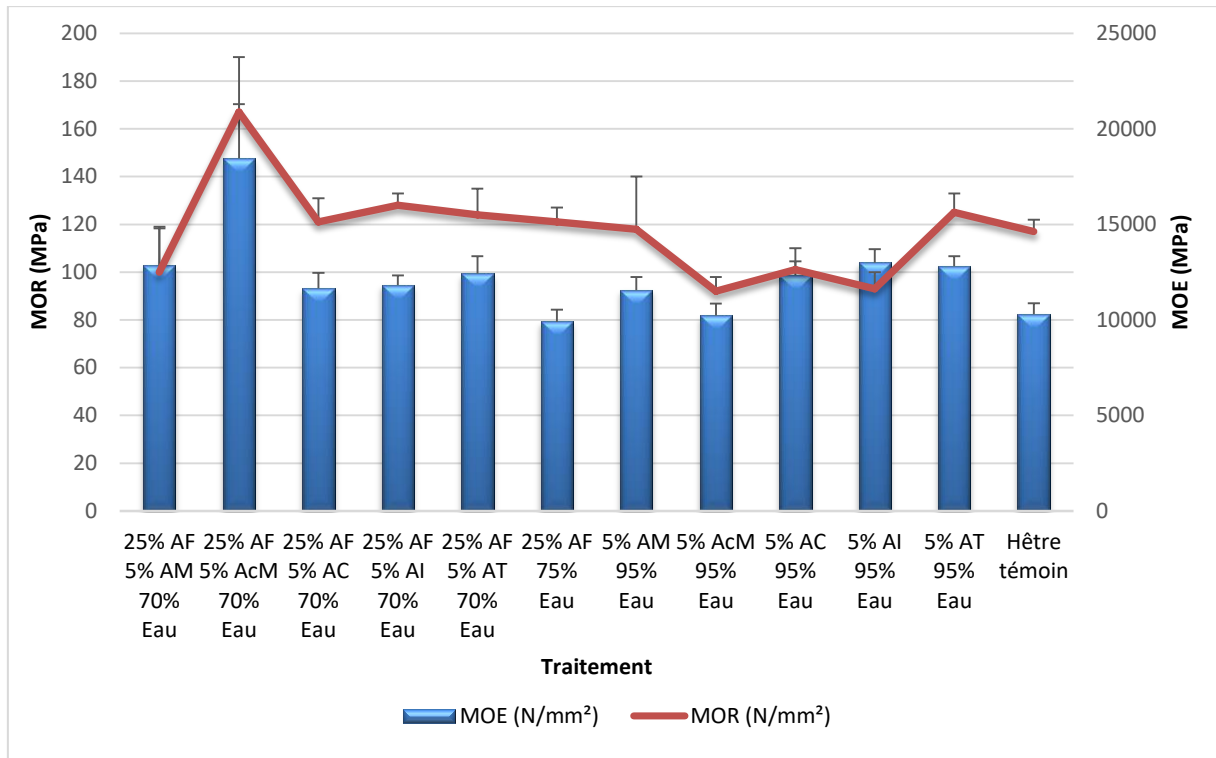
Le traitement du hêtre avec les différents catalyseurs entraîne un changement plus ou moins important de l'ASE selon l'acide (entre 15,3% et 45,5%). Le résultat le plus surprenant vient de l'imprégnation et la polymérisation de solutions contenant 5% AM et de 5% AcM. Ce résultat suggérerait une réticulation élevée avec les groupements hydroxyles du bois, ce qui est à l'opposé de ce qui a été retrouvé précédemment dans le cas du lessivage.

d) Performances mécaniques en fonction de la nature du catalyseur

Les performances mécaniques des éprouvettes de hêtre traité ont été évaluées.

Module d'élasticité et module de rupture

Les modules d'élasticité et de rupture mesurés par des essais en flexion trois points apparaissent dans le graphe 21.



Graph 21 : Variation du MOE et du MOR en fonction du traitement appliqué

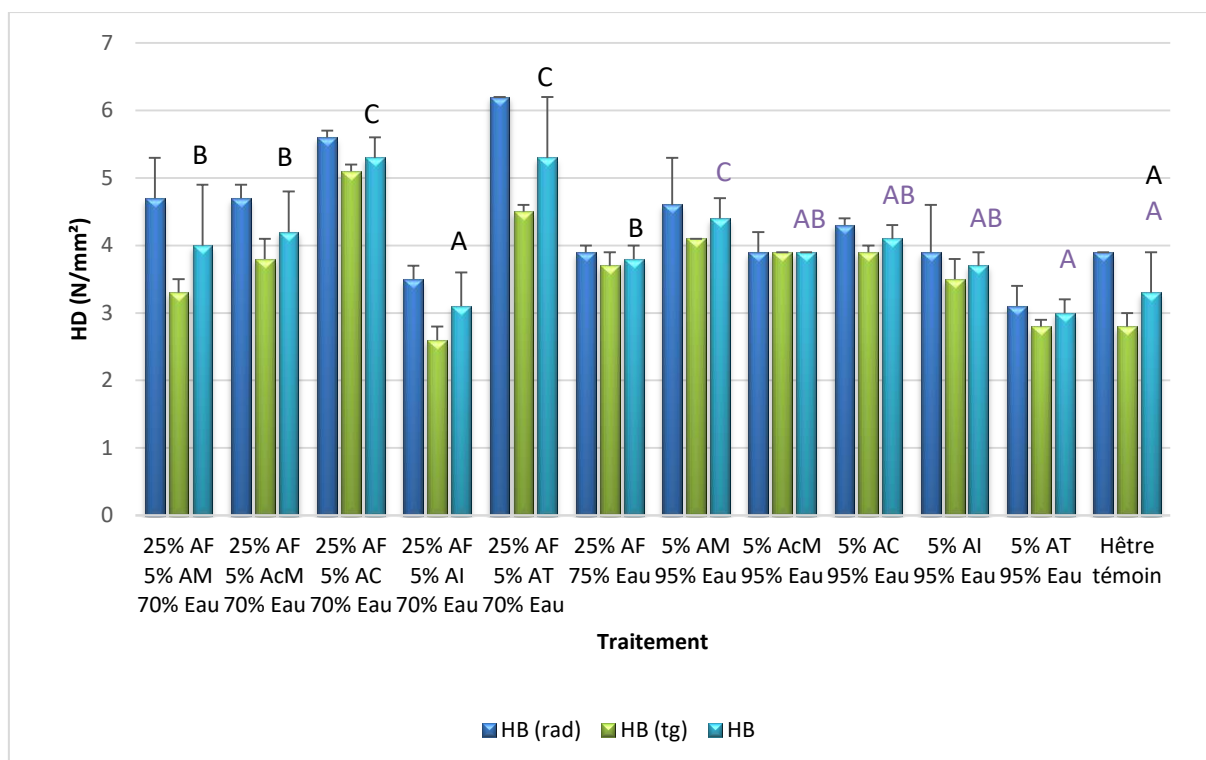
Les modules d'élasticité et de rupture varient en fonction du traitement réalisé. Le MOE augmente pour toutes les solutions, autour de 20% en moyenne, quand on le compare aux éprouvettes non traitées. Néanmoins deux traitements se distinguent ; celui sans catalyseur qui n'apparaît pas différent du hêtre témoin et celui qui permet une augmentation de 79% du MOE, la solution avec AcM. L'absence de catalyseur, comme vu précédemment, conduit à une polymérisation plus limitée ce qui limite les effets sur la rigidité du matériau. Tandis que l'effet avec AcM est peut-être dû à une réactivité élevée avec les hydroxyles du bois, ce qui permettrait d'augmenter la rigidité. La variation du MOR est plus nuancée. La grande majorité des traitements entraînent peu de changement, à l'exception de l'AcM dont le MOR est important.

Les échantillons traités sans AF présentent une amélioration de leur MOE, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec l'AF et sur le fait que ces catalyseurs agiraient comme réactifs. Le MOR des éprouvettes traitées est plus faible que le hêtre non imprégné. La présence du catalyseur semble entraîner une détérioration du MOR. Dans l'étude menée par Dong *et al* sur l'imprégnation d'AF/nanoparticules dans des éprouvettes de peuplier, le MOR est lui aussi réduit suite aux traitements. D'après eux,

l'application d'une température élevée (nécessaire pour la polymérisation) dans des conditions acides, causée par la présence du catalyseur, entraîne une dégradation des composés du bois ce qui rend le bois plus fragile²⁹⁵.

La dureté Brinell

Le graphe 22 présente les résultats suite au test ayant permis de mesurer la dureté Brinell.

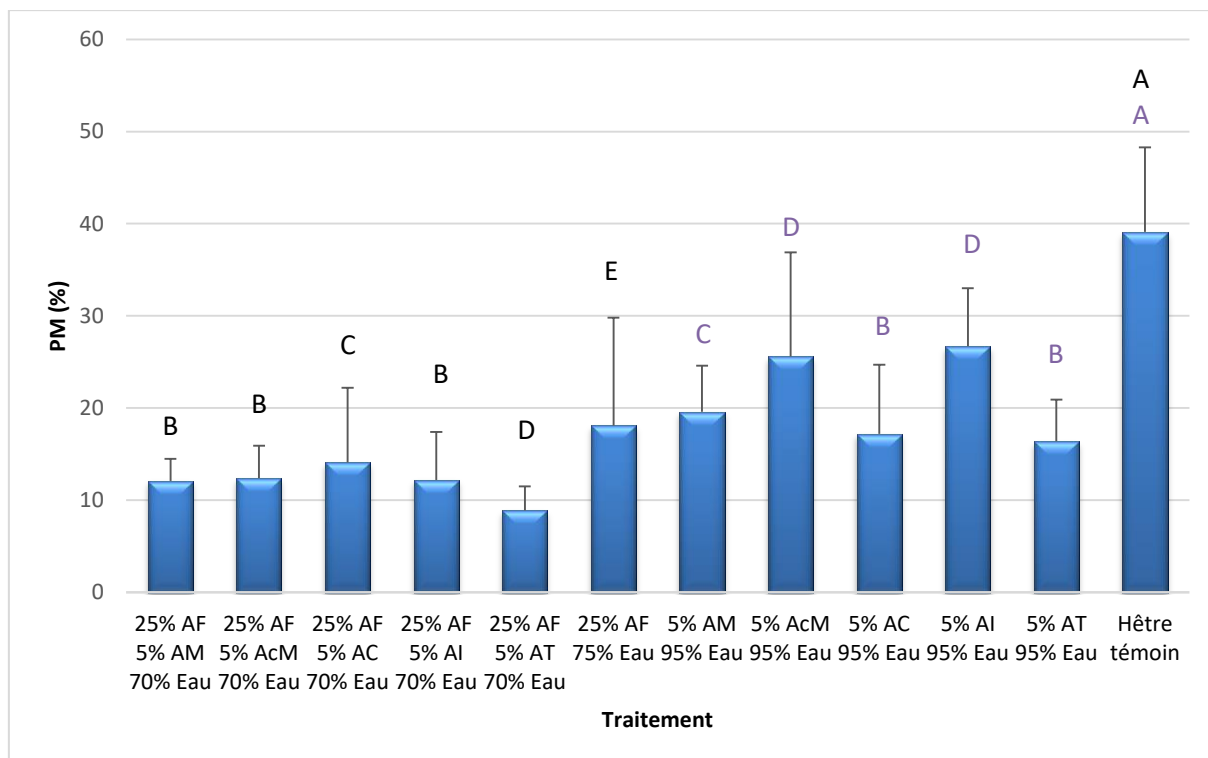


Graphe 22 : Evaluation de la dureté Brinell selon le traitement
 Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

La dureté des éprouvettes après traitement s'avère plus élevée que celle des échantillons témoin, mise à part ceux traités avec l'AI (HB similaire au hêtre non traité). La HB augmente de 24% à 60% selon le catalyseur. En absence d'alcool furfurylique, les effets sur la dureté sont moins contrastés. La plupart des traitements ne permet pas une amélioration nette à l'exception de l'AM. La présence du monomère furanique apparaît comme nécessaire pour obtenir un bois résistant au poinçonnement.

e) Test de durabilité en fonction de la nature du catalyseur

L'évaluation de la durabilité conférée a été étudiée sur les éprouvettes de bois traités et non lessivées en présence des différents catalyseurs avec ou sans alcool furfurylique. La perte de masse est calculée suite à l'attaque de *Coriolus versicolor*. Le graphe 23 présente les résultats obtenus à l'issus des 16 semaines.



Graphe 23 : Mesure de la perte de masse après attaque de *Coriolus versicolor*
 Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Les pertes de masse, causées par Cv, sont toutes bien inférieures à la perte de masse moyenne des échantillons de hêtre non traités. La PM la plus faible est obtenue quand le bois était traité avec l'AT (8,9%), tandis qu'une perte de masse de 14,1% est mesurée avec l'AC. Les autres catalyseurs permettent de limiter cette dégradation, sans être aussi efficace que l'AT. La présence du catalyseur s'avère nécessaire dans la solution d'imprégnation. En effet, son absence a pour conséquence une décomposition plus prononcée des éprouvettes (18%), bien qu'inférieure au témoin. L'alcool furfurylique seul offre une protection limitée qui pourrait être liée à sa présence dans le bois (sous forme de monomères, sans réticulation avec la paroi cellulaire), qui limiterait la pénétration de

l'humidité. Les essais menés en absence d'AF montrent des PM supérieures à celles obtenues précédemment. Ces pertes de masse sont comprises entre 16,4% (AT) et 26,7% (AI). Ces valeurs sont plus faibles que les celles des témoins et pourrait être dû à l'interaction des acides avec le bois comme dans le cas de la réaction d'estérification avec l'anhydride maléique²⁹⁴. Ces PM n'en demeurent pas moins importantes et montrent l'apport de l'AF vis-à-vis de la dégradation fongique face à la souche Cv.

En conclusion de ce paragraphe, la première série d'imprégnation et de polymérisation a montré que l'anhydride maléique ne semblait pas le catalyseur le plus adapté. Afin de confirmer ces résultats, de nouveaux essais ont été réalisés avec l'AM mais aussi quatre autres catalyseurs : l'acide maléique, citrique, itaconique et tartrique. Les éprouvettes de bois de hêtre ont été traitées avec des solutions contenant une concentration fixe en alcool furfurylique et en catalyseur, ainsi qu'en absence d'AF. Suite à la caractérisation des éprouvettes, nous avons montré que l'alcool furfurylique était nécessaire afin d'obtenir des éprouvettes/composite dont les performances sont améliorées. Les résultats montrent que l'acide tartrique est un catalyseur performant dans le cadre de la furfurylation du bois de hêtre, il permet d'augmenter la dureté, d'améliorer la stabilité dimensionnelle et surtout de limiter la dégradation du bois par *Coriolus versicolor*. Il s'agit aussi d'un produit valorisable issu de l'industrie vinicole, présent en quantité et disponible à proximité ce qui est cohérent avec la volonté de cette thèse de travailler avec des ressources locales. De plus, il se pourrait que les catalyseurs interagissent avec les composants du bois, agissant comme un co-polymère au même titre que l'alcool furfurylique.

II.2.2. Influence de la concentration en alcool furfurylique et du solvant

Une concentration de 5%^m/_m d'acide tartrique retenu, il reste à déterminer l'influence du taux d'alcool furfurylique dans la solution. L'augmentation de la concentration en AF devrait permettre d'améliorer les performances du bois traité. Afin de confirmer cette hypothèse, des essais ont été effectués avec des concentrations croissantes, jusqu'à un maximum de 50%. De plus des essais supplémentaires sur les solvants ont été réalisés,

notamment le mélange eau/éthanol, afin de réduire le temps de ressuyage (durée de 24h) et regarder l'influence du solvant sur les propriétés du bois quand l'AT est utilisé. Pour rappel, les travaux exposés précédemment ont été réalisés dans l'éthanol pour l'anhydride maléique (temps de ressuyage de 24h) et dans l'eau pour les autres catalyseurs (temps de ressuyage 48h).

Le tableau 27 présente les solutions de traitement employées.

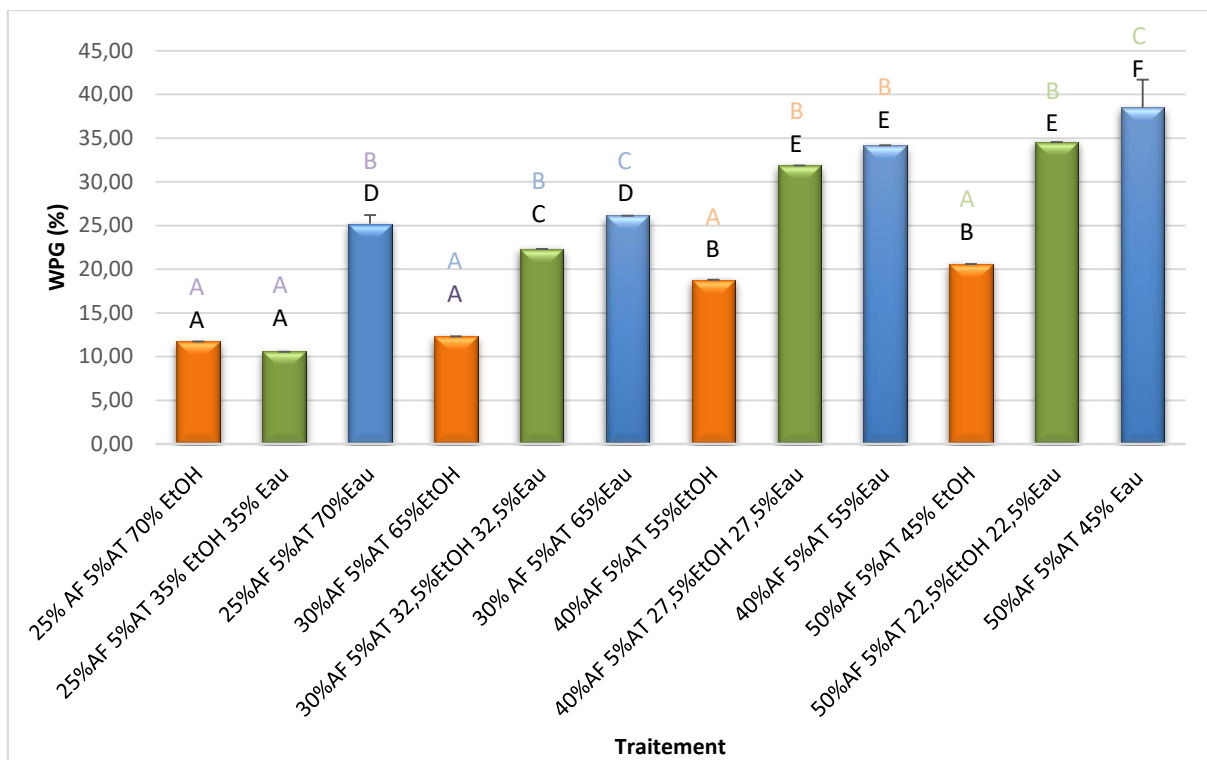
Tableau 27 : Solutions d'imprégnation : changement du solvant et de la concentration en AF

Concentration AT (% ^m / _m)	Concentration en AF (% ^m / _m)	Concentration en solvant (% ^m / _m)
5	25	70% EtOH
5	30	65% EtOH
5	40	55% EtOH
5	50	45% EtOH
5	25	70% EtOH/Eau
5	30	65% EtOH/Eau
5	40	55% EtOH/Eau
5	50	45% EtOH/Eau
5	25	70% Eau
5	30	65% Eau
5	40	55% Eau
5	50	45% Eau

Afin imprégnation de ces solutions, un temps de ressuyage est appliqué. La polymérisation a ensuite été réalisé en appliquant la rampe de température de l'éthanol (cette rampe est aussi utilisée pour le mélange eau/éthanol) ou de l'eau (partie expérimentale, p113). Les éprouvettes sont ensuite caractérisées.

a) Gain de masse en fonction du traitement

Le gain de masse a été évalué après traitement des éprouvettes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le graphe ci-dessous (Graphe24).



Graph 24 : Influence de la concentration en monomère d'AF et du solvant sur le gain de masse
 Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Le gain de masse évolue en fonction du traitement appliqué aux éprouvettes de hêtre, il est compris entre 10,6% et 38,5%. L'analyse statistique réalisée montre bien des différences significatives au sein d'un traitement impliquant une concentration fixe en AF et quand la concentration en monomère augmente.

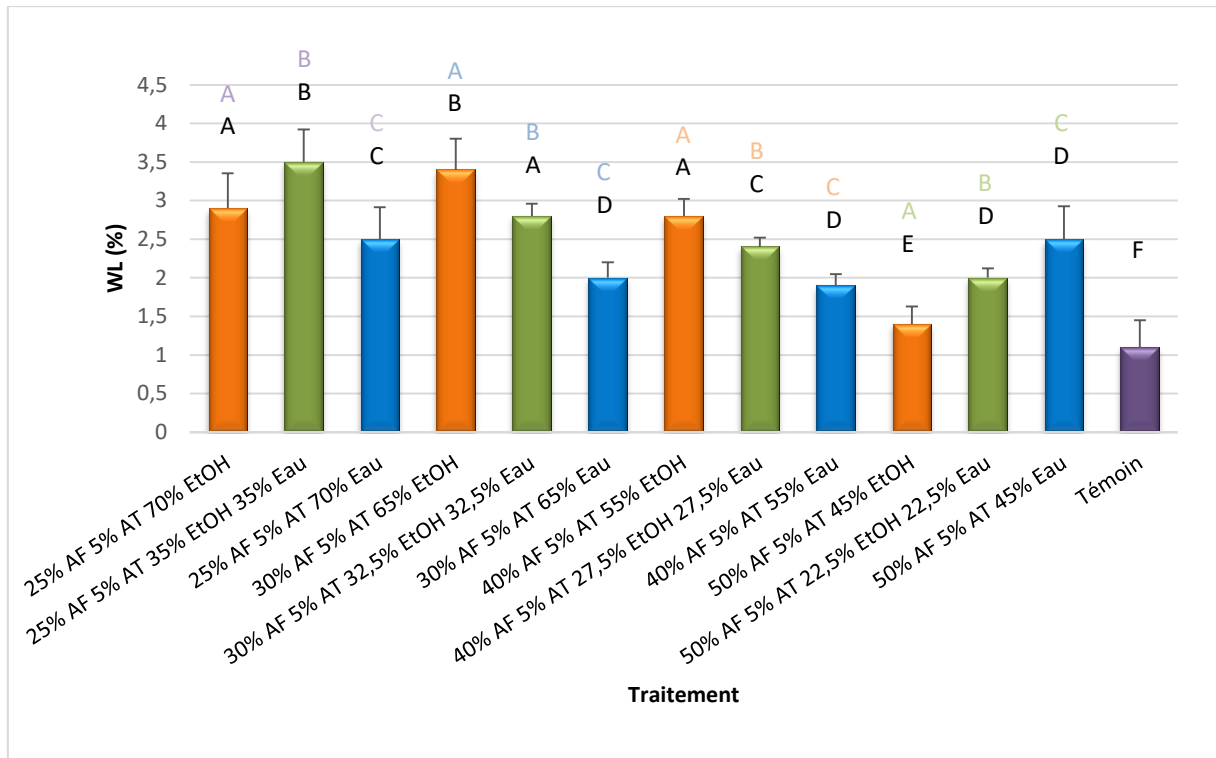
A des concentrations fixes, les WPG les plus importants sont obtenus quand l'imprégnation est réalisée dans l'Eau, puis dans le mélange eau/éthanol et enfin dans le solvant organique. Nous pourrions penser que ces WPG élevés sont dus à la présence, dans le bois, de traces d'eau issues de l'imprégnation. Cependant nos résultats ont montré que ces traces étaient quasi-inexistantes et bien inférieures à 2% (partie II.1.2.2). Pour infirmer cette hypothèse, les éprouvettes ont été maintenues dans une étuve à 103°C pendant 48h et des mesures régulières de la masse ont été réalisées. Le WPG est resté inchangé, la présence d'eau ne semble pas expliquer ces gains de masse. La différence entre ces solutions pourrait provenir de la différence de solubilité de l'AT. Dans l'eau la solubilité est de 1g/0,75 mL d'eau contre 3mL pour l'éthanol à température ambiante²⁹⁶. Au niveau visuel les solutions d'imprégnation, préparées en laboratoire, apparaissaient claires. Cependant il est possible que l'AT n'est pas totalement solubilisé

dans le cas d'imprégnation dans l'éthanol. En effet, la durée pour solubiliser l'ensemble du catalyseur est plus longue dans l'éthanol que dans l'eau. De ce fait, lors de la polymérisation la présence d'AT est peut-être moindre, ce qui peut impacter le gain de masse.

L'augmentation de la charge en monomère dans la solution induit des WPG différents. Ce dernier augmente avec la concentration en AF. L'apport massif de monomère (50%) induit des WPG les plus importants (compris entre 20,6% et 38,5% selon le solvant). Des résultats similaires sont présentés par Pfriem *et al* en 2012. Ces derniers ont obtenu des WPG de 10,1%, 21,3% et 33,9% pour des éprouvettes de hêtre imprégnées respectivement avec des concentrations en AF de 25%, 50% et 100% dans l'éthanol¹²⁷. Dans son étude sur l'effet de la teneur en anhydride maléique et en éthanol sur la polymérisation du bois, Herold *et al* en 2013 montrent qu'avec un taux fixe en AM, la dilution de l'AF contribue à empêcher l'extension de la formation de poly(AF) et à diminuer le WPG¹¹⁴. Une étude similaire a été menée en 2013 par Kim *et al* qui ont montré qu'à une concentration en acide donnée, la polymérisation augmentait avec le ratio AF/éthanol et était favorisée par des charges en AF élevées²⁹⁷.

b) Lessivage en fonction du traitement

Un test de lessivage est réalisé sur les éprouvettes de hêtre furfurylé. Les résultats de la perte de masse, en fonction du traitement appliqué, sont présentés dans le graphe 25.



Graph 25 : Evaluation de la perte de masse après lessivage des éprouvettes furfurylées
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

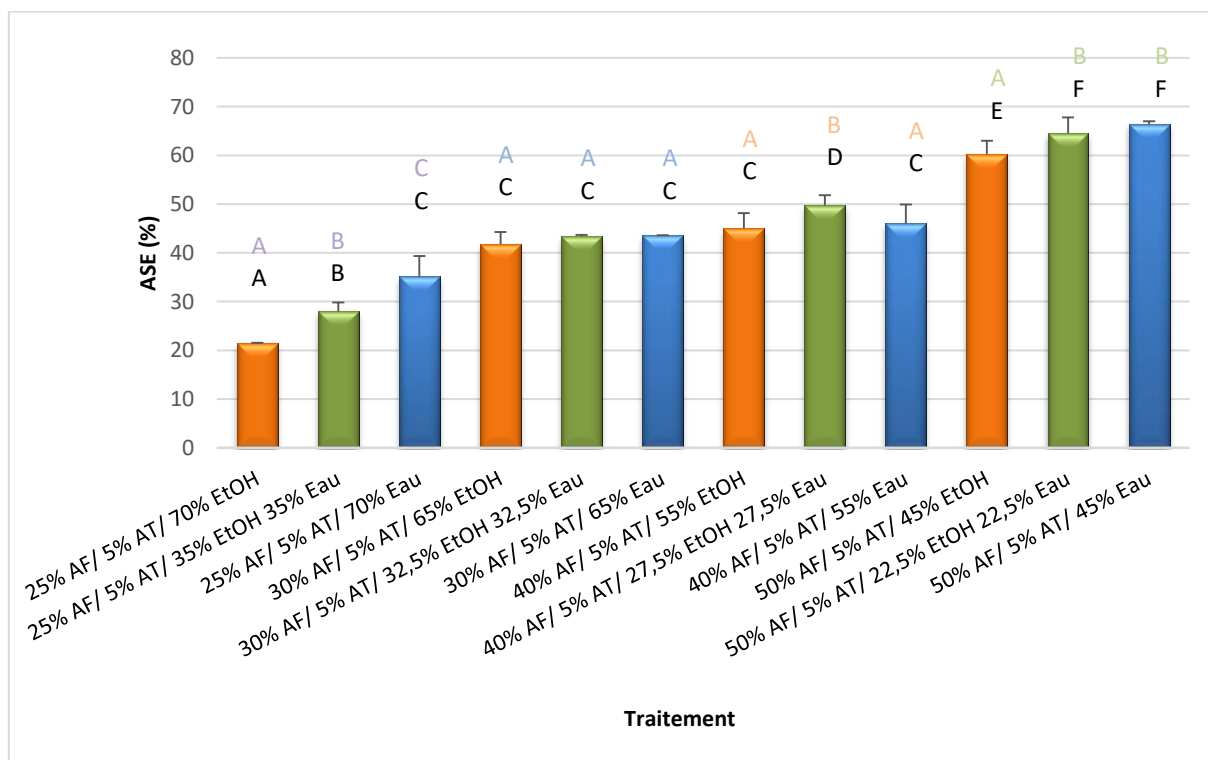
L'évaluation de la perte de masse en fonction du traitement donne des résultats compris entre 1,5% et 3,5%. La WL des éprouvettes témoins est de 1,1%. Il existe tout d'abord des différences au sein des éprouvettes traitées avec **une même quantité d'alcool furfuryle** mais avec des solvants d'imprégnation différents. Cependant il apparaît difficile de conclure quant au rôle du solvant. Il semble que la solution de traitement dans l'eau conduit à une limitation du lessivage, notamment dans le cas des traitements avec 30% et 40% d'AF où la WL est de 2% ; Dans le cas du 50% d'AF, la WL est par contre plus importante, cela peut être causé par une plus grande quantité de monomères d'AF non polymérisés et/ou non fixés dans le bois.

Avec l'évolution croissante en AF dans la solution, la perte de masse due au lessivage semble diminuée. Par exemple dans une solution éthanol-eau, la perte de masse passe de 3,5% à 2% quand la concentration passe de 25% à 50% d'AF.

Les traitements avec 40% et 50% d'AF semblent les traitements les plus efficaces. Ces derniers présentent des WPG importants et des WL relativement faibles. Il s'agit de voir si cette perte de masse aura un impact important ou non sur la dégradation du bois.

c) Stabilité dimensionnelle en fonction du traitement

L'évaluation de la stabilité dimensionnelle suite à la polymérisation *in situ* des monomères d'AF des différentes solutions est mesurée par les essais d'ASE. Les résultats sont présentés dans le graphe 26.



Graph 26 : Mesure de la stabilité dimensionnelle en fonction du traitement appliqué
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

L'imprégnation et la polymérisation d'alcool furfurylique dans les éprouvettes de hêtre, quel que soit le solvant ou la quantité de monomère dans la solution, conduit à une augmentation de la stabilité dimensionnelle. L'ASE est comprise entre 21,4% et 66,4%.

Le solvant semble avoir peu d'influence sur l'ASE quand on compare les différents résultats à des concentrations fixes en AF. C'est particulièrement le cas à 30% et 40% d'AF où l'ASE moyen est de 44%. A 50%, le passage d'un solvant organique à un mélange EtOH/Eau ou eau seul permet une augmentation légère, bien que significative. Seul le traitement avec 25% implique une amélioration conséquente de la stabilité dimensionnelle avec le changement de solvant. La meilleure pénétration de l'acide tartrique, due à une meilleure solubilité du catalyseur en présence d'eau, pourrait expliquer les meilleurs résultats obtenus lors de ces changements de solvant. Par ailleurs

la concentration croissante d'alcool furfurylique permet une amélioration progressive de la stabilité dimensionnelle. L'augmentation de l'ASE est particulièrement visible en présence d'une quantité importante en AF correspond à 50%.

Les ASE obtenues dans cette campagne d'imprégnation sont similaires à des études menées sur d'autres essences. Ainsi Yao *et al* en 2017 sur le sapin chinois ont obtenu un ASE de 62% avec WPG de 59,9%²⁹¹. Tandis qu'Epmeier *et al* en 2004 ont obtenu un ASE de 62% pour la hêtre après une imprégnation avec 48% d'AF¹²⁶. Dans l'étude de Lande *et al* en 2004, les propriétés obtenues seraient fonction du niveau de modification lié au taux d'AF dans la solution d'imprégnation¹⁰⁰. Dans notre cas, bien que le WPG dans l'eau fût plus important que celui dans le mélange EtOH/eau, l'ASE n'a pas été modifié. La limite de l'efficacité antigonflement a peut-être été atteinte comme le suggère Lande 2004. Ils ont montré qu'un pallier était atteint et que la hausse du WPG ne permettait pas d'augmenter significativement l'ASE. En effet un WPG élevé (125%) ne permet pas une amélioration significative de l'ASE (75%). Ils obtiennent initialement avec des WPG de 32% et 47%, des ASE de 50% et 70%¹⁰⁰.

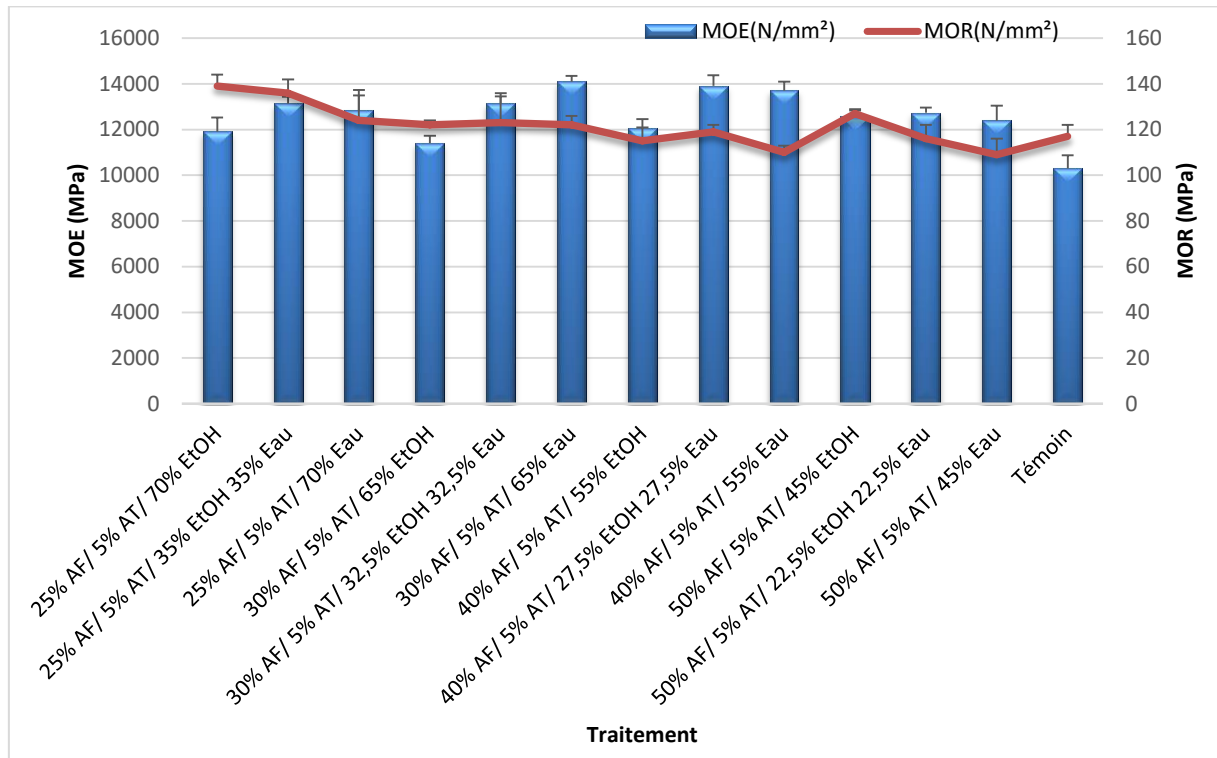
Les résultats de notre étude montrent une amélioration de la stabilité dimensionnelle du matériau, cela suggèrent que le poly(AF) pourrait être localisé dans les parois cellulaires et dans les lumens du bois^{101,102}, ce remplissage formant une barrière permet de réduire l'humidité. Les réactions de réticulation entre l'AF avec la lignine¹¹¹ permettent aussi d'expliquer cette amélioration de la stabilité dimensionnelle, les molécules d'eau ne pouvant plus se lier avec les composants du bois.

Comme montré précédemment la furfurylation du bois de hêtre permet d'améliorer sa stabilité dimensionnelle. L'efficacité antigonflement varie entre 20% et 66%. Les traitements les plus efficaces sont ceux composés de 50% d'alcool furfurylique, peu importe le solvant. Si un choix devait être fait après cette analyse, une solution dans l'eau avec 50% d'AF et 5% d'AT permettrait d'obtenir le meilleur résultat, de travailler dans un solvant propre, et laisserait envisager une application du bois dans des conditions où la variation de l'humidité est importante.

d) Performances mécaniques en fonction du traitement

Module d'élasticité et module de rupture

Les modules d'élasticité et de rupture ont été mesurés à la suite des essais en flexion trois points sur des éprouvettes traitées et témoins. Les mesures de ces modules sont reportées dans le graphe 27.



Graph 27 : Mesure du MOE et du MOR en fonction du traitement de furfurylation

Nous constatons qu'un traitement de furfurylation permet d'améliorer le module d'élasticité par comparaison avec la valeur du témoin, peu importe le traitement. Le MOE semble suivre la même tendance que l'ASE, c'est-à-dire une augmentation plus ou moins importante quand la solution d'imprégnation passe de l'éthanol à l'eau. Par exemple à 25%, le MOE augmente de 10% dans la solution EtOH/eau par rapport à une imprégnation dans l'EtOH et de 7,6% dans la solution eau. Ce constat est réalisé pour chacun des traitements, à l'exception des solutions contenant 50% d'AF. Ces derniers permettent de passer d'un MOE pour le témoin de 10301 MPa à 12500 MPa, ce qui correspond à une augmentation du module de 22%. La meilleure solubilité du catalyseur dans l'eau permet, grâce à une meilleure pénétration de ce dernier dans le bois,

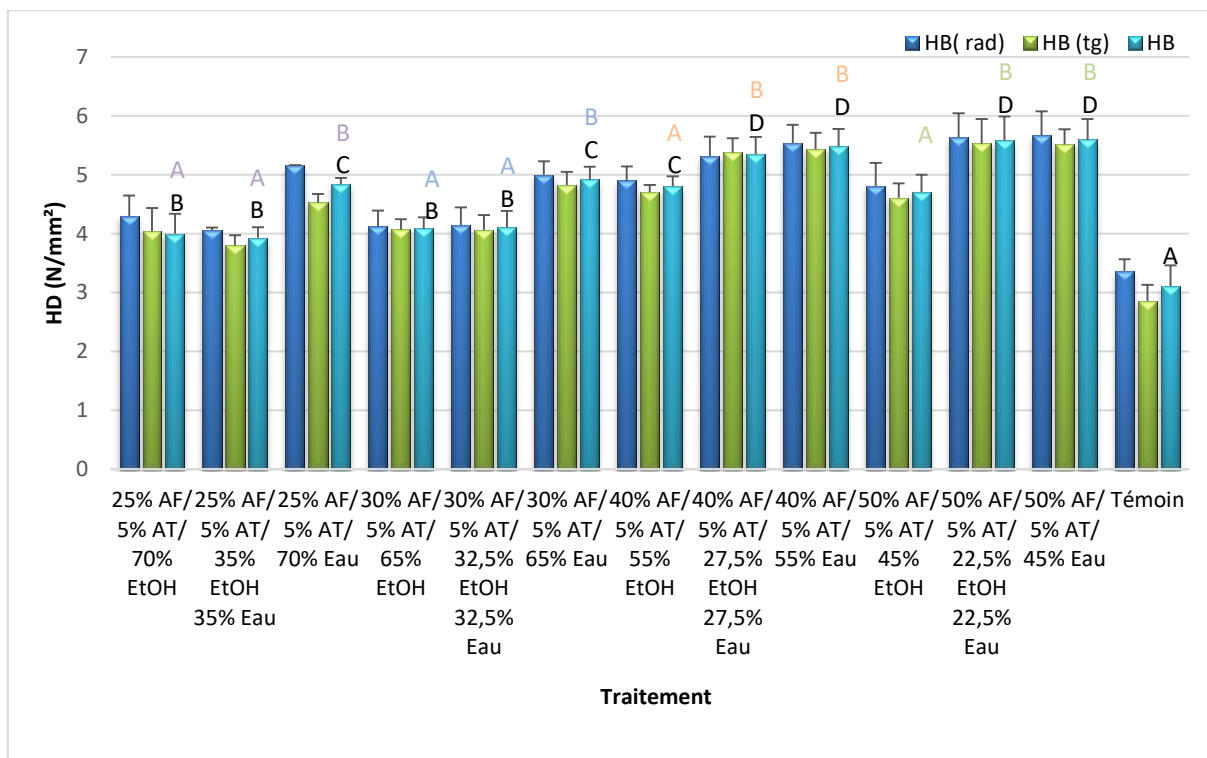
vraisemblablement d'assurer une meilleure polymérisation de l'AF au sein du matériau, le rendant plus rigide. Quand les MOE sont comparés par rapport à la charge en monomère dans la solution, le résultat apparaît plus contrasté. En effet de 25% à 40%, les MOE augmentent légèrement passant, en les comparant dans l'eau, de 12800 MPa à 13700 MPa (ce qui correspond à une augmentation de 6,9% du MOE). Une charge en AF à 50% ne permet pas une augmentation du MOE. Ces résultats sont concordants avec certaines études, notamment celles réalisées par Epmeier¹²⁶ ou Esteves¹¹⁷ qui ne constatent pas de différences significatives entre des pins traités par furfurylation et les témoins.

Le module de rupture des éprouvettes semble lui aussi affecté selon les solutions d'imprégnation appliquées. Les traitements en solution aqueuse affectent négativement le MOR. Par exemple à un pourcentage d'AF équivalent (25%), nous notons une diminution du MOR quand on passe d'une solution organique à une solution aqueuse : 140 MPa dans l'éthanol à 124 MPa dans l'eau. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors du choix du catalyseur. L'utilisation d'eau pourrait fragiliser le matériau suite à un début d'hydrolyse acide de certains composés.

La concentration en alcool furfurylique influence plus ou moins ce module. Un taux en monomère de 25% ou 30% semblent avoir un impact positif. En effet le MOR n'apparaît pas modifié par rapport aux témoins ou alors il est augmenté (17,5%), ce qui signifie que les éprouvettes sont renforcées mais pas fragilisées. L'augmentation de la concentration en AF diminue le MOR des éprouvettes traitées. Il baisse autour de 6,5% en moyenne dans une solution contenant 40% ou 50% d'AF dans la solution aqueuse.

Dureté Brinell

Le graphe 28 présente les résultats obtenus pour la dureté Brinell. Cette mesure est effectuée sur des échantillons témoins et traités afin pouvoir réaliser une comparaison sur la résistance au poinçonnement.



Graphe 28 : Evaluation de la dureté Brinell

Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

La dureté Brinell des échantillons traités apparaît comme nettement augmentée par rapport au témoin, quel que soit la solution employée. L'imprégnation en solution aqueuse permet de rendre le point plus résistant à l'enfoncement de la bille. Il passe de 3,95 N/mm² à 4,84 N/mm² pour un traitement à 25% d'AF, ce qui correspond à une augmentation comprise entre 27% et 55,6% par rapport au témoin.

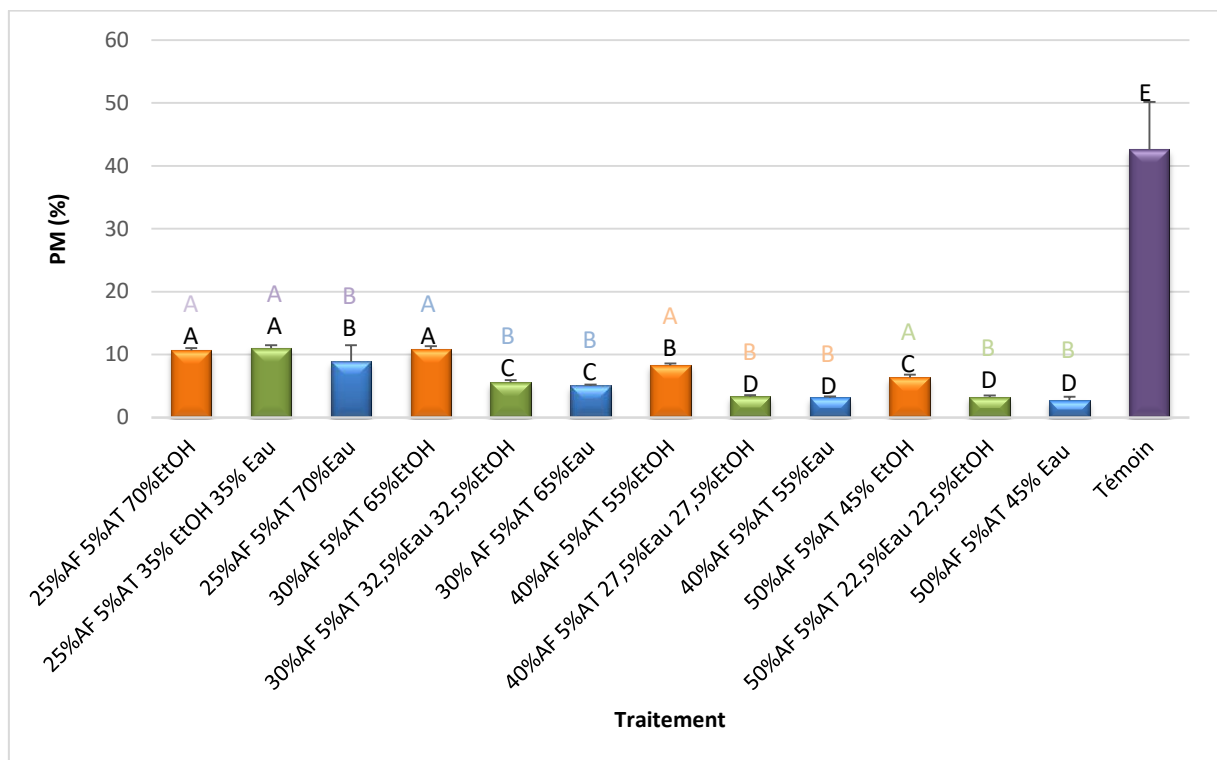
L'effet de la concentration en alcool furfurylique dans la solution est visible, les résultats montrent une augmentation de la dureté Brinell lorsque le pourcentage d'AF augmente. Deux lots semblent se détacher : Les traitements contenant 25%/30% améliorent la dureté par rapport au témoin (augmentation moyenne de 30%) mais ce sont les traitements à 40%/50% qui donnent les meilleurs résultats relatifs à la dureté Brinell (augmentation moyenne de 77%).

L'amélioration de la dureté est constatée dans de nombreuses études. Elle est souvent en relation avec le WPG (lié le plus souvent à la charge en alcool furfurylique dans la solution). Szymona *et al* en 2014 ont imprégné des échantillons de palmier à huile avec une solution contenant 45% ou 90% d'AF. Avec des WPG de 38% et 92%, la dureté Brinell est augmentée de 50% et jusqu'à 100% par rapport au palmier non modifié²⁸⁶. Pfriem *et*

al en 2012 ont montré une augmentation de la dureté Brinell du bois de hêtre comprise entre 17% et 25% selon le niveau de modification (WPG respectivement de 21.3% et 33,9%)¹²⁷. Tandis que l'étude menée, par Dong *et al* en 2014, sur le peuplier montre une augmentation de la dureté Shore de 34% après traitement avec 50% d'AF²⁹⁸.

e) Tests de durabilité en fonction du traitement

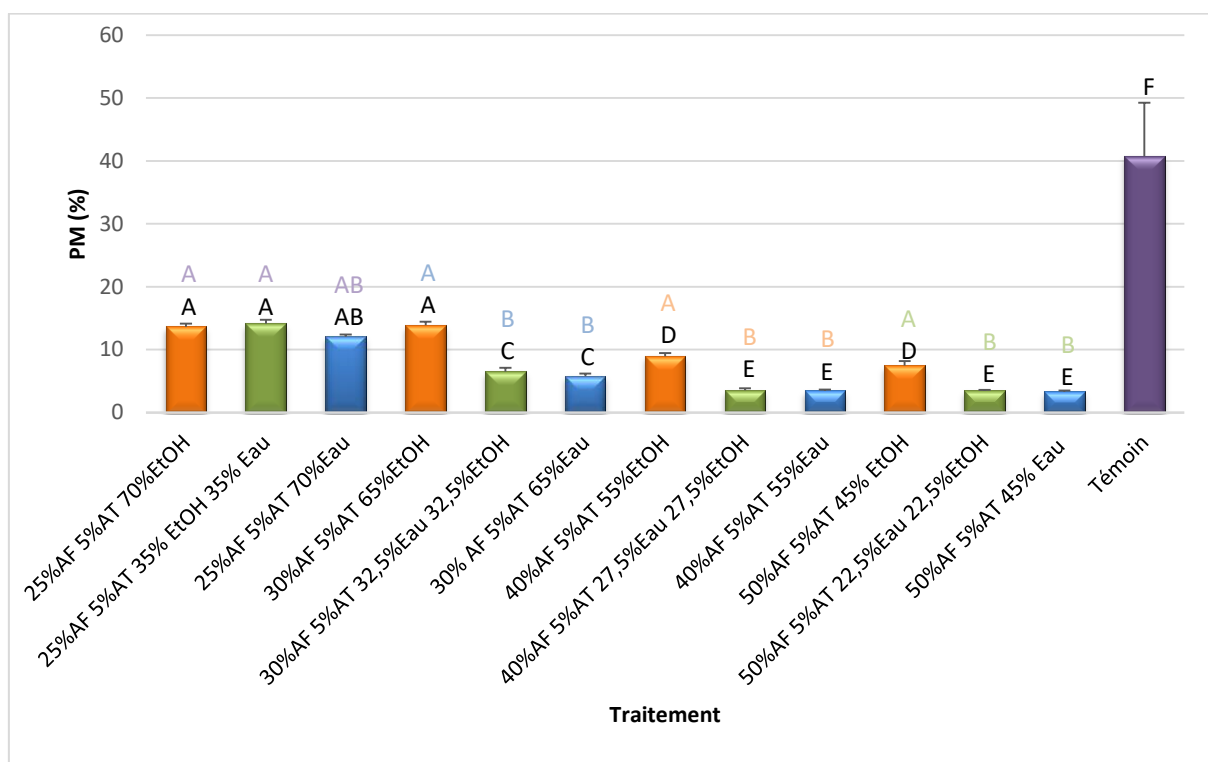
Les éprouvettes traitées ont été soumises à *C. versicolor*. Les pertes de masse (PM) des éprouvettes non lessivées sont reportées dans le graphe 29 et celles des lessivées dans le graphe 30.



Graphe 29: Perte de masse des éprouvettes traitées et non lessivées
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

D'après les résultats reportés dans le graphe 29, la souche de *Coriolus versicolor* apparaît comme suffisamment virulente, en effet le bois non traité est fortement dégradé avec une perte de masse de 43%. Les résultats des traitements appliqués aux échantillons de hêtre se montrent efficaces pour limiter la PM. Cependant certaines solutions d'imprégnation permettent de mieux protéger le matériau. A une concentration fixe en

AF, le changement de solvant de l'éthanol à l'eau permet de réduire la dégradation du matériau : cette baisse est de 16% avec 25% AF, de 53% avec 30% AF, de 62% avec 40% AF et de 57% avec 50% d'AF. L'hypothèse de cette amélioration serait vraisemblablement liée à la meilleure solubilité du catalyseur en phase aqueuse qu'en phase organique. D'autre part, l'augmentation de la concentration en monomère furanique dans la solution permet d'aboutir à un matériau plus résistant. La perte de masse moyenne pour chaque concentration, en prenant compte des résultats dans les trois solvants, est de 10,2%, 7,1%, 4,9% et 4,1% respectivement à 25%, 30%, 40% et 50% d'alcool furfurylique. Si la baisse est marquée jusque 40%, le traitement avec 50% d'AF ne modifie pas significativement la perte de masse. Même si l'ensemble des traitements induit une amélioration de la résistance, une solution contenant 40% ou 50% d'alcool furfurylique dans une solution aqueuse permet de mieux protéger le matériau de l'attaque de *C.versicolor*. Li *et al* en 2015 ont eux aussi montré l'efficacité d'un traitement de furfurylation avec 50% d'AF sur le pin (*Pinus massoniana*). Suite à l'imprégnation et la polymérisation de la solution, les pertes de masse étaient de 2,1% et 2,2% après l'attaque de *C.versicolor* et *G.trabeum*²⁹⁰.



Graph 30 : Perte de masse des éprouvettes traitées et lessivées
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Le graphe 30 présente les résultats des pertes de masse des éprouvettes traitées et lessivées. Les éprouvettes témoins attestent de la virulence de la souche avec une perte de masse de 41%. Les résultats obtenus après lessivage sont semblables à ceux présentés précédemment. L'imprégnation de l'alcool furfurylique dans l'eau permet de réduire la dégradation du matériau par rapport à celle réalisée dans l'éthanol. Cette différence se voit particulièrement avec les solutions à 30%, 40% et 50% d'AF avec une baisse de la PM de 58%, 61% et 55% respectivement. L'utilisation de l'AF en solution aqueuse procure au bois une meilleure protection vis-à-vis de *Cv*.

L'ajout croissant de monomère dans la solution limite l'attaque fongique limite l'attaque fongique. Les pertes de masse passent de 41% quand le bois n'est pas protégé, à 13,3% avec 25% d'AF et jusqu'à 4,7% avec 50% d'AF. Si une augmentation de 10% de la concentration en monomère de 40% à 50% n'engendre pas de différence, celle entre 30% et 40% permet d'abaisser significativement la PM.

Cette résistance semble ici corrélée à la charge en alcool furfurylique. Les traitements avec 40% ou 50% d'alcool furfurylique permettent d'atteindre des niveaux de modification qui limitent la dégradation fongique aussi bien sur des éprouvettes lessivées et non lessivées. Des résultats similaires sont obtenus dans d'autres études sur la furfurylation. Lande *et al* en 2004 ont travaillé sur du pin sylvestre furfurylé à différents niveaux de modification. Avec un WPG de 25%, les pertes de masse après attaque de *P.placenta* et *P.chrysosporium* sont de 9,2% et 4,5% respectivement. Une augmentation de ce gain de masse à 125% permet de réduire nettement cette attaque fongique avec une PM de 1,7% et 2,4%¹⁰⁰. Stamm en 1977 a étudié les propriétés des essences de pin et de peuplier après imprégnation de solutions d'alcool furfurylique. Il met en évidence l'influence du taux de monomère dans la diminution des PM après attaque fongique. Par exemple sur le peuplier jaune, les pertes de masse sont de 1,3% avec une teneur en résine de 50% et de 0,02% avec 81% de résine²⁹⁹.

L'influence du solvant d'imprégnation et la concentration en alcool furfurylique a été étudiée afin de déterminer le traitement de furfurylation le plus efficace. Si toutes les propriétés sont intéressantes, deux retiennent particulièrement notre attention quand le hêtre est utilisé : la stabilité dimensionnelle et la durabilité. A cet égard, le meilleur

traitement est celui dont la concentration en monomère est la plus élevée (50%) et dont l'imprégnation est réalisée dans l'eau. Ce traitement permet d'obtenir une ASE de 66% et une perte de masse de 3% suite au test de durabilité.

II.2.3. Essais complémentaires : Effet de l'augmentation importante du catalyseur ou du monomère sur les propriétés du bois composite

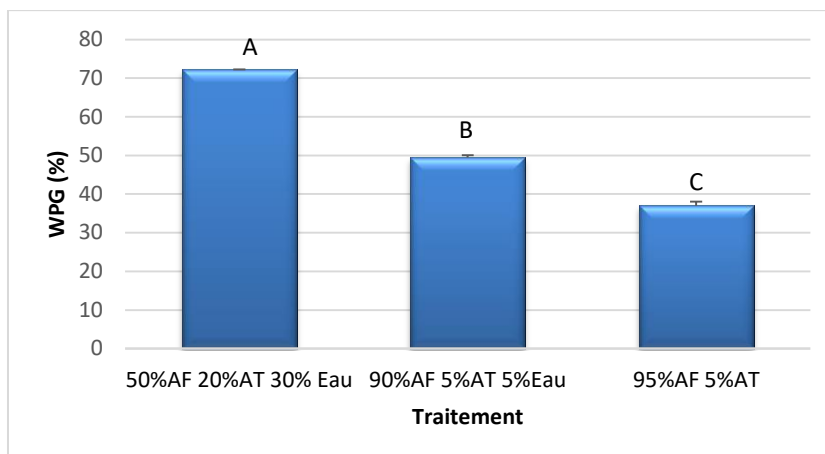
La quantité maximale de monomère testée jusqu'à maintenant est de 50%. Il s'agit d'une charge importante, surtout au niveau industriel où il faut prendre en compte le coût des matières premières. Les propriétés du bois traité sont d'ores et déjà améliorées, particulièrement sur deux points cruciaux : la résistance fongique et la stabilité dimensionnelle. Cependant afin de compléter ce travail, des essais complémentaires ont été réalisés. Les quantités d'alcool furfurylique ou de catalyseur ont été augmentées de manière exagérées (Tableau 28). Nous supposons que l'augmentation de l'un ou l'autre de ces paramètres pourrait permettre d'obtenir un bois traité encore plus performant. Les résultats des caractérisations sont présentés ci-dessous.

Tableau 28 : Solutions d'imprégnation des essais complémentaires

Concentration AT (% ^m /m)	Concentration AF (% ^m /m)	Concentration eau (% ^m /m)
20	50	30
5	90	5
5	95	0

a) Gain de masse

Les résultats du gain de masse en fonction de la solution d'imprégnation sont présentés dans le graphe 31, ci-dessous.



Graphie 31 : Gain de masse en fonction de la solution d'imprégnation
 Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Le gain de masse varie de 37 à 72% selon le traitement. La comparaison entre les traitements montre que l'augmentation en AF, jusqu'à des quantités avoisinant les 100%, ne permet pas d'obtenir des WPG supérieurs à 50% : ils sont de 37% et 49,5% avec respectivement 95% et 90% d'AF. Ces résultats sont comparables, voire inférieurs à ceux obtenus avec des solutions à 50% (dans un mélange éthanol/eau ou eau seul). La différence entre ces deux solutions peut s'expliquer par la présence d'eau dans l'une d'elle qui permettrait de fournir plus de protons influençant le taux initial de polymérisation qui est pH dépendant¹¹².

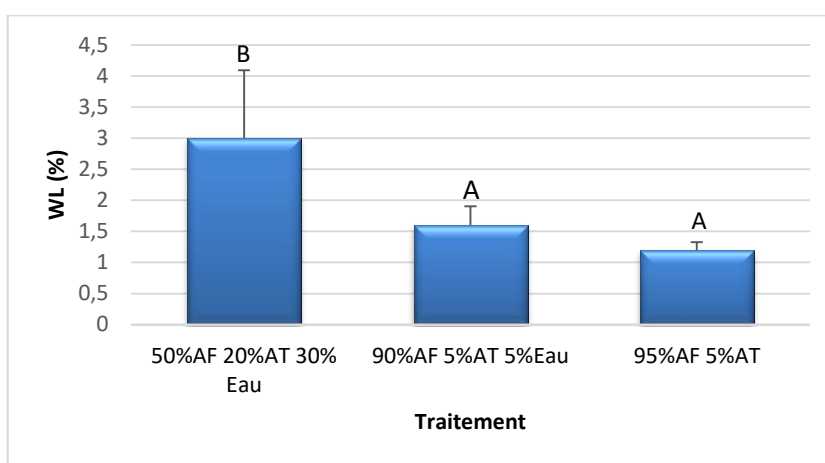
Une solution avec 20% d'AT donne un gain de masse de 72%. Il s'agit du meilleur résultat obtenu. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette augmentation : i) plus de monomères sont polymérisés grâce à la quantité importante de catalyseur ; l'acide tartrique ne serait pas limitant dans les réactions de polymérisation comme cela pouvait être le cas dans les solutions précédentes, le ratio catalyseur/monomère ayant augmenté (passant de 0,1 à 0,4). ii) les résultats précédents ont montré que l'acide tartrique ne se comportait pas uniquement comme un catalyseur mais réagissait avec le bois et l'alcool furfurylique. Cette augmentation en catalyseur peut entraîner un gain de masse plus important dû à ces interactions.

L'augmentation substantielle en monomère ne permet pas d'obtenir un gain de masse similaire au taux d'AF dans la solution, ni une différence nette avec des solutions contenant 50% d'AF. Par contre une quantité importante en catalyseur permet une nette amélioration du WPG. Ces résultats doivent maintenant être confrontés à un cycle de

lessivage, afin de déterminer si cela joue ou non sur la rétention du polymère, ainsi que sur la performance du bois traité.

b) Lessivage

Les éprouvettes imprégnées et polymérisées par des solutions contenant un taux important en AF ou en catalyseur ont été soumises à un test de lessivage. Les résultats exprimés en perte de masse sont illustrés dans le graphe 32.



Graphe 32 : Perte de masse après lessivage des éprouvettes traitées
 Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

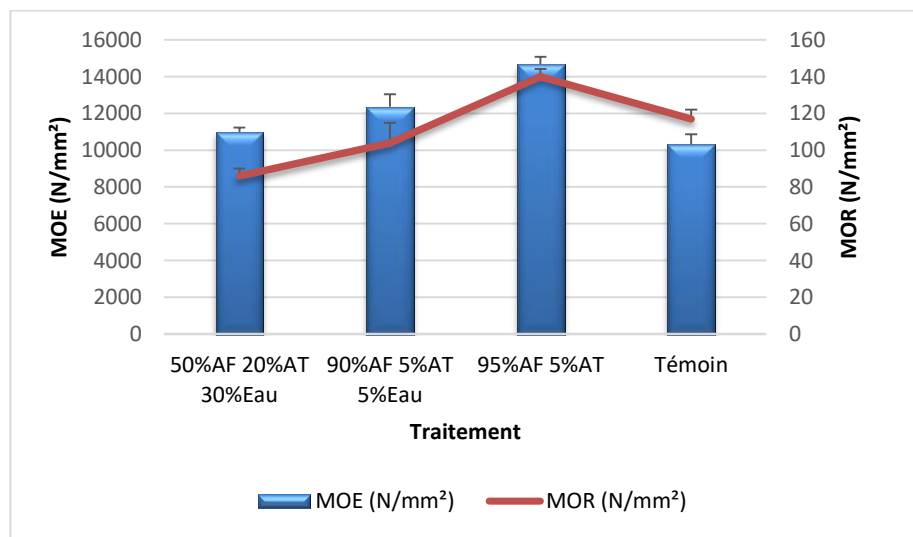
La perte de masse suite au lessivage des éprouvettes est comprise entre 1,2% et 3% selon le traitement. L'analyse statistique indique que les traitements sont différents entre eux (p-value 0.00334). La différence provient des traitements dont les solutions contiennent une quantité importante en AF par rapport à celui chargé en catalyseur (lettres différentes).

La perte de masse la plus importante (3%) est atteinte dans le cas d'échantillons imprégnés avec une solution contenant 20% d'acide tartrique. L'écart-type apparaît très important, ce résultat est donc sujet à caution et pourrait s'avérer similaire au résultat à 90% et 95% d'AF. Suite à l'imprégnation de solutions contenant 90% et 95% AF, les PM sont respectivement de 1,6% et 1,2%. Ces résultats sont similaires aux imprégnations suivantes : 50% d'alcool furfurylique dans l'éthanol ou dans un mélange éthanol/eau, ainsi que les solutions dans l'eau. Les pertes de masse suite à cette série d'imprégnation

se révèlent soit plus importantes que le même traitement avec 5% de catalyseur (2% contre 3%), soit similaires. L'augmentation en monomère ou en catalyseur ne permet pas de limiter la perte de masse suite au lessivage.

c) Performances mécaniques

Les mesures de MOE et de MOR ont été réalisées suite aux essais d'imprégnation et de polymérisation. Les résultats sont donnés dans le graphe ci-dessous (Graphe 33).



Graphe 33 : Effet de l'imprégnation de solution d'alcool furfurylique sur la mesure du MOE et du MOR

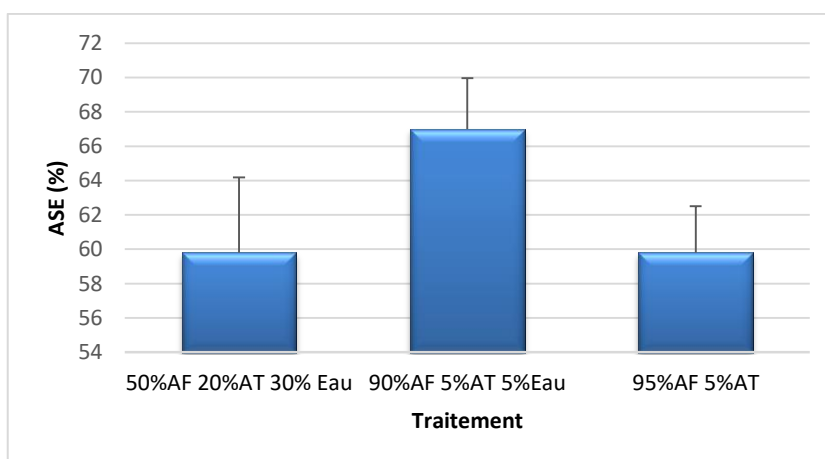
Le traitement à base d'alcool furfurylique modifie le module d'élasticité du bois par rapport aux échantillons non traités. Il varie de 11000 MPa à 14677MPa selon le traitement et est supérieur à celui du témoin, 10300 MPa. Ce module apparaît plus faible avec un traitement à 20% de catalyseur par rapport à ceux contenant 5% d'AT. Il s'agit du plus faible module d'élasticité enregistré par rapport à la troisième campagne. Concernant les imprégnations avec 90% ou 95% d'AF, le MOE augmente avec la charge en monomère.

Le module de rupture est lui aussi modifié. Il varie de 86 MPa à 140 MPa. Les traitements avec 20% de catalyseur et 90% AF donnent des MOR plus faibles que pour le traitement avec 95% AF ou que le témoin. Le bois traité avec 20% d'acide tartrique se révèle plus fragile que les autres. L'apport important de catalyseur semble rendre le bois moins rigide

qu'avec d'autres traitements. Par ailleurs, les quantités élevées d'alcool furfurylique ne donnent pas de meilleurs résultats que les essais menés précédemment.

d) Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle a été déterminée par la mesure de l'ASE sur des éprouvettes traitées avec de l'alcool furfurylique. Les résultats sont présentés dans le graphe 34.



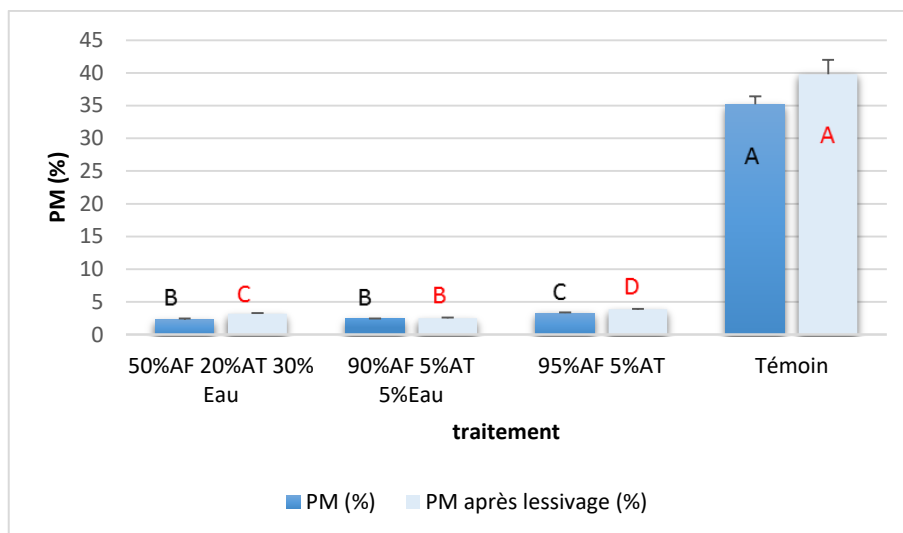
Graphe 34 : Efficacité antigonflement après imprégnation et polymérisation de solutions

Comme tous les traitements impliquant l'alcool furfurylique testés, la stabilité dimensionnelle est améliorée. L'ASE varie de 60% à 67% selon le traitement. L'analyse statistique réalisée ne montre pas de différence significative entre les traitements en raison des écarts-types importants. Les résultats obtenus, suite à l'imprégnation de ces trois solutions, sont presque identiques aux trois traitements dont la solution contenait 50% d'AF (ASE de 60,3%, 64,5% et 66,4% respectivement dans l'EtOH, EtOH/eau et eau). Une ASE limite semble avoir été atteinte dès l'imprégnation avec 50% d'alcool furfurylique. Une augmentation en monomère ne permet plus d'améliorer significativement cette valeur.

Des charges aussi importantes en monomère ou en catalyseur ne permettent pas d'obtenir une meilleure stabilité, l'ASE est comparable aux traitements avec 50% d'AF et 5% d'AT. La résistance à l'attaque fongique finira de déterminer si de tels traitements peuvent s'avérer bénéfiques.

e) Tests de durabilité

La perte de masse a été déterminée suite à l'attaque fongique de *Coriolus versicolor* sur des éprouvettes lessivées et non lessivées (Graphe 35).



Graph 35 : Résistance à l'attaque fongique d'éprouvettes traitées avec de l'alcool furfurylique
Les traitements possédant la même lettre ne sont pas significativement différents ($\alpha = 0.05$)

Les pertes de masse d'éprouvettes lessivées ou non sont inférieures à celles obtenues avec les témoins. L'analyse statistique réalisée sur les deux modalités (sans et avec lessivage) montrent qu'ils existent des différences de pertes de masse selon les traitements (p-value (sans) $3.44e-10$ et (avec) $9.42e-13$).

Sans lessivage, les traitements avec 20% d'acide tartrique ou avec 90% d'AF donnent respectivement une perte de masse de 2,3% et 2,4%, ces derniers ne sont pas significativement différents entre eux. Le traitement avec 95% d'alcool furfurylique s'avère moins résistant que les deux solutions précédentes avec une perte de masse de 3,3%. Ce résultat est néanmoins très satisfaisant au regard du taux de dégradation du témoin. Après lessivage, les pertes de masse sont comprises entre 2,5% et 3,9% selon le traitement. La solution contenant 90% d'AF est la plus efficace parmi les trois, bien que toutes les PM soient faibles.

Les traitements contenant une charge importante en monomère ou en catalyseur permettraient d'atteindre une classe 1. Cependant ces mêmes PM sont obtenues pour des éprouvettes traitées avec 40 ou 50% d'alcool furfurylique dans l'eau. Des traitements

avec des quantités importantes en réactifs (monomère et/ou catalyseur) impliquent un coût plus élevé, sans gain de propriétés supplémentaires. Des solutions contenant 40 ou 50% d'AF dans l'eau, avec 5% d'acide tartrique, permettent d'améliorer les performances du bois d'une manière équivalente.

II.3. Imprégnation et polymérisation à partir d'alcool furfurylique synthétisé en laboratoire

La production d'alcool furfurylique à l'échelle laboratoire a permis la réalisation d'imprégnation par vide-pression d'éprouvettes de hêtre de dimension 20 x 15 x 5 mm³. Le gain de masse a été mesuré. Le lessivage et la durabilité ont été testés afin d'évaluer la performance du matériau. La taille et le nombre d'échantillons n'ont pas permis de réaliser les autres caractérisations (propriétés mécaniques, stabilité dimensionnelle).

L'imprégnation des éprouvettes a été effectuée dans un appareil adapté à la quantité de solution (Voir Partie expérimentale). La polymérisation a eu lieu dans l'enceinte utilisée jusqu'ici. Le traitement testé est une solution contenant 30% AF - 5% AT – 70% Eau (%^m/_m). Les mesures sont présentées dans le tableau 29, ci-dessous.

Tableau 29 : Résultats de l'essai d'imprégnation et de polymérisation de solution d'alcool furfurylique produit en laboratoire

Mesures	
WPG (%)	26,3 ± 0,84
Lessivage (%)	2,5 ± 0,42
Perte de mase après <i>Coriolus versicolor</i> NL	5,3 ± 0,26
Perte de mase après <i>Coriolus versicolor</i> L	6 ± 0,32

Le gain de masse suite au traitement est de 26%. Ce résultat est similaire à celui obtenu sur les éprouvettes de grandes tailles (voir chapitre IX.C). L'alcool furfurylique produit en laboratoire a été distillé avant emploi afin d'éliminer toutes impuretés afin d'éviter d'affecter, potentiellement, les étapes du traitement. La source en monomère (commercial vs laboratoire) n'a pas d'impact sur l'étape de durcissement du polymère dans le bois.

Le lessivage a été réalisé selon la norme NF X 41-565. La perte de masse est de 2,5%. Ce résultat est légèrement supérieur à celui obtenu avec la solution à 30% d'alcool furfurylique commercial (2%) mais reste relativement faible par rapport à d'autres solutions testées auparavant.

La durabilité a été évaluée sur des éprouvettes lessivées et non lessivées. Les pertes de masse sont respectivement de 6% et 5,3%. L'attaque par *Coriolus versicolor* a causé une PM similaire aux éprouvettes traitées par la même solution d'alcool furfurylique commercial. Par rapport aux traitements avec 40 ou 50% d'AF, la dégradation est plus importante mais n'est pas liée à la provenance du monomère.

Au vu des résultats présentés et comme nous pouvions l'attendre, la source en alcool furfurylique ne joue pas de rôle sur les performances du bois traité. La quantité en monomère est ici le seul facteur pouvant influencer les résultats. Le hêtre comme source d'alcool furfurylique est donc validé à l'échelle laboratoire.

L'étude de la furfurylation du bois de hêtre s'est révélée satisfaisante. Si l'imprégnation du bois n'a pas posé de problème, la polymérisation a nécessité une mise au point plus importante. En effet les solutions contenant de l'eau ont nécessité une rampe de polymérisation différente de l'éthanol, afin d'éviter les fissures et le problème de stabilisation de la masse.

Une fois ces conditions déterminées, les traitements de furfurylation réalisés ont permis d'améliorer les propriétés du bois. La concentration et le choix du catalyseur, ainsi que le taux de monomère d'alcool furfurylique et le solvant ont été étudiés afin de déterminer les meilleurs paramètres. Sans surprise des concentrations importantes en catalyseur et en alcool furfurylique permettent d'obtenir de bons résultats, en particulier sur les mesures d'ASE et de PM. Cependant des concentrations excessives (90% et plus d'AF ou 20% AT) ne sont pas nécessaires, le matériau n'acquière pas un gain supplémentaire de propriétés. Si la furfurylation du bois est souvent réalisé en présence d'anhydride maléique, il s'est avéré que le choix de l'acide tartrique était tout

aussi, voire plus efficace. En outre ce catalyseur permet de valoriser un sous-produit vinicole.

Même si le bois furfurylé s'avère plus rigide, il est aussi plus fragile. Ce point reste à améliorer. Au final la stabilité dimensionnelle et la durabilité du matériau ont été renforcées. Bien que la résistance ait été démontrée sur d'autres essences avec d'autres souches fongiques, il serait intéressant de réaliser ces essais sur le hêtre traité. Enfin il serait nécessaire de procéder à la mesure de la résistance du bois furfurylé aux termites.

Conclusion Générale

La présence importante du hêtre dans les forêts françaises et en particulier dans la région Grand-Est, fait de cette essence une ressource intéressante à exploiter. Jusqu'à maintenant le hêtre était surtout utilisé comme matériau de fabrication d'objets notamment dans la cuisine ou les jouets. Il n'est pas utilisé en extérieur, notamment en bardage ou en terrasse, à cause de deux problèmes majeurs : sa faible stabilité dimensionnelle et sa faible durabilité naturelle. Le bois de hêtre est en effet sensible aux attaques biotiques et aux changements d'humidité et nécessite un traitement pour une utilisation extérieure. Par ailleurs, la réglementation actuelle restreint de plus en plus l'usage de certains produits biocides en raison des risques de toxicité pour l'environnement et pour l'homme. Cette évolution entraîne le développement de nouveaux procédés comme le traitement thermique ou la modification chimique du bois. Le procédé de furfurylation du bois fait partie de ces nouvelles méthodes. Cette technique consiste à imprégner de l'alcool furfurylique, qui en présence de catalyseur et sous l'effet de la chaleur, polymérise au sein du bois. La furfurylation du bois est un procédé non biocide, ce qui limite son impact sur l'environnement, et est déjà connu et commercialisé (Kebony et NobelWood) sur le pin radiata.

Nous avons souhaité mettre au point cette méthode de préservation sur du bois de hêtre. Il a donc été traité avec plusieurs solutions d'alcool furfurylique puis caractérisé afin d'évaluer les performances en fonction du traitement appliqué. Dans un premier temps, les conditions d'imprégnation et de polymérisation ont été définies. Si les formulations dans l'éthanol n'ont pas posé de problème, celles dans l'eau ont nécessité un ajustement de la rampe de polymérisation et du temps de ressuyage. Au final, le bois obtenu ne présente pas de traces de fissures et est d'une couleur homogène.

L'efficacité du traitement est impactée par de nombreux paramètres, notamment le choix du catalyseur, la dilution de la solution, la charge en monomère et/ou en catalyseur. Ces paramètres influencent la vitesse et le degré de polymérisation, ainsi que les propriétés du bois. La première campagne d'imprégnation dans l'éthanol a permis de déterminer la quantité de catalyseur permettant d'obtenir une amélioration notable des performances du bois. Un traitement contenant 5% de catalyseur permet d'obtenir une meilleure

résistance à l'attaque de *Coriolus versicolor* et limite le retrait volumique. Les résultats obtenus bien qu'encourageants ne sont pas aussi satisfaisants qu'attendus. La deuxième campagne a étudié l'influence de différents catalyseurs sur les propriétés du bois. Si l'anhydride maléique est le catalyseur le plus utilisé, il se révèle moins efficace que d'autres, notamment par rapport à l'acide tartrique. Ce dernier permet d'améliorer en particulier la durabilité, la dureté, ainsi que la stabilité dimensionnelle. Autre avantage de ce catalyseur, il provient des déchets viticoles qui seraient alors valorisés. La dernière campagne a servi à déterminer la quantité optimale d'alcool furfurylique, nécessaire à une amélioration accrue des performances du bois, ainsi que le meilleur solvant d'imprégnation. L'utilisation d'une solution contenant un minimum de 40% de monomère permet d'améliorer nettement les propriétés. Le bois traité a une résistance accrue au lessivage. Les propriétés mécaniques sont peu impactées par le traitement, à l'exception de la dureté qui augmente. La stabilité dimensionnelle augmente grâce à la présence de polymère d'alcool furfurylique, au sein de la paroi cellulaire, empêchant l'interaction entre les molécules d'eau et le bois. Pour finir le bois traité se montre résistant face à l'attaque de *Coriolus versicolor*. Afin de rester le plus « propre » possible et de travailler avec une source facilement disponible, l'utilisation de l'eau s'avère être la meilleure solution. De plus les traitements dans l'eau présentent de meilleurs résultats que dans l'éthanol ou dans le mélange eau/éthanol. Afin de compléter cette étude, la concentration en monomère a été poussée à son maximum, de même pour le catalyseur. Les résultats obtenus sont similaires à ceux des essais avec 40-50% d'alcool furfurylique et avec 5% de catalyseur. A partir d'un certain gain de masse, les propriétés ne semblent plus augmenter de manière significative. Le choix d'une solution contenant une charge en monomère et en catalyseur plus faible permet de limiter le coût du traitement, tout en ayant un matériau renforcé. La prochaine étape consiste à mettre en place la furfurylation du hêtre au niveau industriel, tout en ayant conscience qu'un certain nombre de verrous technologiques existe (le temps de séchage, capacité du réacteur, ...).

Par ailleurs, l'originalité de cette thèse repose sur la valorisation d'une ressource sous-exploitée et sur la production de monomères furaniques issus d'une source sous-valorisée, la sciure de hêtre. Cette dernière est déjà utilisée dans divers domaines comme la production de panneaux à particules ou pour le bois énergie. Cependant au vu de sa

composition chimique, riche en fraction hémicellulosique et en particulier en pentoses, cette ressource pourrait être valorisée pour produire du furfural.

Une hydrodistillation a été développée afin d'hydrolyser la sciure, tout en récupérant les molécules obtenues. Les essais menés ont permis d'obtenir la molécule de furfural, sans autres composés issus de la dégradation des fractions polymériques du bois. Sur les différents facteurs jouant sur le rendement en furfural, la température, la concentration en acide ou encore le choix de l'acide sont des paramètres primordiaux dans la méthode développée. La production de furfural a été réalisée à partir de la sciure de hêtre, de manière quantitative avec un rendement relativement important au vu de la méthode. Afin d'obtenir le plein potentiel de la ressource, des essais en réacteur fermé pourront être testés par la suite afin d'obtenir un rendement plus important. Par ailleurs à la fin de la réaction un résidu solide est obtenu. Il serait intéressant de connaître le potentiel de cette matière comme source de molécules, notamment le 5-hydroxymethylfurfural, ou comme matériaux composites. Ces voies seraient intéressantes à analyser, à développer afin de valoriser au maximum la ressource. Au final, cette étude a permis de montrer que la sciure de hêtre avait le potentiel pour être une source de molécules. Ici le furfural précurseur de l'alcool furfurylique nécessaire pour le traitement de furfurylation appliqué au bois.

Afin de compléter cet objectif, une synthèse d'alcool furfurylique plus respectueuse de l'environnement a été développée. En lieu et place d'une hydrogénation nécessitant une température et/ou une pression importante, pouvant induire la formation de produits secondaires, une hydrogénation par transfert d'hydrogène a été utilisée. La source de formiate, le catalyseur ainsi que les équivalences sont autant de paramètres affectant la conversion du furfural en alcool furfurylique. La réduction d'autres composés naturels carbonylés nécessite l'ajustement des conditions expérimentales.

Afin de montrer la faisabilité de ce projet dans sa globalité, des éprouvettes de hêtre ont été traitées par furfurylation. Le furfural produit a été distillé afin d'obtenir un produit pur avant sa réduction. L'hydrogénation a été réalisée dans les mêmes conditions que pour le furfural commercial et une conversion similaire a été obtenue. Une fois la quantité d'alcool furfurylique suffisante, un traitement à 30% dans l'eau a été imprégné dans des éprouvettes de hêtre. Les mesures du gain de masse, du lessivage et de la

durabilité donnent des résultats proches du traitement à 30% d'alcool furfurylique commercial. Seule la charge en monomère a une influence sur les performances du matériau, mais au vu de la quantité d'alcool furfurylique produit en laboratoire seul un traitement à 30% était envisageable.

Cet essai final montre que le hêtre est non seulement une essence ayant le potentiel pour produire des molécules de plus hautes valeurs ajoutées mais que son bois massif pourrait finalement être exploité pour des usages en extérieur comme les terrasses ou les bardages grâce à un traitement performant et respectueux de l'environnement, la furfurylation.

REFERENCES

1. IGN. *La forêt en chiffres et en cartes*. (2012). <http://www.ign.fr/institut/autres-publications/foret-en-chiffres-en-cartes>
2. Agreste. Récolte de bois en France métropolitaine de 2002 à 2015. (2015). <http://agreste.agriculture.gouv.fr>
3. Agreste. Production de sciages, bois sous rails et merrains en France métropolitaine de 2005 à 2015. (2015). <http://agreste.agriculture.gouv.fr>
4. Agreste Lorraine. *La filière forêt-bois en Lorraine : des atouts pour l'avenir*. (2015). <http://agreste.agriculture.gouv.fr>
5. Agreste. La filière forêt-bois en Alsace - Champagne - ARdenne - Lorraine. 1–2 (2016). <http://agreste.agriculture.gouv.fr>
6. *Manual of decisions for implementation of directive 98/8/EC concerning the placing on the market of biocidal products*. (2011). <http://ec.europa.eu/DocsRoom/>
7. Hoydonckx, H. E. et al. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007).
8. *Approche de la valorisation actuelle des produits connexes de la filière bois forêt en Lorraine. Situation actuelle et perspectives*. (2006). <http://www.gipeblor.com>
9. *NF B50-003 Bois - Vocabulaire*. (1985).
10. Sjöström, E. in *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications* 71–89 (Academic Press, 1993). doi:10.1016/B978-0-08-092589-9.50008-5
11. Lebourgeois, F. & Merian, P. Principes et méthodes de la dendrochronologie. 85 (2012).
12. Triboulot, P. & Trouy-Triboulot, M.-C. Matériau bois Structure et caractéristiques. *Tech. l'ingénieur* (2012).
13. Thomas, R. J. Wood: Structure and Chemical Composition. *ACS Symp. Ser.* **43**, 1–23 (1977).
14. Fengel, D., Wegener, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. (Walter de Gruyter, 1984).
15. Morais, M. C. & Pereira, H. Variation of extractives content in heartwood and sapwood of Eucalyptus globulus trees. *Wood Sci. Technol.* **46**, 709–719 (2012).
16. Miranda, I., Gominho, J., Lourenço, A. & Pereira, H. Heartwood, extractives and pulp yield of three Eucalyptus globulus clones grown in two sites. *Appita J.* **60**, 485–488 (2007).
17. Stevanovic, T. & Perrin, D. *Chimie du bois*. (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009).
18. Kirker, G. T., Blodgett, A. B., Arango, R. A., Lebow, P. K. & Clausen, C. A. The role of extractives in naturally durable wood species. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **82**, 53–58

- (2013).
19. Nimz, H. Beech Lignin-Proposal of a Constitutional Scheme. *Angew. Chemie* **13**, 313–321 (1974).
 20. Takahashi, N. & Koshijima, T. Ester linkages between lignin and glucuronoxylan in a lignin-carbohydrate complex from beech (*Fagus crenata*) wood. *Wood Sci. Technol.* **22**, 231–241 (1988).
 21. Takahashi N., K. T. Molecular properties of lignin carbohydrates complexes from beech (*fagus crenata*) and pine (*Pinus densiflora*) woods. *Wood Sci. Technol.* **22**, 177–189 (1988).
 22. Lawoko, M., Henriksson, G. & Gellerstedt, G. Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps. *Biomacromolecules* **6**, 3467–3473 (2005).
 23. Timell, T. E. Wood Hemicelluloses: Part I. *Adv. Carbohydr. Chem.* **19**, 247–302 (1964).
 24. Sjöström, E. in *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications* 51–70 (Academic Press, 1993). doi:10.1016/B978-0-08-092589-9.50007-3
 25. Ebringerová, A. Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromol. Symp.* **232**, 1–12 (2006).
 26. Butterfield, B., Meylan, B. in *Three-dimensional structure of wood* 6–27 (Springer Netherlands, 1980).
 27. Barnett, J. R. & Bonham, V. a. Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biol. Rev. Camb. Philos. Soc.* **79**, 461–472 (2004).
 28. Reis, D., Vian, B. & Roland, J. Cellulose-glucuronoxylans and plant cell wall structure. *Micron* **25**, 171–187 (1994).
 29. Bois et eau. Available at: http://www.cndb.org/?p=bois_et_eau.
 30. Leboucher, B. Fabriquer en bois massif : anticiper les variations. *le Bouvet* **167**, (2014).
 31. Armand, G. *Le hêtre autrement*. (Institut pour le développement forestier, 2002).
 32. CapDecision. *Etude sur les potentialités de développement du Hêtre*. (2010). <http://www.foretsetboisdelest.com/>
 33. von Wuehlisch, G. *Fagus sylvatica*. *EUFORGEN* 6p (2012).
 34. Teissier du Cros, E. *Le Hêtre*. (Institut national de la recherche agronomique, 1981).
 35. Dapía, S., Santos, V. & Parajó, J. C. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. *Biomass and Bioenergy* **22**, 213–221 (2002).
 36. Bodîrlau, R., Teaca, C.A., Spiridon, I. Chemical modification of beech wood: effect on thermal stability. *BioresourceTechnol.* **3**, 789–800 (2008).
 37. Popescu, M. C., Popescu, C. M., Lisa, G. & Sakata, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *J. Mol.*

- Struct.* **988**, 65–72 (2011).
38. Demirbaş, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. *Energy Convers. Manag.* **44**, 1481–1486 (2003).
 39. Schwiderski, M., Kruse, A., Grandl, R. & Dockendorf, D. Kinetics of the AlCl₃catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood. *Rsc Adv.* **4**, 45118–45127 (2014).
 40. Candelier, K. *et al.* Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen or vacuum. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 677–681 (2013).
 41. Simon, M. *et al.* Optimization of a formic/acetic acid delignification treatment on beech wood and its influence on the structural characteristics of the extracted lignins. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **89**, 128–136 (2014).
 42. CIRAD. Tropix 7 _ Hêtre. 1–4 (2012).
 43. European Beech | The Wood Database - Lumber Identification (Hardwoods). <http://www.wood-database.com/european-beech/>.
 44. 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. (2016).
 45. Deglise, X., Merlin, A. in *Durabilité des bois et problèmes associés* (ed. Publications, H. S.) 229–276 (2001).
 46. Clausen, C. A. Bacterial Associations with Decaying Wood : a Review. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **37**, 101–107 (1996).
 47. Daniel, G. Microview of wood under degradation by bacteria and fungi. *Wood Deterior. Preserv.* pp 34–72. (2003).
 48. Rowell, R. M. *Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites*. (CRC Press, 2005).
 49. Dirol, D. in *Durabilité des bois et problèmes associés* (ed. Publications, H. S.) 193–228 (2001).
 50. Wilcox, W. W. Anatomical changes in wood cell walls attacked by fungi and bacteria. *Bot. Rev.* **36**, 1–28 (1970).
 51. Goodell, B., Qian, Y. & Jellison, J. Fungal Decay of Wood : Soft Rot — Brown Rot — White Rot. *Dev. Commer. wood Preserv.* **982**, pp 9-31 (2008).
 52. Gérardin, P. Chimie et biologie de la préservation. *Cours Master FAGE* (2008).
 53. CTBA+. *Guide pratique : Protection & lutte contre les pathologies du bois dans le bâti*. (2015).
 54. Pruvost, A. . in *Durabilité des bois et problèmes associés* (ed. Publications, H. S.) 105–132 (2001).

55. Pruvost, A. . in *Durabilité des bois et problèmes associés* (ed. Publications, H. S.)133–166 (2001).
56. FCBA. *Utilisation du hêtre en construction : le point sur les études FCBA*. (2015).
57. Termites - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer. Available at: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Termites,13631.html>.
58. Gambetta, A. in *Durabilité des bois et problèmes associés* (ed. Publications, H. S.) 167–189 (2001).
59. NF 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. (2013).
60. Dirol, D. in *Durabilité des bois et problèmes associés* (ed. Publications, H. S.)53–103 (2001).
61. Sablík, P., Giagli, K., Pařil, P., Baar, J. & Rademacher, P. Impact of extractive chemical compounds from durable wood species on fungal decay after impregnation of nondurable wood species. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **74**, 231–236 (2016).
62. Taylor, A.M., Gartner, B.L., Morrell, J. . Heartwood formation and natural durability - a review. *Wood Fiber Sci.* **34**, 587–611 (2002).
63. NF EN 460 Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Durabilité naturelle du bois massif - Guide d'exigences de durabilité du bois pour son utilisation selon les classes de risque. (1994).
64. NF EN 351-1 Durabilité du bois et des produits à base de bois - Bois massif traité avec produit de préservation - Partie 1 : classification des pénétrations et rétentions des produits de préservation. (2007).
65. Centre technique du bois et de l'ameublement CTBA. *Produits de preservation*. (2007).
66. NF B50-105-3 Durabilité des bois et des matériaux dérivés du bois - Bois et matériaux à base de bois traités avec un produit de préservation préventif - Partie 3 : spécifications de préservation des bois et matériaux à base de bois et attestation de trait. (2014).
67. Murphy, B. L. & Brown, J. Environmental Forensics Aspects of PAHs from Wood Treatment with Creosote Compounds. *Environ. Forensics* **6**, 151–159 (2005).
68. Freeman, M. H., Shupe, T. F., Vlosky, R. P. & Barnes, H. M. Past, Present, and Future of the Wood Preservation Industry. *For. Prod. J.* 8–15 (2003).
69. Barnes, H. . Wood preservation. *Encyclopedia of Pest Management* 719–721 (2007).
70. Humphrey, D. G. The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives. *Rev. Inorg. Chem.* **22**, 1–40 (2002).
71. Lebow, S. T. & Morrell, J. J. Interactions of ammoniacal copper zinc arsenate (ACZA) with douglas fir. *Wood Fiber Sci.* **27**, 105–118 (1995).
72. Freeman, M. H., McIntyre, C. R. & Jackson, D. A Critical and Comprehensive Review of

- Boron in Wood Preservation. *Proc. Am. Wood Prot. Assoc.* 279–294 (2009).
73. Hill, C. *Wood modification : Chemical, thermal and other processes.* (2006).
 74. Hon, D. *Chemical modification of lignocellulosic materials.* (1996).
 75. O’Leary, P. & Hodges, P. A. The relationship between full penetration uptake and swelling of different fluids. *Wood Sci. Technol.* **35**, 217–227 (2001).
 76. Borgin, K. & Corbett, K. Improvement of capillary penetration of liquids into wood by use of supersonic waves. *Wood Sci. Technol.* **4**, 189–194 (1970).
 77. Norimoto, M. in *Wood and cellulosic chemistry* 573–598 (2001).
 78. Hill, C. A. S., Cetin, N. S. & Ozmen, N. Potential catalysts for the acetylation of wood. *Holzforschung* **54**, 269–272 (2000).
 79. Li, J. Z., Furuno, T., Katoh, S. & Uehara, T. Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *J. Wood Sci.* **46**, 215–221 (2000).
 80. Nagarajappa, G. B., Pandey, K. K., Shinde, A. S. & Vagdevi, H. M. N-Bromosuccinimide (NBS)-An efficient catalyst for acetylation of wood. *Holzforschung* **70**, 421–427 (2016).
 81. Rowell, R. M. Chemical modification of wood: A short review. *Wood Mater. Sci. Eng.* **1**, 29–33 (2006).
 82. TitanWood. Guide d’information du bois Accoya. <http://accoya.com>
 83. Papadopoulos, A. N. & Hill, C. A. S. The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. *Holz als Roh - und Werkst.* **60**, 329–332 (2002).
 84. Hill, C. A. S., Hale, M. D., Ormondroyd, G. A., Kwon, J. H. & Forster, S. C. Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed to the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Holzforschung* **60**, 625–629 (2006).
 85. Hill, C. A. S., Curling, S. F., Kwon, J. H. & Marty, V. Decay resistance of acetylated and hexanoylated hardwood and softwood species exposed to *Coniophora puteana*. *Holzforschung* **63**, 619–625 (2009).
 86. Hill, C. A. S. *et al.* An investigation of cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **55**, 69–76 (2005).
 87. Ramsden, M. J., Blake, F. S. R. & Fey, N. J. The effect of acetylation on the mechanical properties, hydrophobicity, and dimensional stability of *Pinus sylvestris*. *Wood Sci. Technol.* **31**, 97–1 (1997).
 88. Özmen, N. Dimensional stabilisation of fast growing forest species by acetylation. *J. Appl. Sci.* **7**, 710–714 (2017).
 89. Schindler, W.D., Hauser, P. . in *Chemical finishing of textiles* 51–73 (Woodhead Publishing,

- 2004).
90. Becker KG. Weatherproof Shaped Beech Wood An Innovation. 1–16 (2005).
 91. Münchinger. Innovation in Window Application. 1–37
 92. Krause, A., Wepner, F., Xie, Y., Militz, H. in *Development of Commercial Wood Preservatives* **982**, 356–371 (2008).
 93. Militz, H. Treatment of timber with water-soluble dimethylol resin to improve their dimensional stability and durability. *Wood Sci. Technol.* **27**, 347–357 (1993).
 94. Dieste, A., Krause, A., Bollmus, S. & Militz, H. Physical and mechanical properties of plywood produced with 1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU)-modified veneers of *Betula* sp. and *Fagus sylvatica*. *Holz als Roh - und Werkst.* **66**, 281–287 (2008).
 95. Xie, Y. *et al.* Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung* **61**, 43–50 (2007).
 96. Verma, P., Junga, U., Militz, H. & Mai, C. Protection mechanisms of DMDHEU treated wood against white and brown rot fungi. *Holzforschung* **63**, 371–378 (2009).
 97. Verma, P., Dyckmans, J., Militz, H. & Mai, C. Determination of fungal activity in modified wood by means of micro-calorimetry and determination of total esterase activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **80**, 125–133 (2008).
 98. Ringman, R., Pilgård, A. & Richter, K. Effect of wood modification on gene expression during incipient *Postia placenta* decay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **86**, 86–91 (2014).
 99. Goldstein, I. & Dreher, W. Stable furfuryl alcohol impregnating solutions. *Ind. Eng. Chem.* **52**, 57–58 (1960).
 100. Lande, S., Westin, M. & Schneider, M. Properties of furfurylated wood. *Scand. J. For. Res.* **19**, 22–30 (2004).
 101. Venås, T. M., Thygesen, L. G. & Barsberg, S. Chemical reactions involved in furfurylation of solid wood - An investigation by ATR-IR spectroscopy. in *IRG/WP 06-40347*. 1–10 (2006).
 102. Thygesen, L. G., Barsberg, S. & Venås, T. M. The fluorescence characteristics of furfurylated wood studied by fluorescence spectroscopy and confocal laser scanning microscopy. *Wood Sci. Technol.* **44**, 51–65 (2010).
 103. Lande, S., Westin, M. & Schneider, M. Development of modified wood products based on furan chemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **484**, 367–378 (2008).
 104. Buchelt, B., Dietrich, T. & Wagenführ, A. Macroscopic and microscopic monitoring of swelling of beech wood after impregnation with furfuryl alcohol. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **70**, 865–869 (2012).
 105. Dunlop, A. P. & Peters, F. N. The Nature of Furfuryl Alcohol. *Industrial Eng. Chem.* **34**, 814–817 (1942).

106. Gandini, A. Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. *Polym. Chem.* **1**, 245–251 (2010).
107. Choura, M., Belgacem, N. M. & Gandini, A. Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules* **29**, 3839–3850 (1996).
108. Montero, A. L., Montero, L. A., Martínez, R. & Spange, S. Ab initio modelling of crosslinking in polymers. A case of chains with furan rings. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **770**, 99–106 (2006).
109. Gandini, A. The furan/maleimide Diels-Alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1–29 (2013).
110. Lande, S., Eikenes, M. & Westin, M. Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood. *Scand. J. For. Res.* **19**, 14–21 (2004).
111. Nordstierna, L., Lande, S., Westin, M., Karlsson, O. & Furó, I. Towards novel wood-based materials: Chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung* **62**, 709–713 (2008).
112. Wewerka, E. M. Investigation of the Polymerization of Furfuryl Alcohol with gel permeation chromatography. *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1671–1681 (1968).
113. Kim, T. *et al.* Acid-catalyzed furfuryl alcohol polymerization: Characterizations of molecular structure and thermodynamic properties. *ChemCatChem* **3**, 1451–1458 (2011).
114. Herold, N. *et al.* Effect of maleic anhydride content and ethanol dilution on the polymerization of furfuryl alcohol in wood veneer studied by differential scanning calorimetry. *BioResources* **8**, 1064–1075 (2013).
115. Gonzalez, R., Martinez, R. & Ortiz, P. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. *Makromol. Chem* **9**, 1–9 (1992).
116. Baysal, E., Ozaki, S. K. & Yalinkilic, M. K. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. *Wood Sci. Technol.* **38**, 405–415 (2004).
117. Esteves, B., Nunes, L. & Pereira, H. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *Eur. J. Wood Wood Prod.* **69**, 521–525 (2011).
118. Pilgard, A., Treu, A., Van Zeeland, A. N. T., Gosselink, R. J. A. & Westin, M. Toxic hazard and chemical analysis of leachates from furfurylated wood. *Environ. Toxicol. Chem.* **29**, 1918–1924 (2010).
119. Herold, N., Lenz, C. & Pfriem, A. Changes in Cell Wall Dimensions during the Different Stages of Furfuryl Alcohol Modification. *BioResources* **9**, 4756–4763 (2014).
120. Magalhaes, W. L. E. & Da Silva, R. R. Treatment of caribbean pine by in situ polymerization of styrene and furfuryl alcohol. *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1763–1769 (2004).

121. Hoydonckx, H.E., Van Rhijn, W.M., Van Rhijn, W., Hueting, D., et al. Renewable furfuryl resin technology for wood modification. in *European Conference on Wood Modification* 81–86 (2007).
122. Brynildsen, P., Myhre, E. Commercial development of VisorWood and Kebony Furfurylated Wood. in *European Conference on Wood Modification* 11–18 (2007).
123. Kebony. Kebony. <https://kebony.com/fr/>
124. Foreco. Foreco. www.foreco.nl/en/index.html.
125. Kebony. Essences de bois. <https://kebony.com/fr/>
126. Epmeier, H., Westin, M. & Rapp, A. Differently modified wood: Comparison of some selected properties. *Scand. J. For. Res.* **19**, 31–37 (2004).
127. Pfriem, A., Dietrich, T. & Buchelt, B. Furfuryl alcohol impregnation for improved plasticization and fixation during the densification of wood. *Holzforschung* **66**, 215–218 (2012).
128. Treu, A., Pilglard, A., Puttmann, S., Krause, A. & Westin, M. Material properties of furfurylated wood for window production. in *40th Annual Meeting of The International Research Group on Wood Protection and Beijing* 1–13 (2009).
129. Hadi, Y. S., Westin, M. & Rasyid, E. Resistance of furfurylated wood to termite attack. *For. Prod. J.* **55**, 85–88 (2005).
130. Westin, M., Rapp, A. & Nilsson, T. Field test of resistance of modified wood to marine borers. *Wood Mater. Sci. Eng.* **1**, 34–38 (2006).
131. Thybring, E. E. The decay resistance of modified wood influenced by moisture exclusion and swelling reduction. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **82**, 87–95 (2013).
132. Ringman, R., Pilgard, A., Brischke, C., Richter, K. Mode of action of brown rot decay resistance in modified wood : A review. *Holzforschung* **68**, 239–246 (2014).
133. Gascón-Garrido, P. et al. Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (*Reticulitermes* spp.). *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **82**, 13–16 (2013).
134. De Vetter, L., Depraetere, G., Janssen, C., Stevens, M., Van Acker, J. Methodology to assess both the efficacy and ecotoxicology of preservative-treated and modified wood. *Ann. For. Sci.* **65**, 504p1-p10 (2008).
135. T. Werpy. & G. Petersen. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates. **1**, (2004).
136. Bozell, J. J. & Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased

- products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s ‘Top 10’ revisited. *Green Chem.* **12**, 539–594 (2010).
137. IFC, the history of furfural. http://www.furan.com/furfural_historical_overview.html.
 138. Zeitsch, K. J. *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. (Elsevier, 2000).
 139. 2-Furaldéhyde (FT 40) - Fiche toxicologique - INRS.
http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_40.
 140. Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I. & López Granados, M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1144–1189 (2016).
 141. Lange, J. P., Van Der Heide, E., Van Buijtenen, J. & Price, R. Furfural-A promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* **5**, 150–166 (2012).
 142. Wojcik, B. . Catalytic hydrogenation of furan compounds. *Ind. Eng. Chem* **40**, 210–216 (1948).
 143. Kemp, Jr., L. C., Hamilton, G. B. & Gross, H. H. Furfural as a Selective Solvent in Petroleum Refining. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 220–227 (1948).
 144. Garrett, E. R. & Dvorchik, B. H. Kinetics and mechanisms of the acid degradation of the aldopentoses to furfural. *J. Pharm. Sci.* **58**, 813–820 (1969).
 145. Mamman, A. S. *et al.* Furfural: Hemicellulose/xyloseederived biochemical. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2**, 438–454 (2008).
 146. Bart Danon, Gianluca Marcotullio, W. D. J. Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. *Green Chem.* **16**, 39–54 (2014).
 147. Fusaro, M. B., Chagnault, V. & Postel, D. Reactivity of d-fructose and d-xylose in acidic media in homogeneous phases. *Carbohydr. Res.* **409**, 9–19 (2015).
 148. Anet, B. Y. E. F. L. J. 3-deoxyglycosuloses (3-deoxyglycosones) and the degradation of carbohydrates. *Adv. Carbohydr. Chem.* **19**, 181–218 (1964).
 149. Bonner, W. A. & Roth, M. R. The Conversion of D-Xylose-1-C14 into 2-Furaldehyde- α -C14. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5454–5456 (1959).
 150. Antal, M. J., Leesomboon, T., Mok, W. S. & Richards, G. N. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose. *Carbohydr. Res.* **217**, 71–85 (1991).
 151. Mansilla, H. D. *et al.* Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production. *Bioresour. Technol.* **66**, 189–193 (1998).
 152. UNCTAD/GATT. Making and marketing furfural : Added value for agro-industrial wastes. *Abstr. Trade Inf. Serv.* 3–7 (1979).

153. Riera, F. A., Alvarez, R. & Coca, J. Production of furfural by acid hydrolysis of corncobs. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **50**, 149–155 (1991).
154. Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A. & Laosiripojana, N. Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition. *Bioresour. Technol.* **101**, 4179–4186 (2010).
155. Sahu, R. & Dhepe, P. L. A one-pot method for the selective conversion of hemicellulose from crop waste into C5 sugars and furfural by using solid acid catalysts. *ChemSusChem* **5**, 751–761 (2012).
156. Sangarunlert, W., Piumsomboon, P. & Ngamprasertsith, S. Furfural production by acid hydrolysis and supercritical carbon dioxide extraction from rice husk. *Korean J. Chem. Eng.* **24**, 936–941 (2007).
157. Wondur Business and Technology Services. *Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture*. (2006).
158. Global Furfural Market on the Move with Double Digit Growth.
<http://www.bccresearch.com/pressroom/avm/global-furfural-market-on-the-move-with-double-digit-growth>.
159. Furfural - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit.
<https://www.ihc.com/products/furfural-chemical-economics-handbook.html>.
160. Win, D. T. Furfural – Gold from Garbage. *Assumpt. Univ. J. Technol.* **8**, 185–190 (2005).
161. Cai, C. M., Zhang, T., Kumar, R. & Wyman, C. E. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **89**, 2–10 (2014).
162. Zeitsch, K. J. Process for the manufacture of furfural. US6743928 B1 (2000).
163. Vedernikovs, N., Kampars, V., Puke, M., et al. Changes in the Birch Wood Lignocellulosic Composition in the Pretreatment Process. *Sci. J. RTU, Materials Sci. Appl. Chem.* **22**, 68–73 (2010).
164. Montané, D., Salvadó, J., Torras, C. & Farriol, X. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass and Bioenergy* **22**, 295–304 (2002).
165. Li, M. et al. A Two-Step Conversion of Corn Stover into Furfural and Levulinic Acid in a Water / Gamma-Valerolactone System. *BioResources* **11**, 8239–8256 (2016).
166. Herrera, a, Téllez-Luis, S. J., Ramírez, J. a & Vázquez, M. Production of xylose from sorghum straw using hydrochloric acid. *J. Cereal Sci.* **37**, 267–274 (2003).
167. Vázquez, M., Oliva, M., Téllez-Luis, S. J. & Ramírez, J. A. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production. *Bioresour. Technol.* **98**, 3053–3060

- (2007).
168. Gámez, S., González-Cabriaes, J. J., Ramírez, J. A., Garrote, G. & Vázquez, M. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *J. Food Eng.* **74**, 78–88 (2006).
 169. Gao, H. *et al.* Production of furfural from waste aqueous hemicellulose solution of hardwood over ZSM-5 zeolite. *Bioresour. Technol.* **172**, 453–456 (2014).
 170. Du, J. *et al.* Furfural Formation from Corn Cobs in a One-Pot Method Catalyzed by. in *International Conference on Advances in Energy and Environmental Science (ICAEEES)* 808–812 (2015).
 171. Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A. & Laosiripojana, N. Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts. *Fuel* **89**, 2873–2880 (2010).
 172. Peleteiro, S., Santos, V., Garrote, G. & Parajó, J. C. Furfural production from Eucalyptus wood using an Acidic Ionic Liquid. *Carbohydr. Polym.* **146**, 20–25 (2016).
 173. Zhang, L., Yu, H. & Wang, P. Solid acids as catalysts for the conversion of d-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid. *Bioresour. Technol.* **136**, 515–521 (2013).
 174. da Silva Lacerda, V. *et al.* A kinetic study on microwave-assisted conversion of cellulose and lignocellulosic waste into hydroxymethylfurfural/furfural. *Bioresour. Technol.* **180**, 88–96 (2015).
 175. Rong, C. *et al.* Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydr. Res.* **350**, 77–80 (2012).
 176. Furfural Market Analysis By Application (Furfuryl Alcohol, Solvent) And Segment Forecasts to 2020. <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfural-market>.
 177. Method for the reduction of furfural and furan derivatives. US 1906873 A (1928).
 178. Process for the manufacture of furfuryl alcohol and methylfuran. US 1739919 A (1927).
 179. Adkins, H., Connor, R. The catalytic hydrogenation of organic compounds over copper chromite. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1091–1095 (1931).
 180. Method of hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. US 2094975 A (1932).
 181. Smirnov, V.A., Tushnalobova, V.A., Semchenko, D. . Hydrogenation of furfural with alkali-metal amalgams. *Chem. Heterocycl. Compd.* **4**, 430–431 (1971).
 182. Eseyin, A.E., Steele, P. H. An overview of the applications of furfural and its derivatives. *Int. J. Adv. Chem.* **3**, 42–47 (2015).
 183. T 222 om-02 Acid-insoluble in wood and pulp. (2006).
 184. Liu, F., Boissou, F., Vignault, A., Lemée, L., Marinkovic, S., Estrine, B. & Oliveira, K. De. Conversion of wheat straw to furfural and levulinic acid in a concentrated aqueous solution of betaine hydrochloride. *RSC Adv.* **4**, 28836–28841 (2014).

185. XP ENV 1250-2 : Produits de préservation du bois - Mesurage des pertes de matières actives et d'autres composants du produit de préservation à partir de bois traité - Partie 2 : méthode de laboratoire pour obtenir des échantillons pour analyse pour mesure. 1–15 (1995).
186. 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. (1996).
187. NF EN 350-1 Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Durabilité naturelle du bois massif - Partie 1 : guide des principes d'essai et de classification de la durabilité naturelle du bois. 16p (1994).
188. Thèse Edou Engonga, P. Contribution à la compréhension des modification moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois- Effet sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau. (2001).
189. NF EN 310 Panneaux à base de bois - Détermination du module d'élasticité en flexion et de la résistance en flexion. 8p (1993).
190. NF B 51-126 Essai de dureté Brinell. 8 (2007).
191. Targoński, Z. Alkali process for enhancing susceptibility of autohydrolysed beech sawdust to enzymatic hydrolysis. *Enzyme Microb. Technol.* **7**, 126–128 (1985).
192. Schwiderski, M., Kruse, A., Grandl, R. & Dockendorf, D. Comparison of the influence of a Lewis acid $AlCl_3$ and a Brønsted acid HCl on the organosolv pulping of beech wood. *Green Chem.* **16**, 1569 (2014).
193. Rodríguez-Chong, A., Ramírez, J. A., Garrote, G. & Vázquez, M. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: A kinetic assessment. *J. Food Eng.* **61**, 143–152 (2004).
194. Téllez-Luis, S. J., Ramírez, J. A. & Vázquez, M. Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw. *J. Food Eng.* **52**, 285–291 (2002).
195. García-Domínguez, M. T. *et al.* Furfural production from Eucalyptus globulus: Optimizing by using neural fuzzy models. *Chem. Eng. J.* **221**, 185–192 (2013).
196. López, F. *et al.* Optimization of furfural production by acid hydrolysis of eucalyptus globulus in two stages. *Chem. Eng. J.* **240**, 195–201 (2014).
197. Lorraine, A. La récolte de bois récoltés en Lorraine en 2014. 1–4 (2015).
<http://agreste.agriculture.gouv.fr>
198. Yemiş, O. & Mazza, G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresour. Technol.* **102**, 7371–7378 (2011).
199. Avci, A., Saha, B. C., Kennedy, G. J. & Cotta, M. A. High temperature dilute phosphoric acid pretreatment of corn stover for furfural and ethanol production. *Ind. Crops Prod.* **50**, 478–

- 484 (2013).
200. Versari, A., Castellari, M., Spinabelli, U. & Galassi, S. Recovery of tartaric acid from industrial enological wastes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 485–488 (2001).
 201. Devesa-Rey, R. *et al.* Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Manag.* **31**, 2327–2335 (2011).
 202. La distillerie transforme les sous-produits vinicoles. *Ouest france* (2013).
<https://www.ouest-france.fr/pays-de-la-loire/la-distillerie-transforme-les-sous-produits-vinicoles-1783645>
 203. Latieule, S. Des bioraffineries au service de la filière vinicole | Formule Verte. *Formule verte* (2015). <http://formule-verte.com/des-bioraffineries-au-service-de-la-filiere-vinicole/>
 204. Chen, J., Rashid, T. & Feng, G. Toxicity of formic acid to red imported fire ants, *Solenopsis invicta* Buren. *Pest Manag. Sci.* **68**, 1393–1399 (2012).
 205. Acide méthanoïque - Société Chimique de France.
<http://www.societechimiquedefrance.fr/acide-methanoique-338.html>.
 206. Zhang, J., Sun, M., Liu, X. & Han, Y. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. *Catal. Today* **233**, 77–82 (2014).
 207. Alvarez-Vasco, C. & Zhang, X. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: Hemicellulose degradation pathways. *Bioresour. Technol.* **150**, 321–327 (2013).
 208. Suzana Rodrigues dos Santos Rocha, M., Pratto, B., de Sousa Júnior, R., Maria Rosas Garcia Almeida, R. & José Gonçalves da Cruz, A. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. *Bioresour. Technol.* **228**, 176–185 (2016).
 209. Bamufleh, H. S., Alhamed, Y. A. & Daous, M. A. Furfural from midribs of date-palm trees by sulfuric acid hydrolysis. *Ind. Crops Prod.* **42**, 421–428 (2013).
 210. Orozco, A. M. *et al.* Dilute phosphoric acid-catalysed hydrolysis of municipal bio-waste wood shavings using autoclave parr reactor system. *Bioresour. Technol.* **102**, 9076–9082 (2011).
 211. Yang, W., Li, P., Bo, D. & Chang, H. The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydr. Res.* **357**, 53–61 (2012).
 212. Yang, W. *et al.* Optimization of furfural production from d-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system. *Bioresour. Technol.* **133**, 361–369 (2013).
 213. Rafiqul, I. S. M. & Mimi Sakinah, A. M. Kinetic studies on acid hydrolysis of Meranti wood sawdust for xylose production. *Chem. Eng. Sci.* **71**, 431–437 (2012).
 214. Aguilar, R., Ramírez, J. A., Garrote, G. & Vázquez, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *J. Food Eng.* **55**, 309–318 (2002).
 215. Abad, S., Alonso, J. L., Santos, V. & Parajó, J. C. Furfural from wood in catalyzed acetic acid

- media: A mathematical assessment. *Bioresour. Technol.* **62**, 115–122 (1997).
216. Ebringerová, A. & Heinze, T. Xylan and xylan derivatives - Biopolymers with valuable properties, 1: Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 542–556 (2000).
 217. Himmel, M. E. *et al.* Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science* . **315**, 804–7 (2007).
 218. Rafiqul, I. S. M. & Sakinah, A. M. M. Design of process parameters for the production of xylose from wood sawdust. *Chem. Eng. Res. Des.* **90**, 1307–1312 (2012).
 219. Seemala, B., Haritos, V. & Tanksale, A. Levulinic Acid as a Catalyst for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural from Lignocellulose Biomass. *ChemCatChem* **8**, 640–647 (2016).
 220. Sella Kapu, N., Trajano, H. . Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **8**, 857–870 (2014).
 221. Hu, R., Lin, L., Liu, T. & Liu, S. Dilute sulfuric acid hydrolysis of sugar maple wood extract at atmospheric pressure. *Bioresour. Technol.* **101**, 3586–3594 (2010).
 222. Rao, R., Dandekar, A., Baker, R. T. K. & Vannice, M. A. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. *J. Catal.* **171**, 406–419 (1997).
 223. Nagaraja, B. M., Padmasri, A. H., David Raju, B. & Rama Rao, K. S. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **265**, 90–97 (2007).
 224. Nagaraja, B. M. *et al.* A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Catal. Commun.* **4**, 287–293 (2003).
 225. Wu, J. *et al.* Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu-Ca/SiO₂ catalyst. *Catal. Commun.* **6**, 633–637 (2005).
 226. Rao, R. S., Terry, R., Baker, K. & Albert Vannice, M. Furfural hydrogenation over carbon-supported copper. *Catal. Letters* **60**, 51–57 (1999).
 227. Kijeński, J., Winiarek, P., Paryjczak, T., Lewicki, A. & Mikolajska, A. Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl. Catal. A Gen.* **233**, 171–182 (2002).
 228. Villaverde, M. M., Bertero, N. M., Garetto, T. F. & Marchi, A. J. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. *Catal. Today* **213**, 87–92 (2013).
 229. Sharma, R. V., Das, U., Sammynaiken, R. & Dalai, A. K. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl. Catal. A Gen.* **454**, 127–136 (2013).

230. Pushkarev, V. V, Musselwhite, N., An, K., Alayoglu, S. & Somorjai, G. a. High structure sensitivity of vapor-phase furfural decarbonylation/hydrogenation reaction network as a function of size and shape of Pt nanoparticles. *Nano Lett.* **12**, 5196–201 (2012).
231. Mironenko, R. M. *et al.* Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural. *Catal. Today* **249**, 145–152 (2015).
232. Fulajtárova, K. *et al.* Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **502**, 78–85 (2015).
233. Brieger, G. & Nestrick, T. J. Catalytic transfer hydrogenation. *Chem. Rev.* **74**, 567–580 (1974).
234. Turner, J. A. A Realizable Renewable Energy Future. *Science.* **285**, 687–689 (1999).
235. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L. & Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today* **139**, 244–260 (2009).
236. Enthaler, S., Langermann, V. & Schmidt, T. Carbon dioxide and formic acid — the couple for environmental-friendly hydrogen storage ? *Energy Environ. Sci.* **3**, 1207–1217 (2010).
237. Ortiz-Cervantes, C., Flores-Alamo, M., Garcia, J. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone catalyzed by palladium complexes. *ACS Catal.* **5**, 1424–1431 (2015).
238. Chia, M. & Dumesic, J. A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts. *Chem. Commun.* **47**, 12233–12235 (2011).
239. Zoran, A., Sasson, Y. & Blum, J. Catalytic transfer hydrogenation of unsaturated compounds by solid sodium formate in the presence of palladium on carbon. *J. Mol. Catal.* **26**, 321–326 (1984).
240. Arkad, O., Wiener, H., Garti, N. & Sasson, Y. Catalytic transfer hydrogenation of soybean oil methyl ester using inorganic formic acid salts as donors. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **64**, 1529–1532 (1987).
241. Harold Wiener, Yoel Sasson, J. B. Studies on the Mechanism of Transfer Hydrogenation of Nitroarenes by Formate Salts Catalyzed by Pd/C. *J. Organomet. Chem.* **56**, 4481–4486 (1991).
242. Gao, Y., Jaenicke, S. & Chuah, G.-K. Highly Efficient Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones using Potassium Formate over AlO(OH)-Entrapped Ruthenium Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **484**, 51–58 (2014).
243. Wiener, H., Sasson, Y. & Blum, J. Palladium-catalyzed decomposition metal formate solutions. *J. Mol. Catal.* **35**, 277–284 (1986).

244. Bar, R., Sasson, Y. & Blum, J. Transition metal-catalyzed transfer reduction of saturated aldehydes and ketones by sodium formate under phase transfer conditions. *J. Mol. Catal.* **26**, 327–332 (1984).
245. Ram, S. & Spicer, L. D. Temperature and Solvent Dependent Catalytic Transfer Hydrogenolysis in Aromatic Aldehydes and Ketones Via Ammonium Formate. *Synth. Commun.* **22**, 2673–2681 (1992).
246. Pande, P. P., Joshi, G. C. & Mathela, C. S. Catalytic transfer hydrogenation of unsaturated ketones and imides via ammonium formate. *Synth. Commun.* **28**, 4193–4200 (1998).
247. Wu, X., Li, X., McConville, M., Saidi, O., Xiao, J. Beta-Amino alcohols as ligands for asymmetric transfer hydrogenation of ketones in water. *J. Mol. Catal. A Chem.* **247**, 153–158 (2006).
248. Baldino, S., Facchetti, S., Nedden, H. G., Zanotti-Gerosa, A. & Baratta, W. Chemoselective Transfer Hydrogenation of Aldehydes with HCOONH_4 Catalyzed by $\text{RuCl}(\text{CNN}^{\text{Ph}})(\text{PP})$ Pincer Complexes. *ChemCatChem* **8**, 3195–3198 (2016).
249. He, L. *et al.* Aqueous room-temperature gold-catalyzed chemoselective transfer hydrogenation of aldehydes. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 11833–11836 (2009).
250. Chavda, N., Trivedi, A., Thakarda, J., Agrawal, Y. K. & Maity, P. Size Specific Activity of Polymer Stabilized Gold Nanoparticles for Transfer Hydrogenation Catalysis. *Catal. Letters* **146**, 1331–1339 (2016).
251. Gartiser, T., Selve, C. & Delpuech, J. J. Reduction d'azides en amines par le formiate d'ammonium par 'Transfert d'Hydrogene Catalyse' (CTH). *Tetrahedron Lett.* **24**, 1609–1610 (1983).
252. Brown, G.R., Foubister, A. . Direct transformation of cyano into methyl groups under mild conditions. *Synthesis (Stuttg).* **12**, 1036–1037 (1982).
253. Hattori, K., Sajiki, H., Hirota, K. Chemoselective control of hydrogenation among aromatic carbonyl and benzyl alcohol derivatives using Pd/C(en) catalyst. *Tetrahedron* **57**, 4817–4824 (2001).
254. Ley, S. V., Stewart-Liddon, A. J. P., Pears, D., Perni, R. H. & Treacher, K. Hydrogenation of aromatic ketones, aldehydes, and epoxides with hydrogen and Pd(0)EnCat 30NP. *Beilstein J. Org. Chem.* **2**, (2006).
255. Baidossi, M., Joshi, A. V, Mukhopadhyay, S. & Sasson, Y. Pd/C-catalyzed transfer-hydrogenation of benzaldehydes to benzyl alcohols using potassium formate as the selective hydrogen donor. *Synth. Commun.* **34**, 643–650 (2004).
256. O'Driscoll, Leahy, J. J. & Curtin, T. The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Catal. Today* **279**, 194–201

- (2017).
257. Wienhöfer, G., Westerhaus, F. A., Junge, K. & Beller, M. Fast and selective iron-catalyzed transfer hydrogenations of aldehydes. *J. Organomet. Chem.* **744**, 156–159 (2013).
 258. Wang, Z. *et al.* Chemoselective Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones with a Heterogeneous Iridium Catalyst in Water. *Catal. Letters* **145**, 1008–1013 (2015).
 259. Wang, T., Glasper, J. A. & Shanks, B. H. Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water. *Appl. Catal. A Gen.* **498**, 214–221 (2015).
 260. Yang, W. & Sen, A. Direct catalytic synthesis of 5-Methylfurfural from biomass-derived carbohydrates. *ChemSusChem* **4**, 349–352 (2011).
 261. Miller, J., De Benneville, P. Notes - Reaction of ethyl acrylate with methyl n-hexyl ketone. *J. Org. Chem* **22**, 1268–1269 (1957).
 262. Wang, T. *et al.* Catalytic Transfer Hydrogenation of Biobased HMF to 2,5-Bis-(Hydroxymethyl)Furan over Ru/Co₃O₄. *Catalysts* **7**, (2017).
 263. Stonkus, V.V., Yuskovets, Z.G., Shimanskaya, M. Characteristics of the catalytic hydrogenation of 5-methylfurfural. *Chem. Heterocycl. Compd.* **26**, 1214–1218 (1990).
 264. Gmeiner, J., Seibicke, M., Behrens, S., Spliethoff, B. & Trapp, O. Investigation of the Hydrogenation of 5-Methylfurfural by Noble Metal Nanoparticles in a Microcapillary Reactor. *ChemSusChem* **9**, 583–587 (2016).
 265. Yuskovets, Z.G., Shimanskaya, M. . Reduction of aldehydes of the furan series by the method of catalytic hydrogen transfer. *Chem. Heterocycl. Compd.* **26**, 620–624 (1990).
 266. Lu, X., Zhang, Y., Zhang, M. & Li, T. The effect of substituents on the hydrogenation of an aldehyde catalyzed by Knölker's catalyst. *J. Organomet. Chem.* **749**, 69–74 (2014).
 267. Takata, E., Tsuruoka, T., Tsutsumi, K., Tsutsumi, Y. & Tabata, K. Production of xylitol and tetrahydrofurfuryl alcohol from xylan in napier grass by a hydrothermal process with phosphorus oxoacids followed by aqueous phase hydrogenation. *Bioresour. Technol.* **167**, 74–80 (2014).
 268. Chang, C., Cen, P. & Ma, X. Levulinic acid production from wheat straw. *Bioresour. Technol.* **98**, 1448–1453 (2007).
 269. Xu, S., Yu, D., Ye, T. & Tian, P. Catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a bifunctional tin catalyst. *RSC Adv.* **7**, 1026–1031 (2017).
 270. Schneider, M. Furan polymer impregnated wood. (2006).
 271. Thèse Damay, J. Développement De Nouveaux Traitements Du Bois Bases Sur Le Procédé D' Impregnation Axiale. (2014).
 272. Li, W., Ren, D., Zhang, X., Wang, H. & Yu, Y. The Furfurylation of Wood : A Nanomechanical Study of Modified Wood Cells. *BioResources* **11**, 3614–3625 (2016).

273. Gonzalez, R., Figueroa, J. M. & Gonz, H. Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride. *Eur. Polym. J.* **38**, 287–297 (2002).
274. Cheng, L. & Tseng, W. J. Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol. *J. Polym. Res.* 391–399 (2010).
275. Ünver, H. & Öktem, Z. Controlled cationic polymerization of furfuryl alcohol. *Eur. Polym. J.* **49**, 1023–1030 (2013).
276. Manders, B. W. F. Solid-State ¹³C NMR Determination of the Syringyl / Guaiacyl Ratio in Hardwoods. *Holzforschung* **41**, 13–18 (1987).
277. Boonstra, M. ., Pizzi, A., Tekely, P. & Pendlebury, J. Chemical Modification of Norway Spruce and Scots Pine. A ¹³C NMR CP-MAS Study of the Reactivity and Reactions of Polymeric Wood Components with Acetic Anhydride. *Holzforschung* **50**, 215–220 (1996).
278. Gilardi, G., Abis, L. & Cass, A. E. G. Carbon-13 CP / MAS solid-state NMR and FT-IR spectroscopy of wood cell wall biodegradation. *Enzyme* **17**, 268–275 (1995).
279. Fackler, K. & Schwanninger, M. How spectroscopy and microspectroscopy of degraded wood contribute to understand fungal wood decay. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 587–599 (2012).
280. Stamm, A. J. in *Wood Technology: Chemical Aspects* 141–149 (1977).
281. Lande, S., Westin, M. Schneider, M. . Eco-efficient wood protection Furfurylated wood as alternative to. *Manag. Environ. Qual.* **15**, 529–540 (2004).
282. Principe, M., Martínez, R., Ortiz, P. & Rieumont, J. The polymerization of furfuryl alcohol with p-toluenesulfonic acid: photocross-linkable feature of the polymer. *Polímeros* **10**, 8–14 (2000).
283. Dong, Y., Qin, Y., Wang, K., Yan, Y. & Zhang, S. Assessment of the Performance of Furfurylated Wood and Acetylated Wood : Comparison among Four Fast-. *BioResources* **11**, 3679–3690 (2016).
284. Lande, S., Eikenes, M., Westin, M. & Schneider, M. H. in *Development of Commercial Wood Preservatives* (ed. Series, A. Sy.) 337–355 (2008).
285. Klüppel, A. Hardness and indentation modulus of resin-treated wood. *Int. Wood Prod. J.* **8**, 41–44 (2017).
286. Szymona, K., Borysiuk, P., San H'ng, P., Ling Chin, K. & Mamin, M. Valorization of waste oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq .) biomass through furfurylation. *Mater. Des.* **53**, 425–429 (2014).
287. Devi, R. . & Maji, T. . Chemical modification of simul wood with styrene – acrylonitrile copolymer and organically modified nanoclay. *Wood Sci. Technol.* **46**, 299–315 (2012).
288. Pilgard, A., Alfredsen, G. A better understanding of the mode of action of furfurylated

- wood. in *Proceedings of the 5th meeting of the Nordic Baltic Network in wood material science and engineering (WSE)* 13–19 (2009).
289. Pilgard, A., Alfredsen, G., Hietala, A. Quantification of fungal colonization in modified wood : Quantitative real-time PCR as a tool for studies on *Trametes versicolor*. *Holzforschun* **64**, 645–651 (2010).
 290. Li, W., Wang, H. & Ren, D. Wood modification with furfuryl alcohol catalysed by a new composite acidic catalyst. *Wood Sci. Technol.* **49**, 845–856 (2015).
 291. Yao, M., Yang, Y., Song, J., Yu, Y. & Jin, Y. Lignin-based catalysts for Chinese fir furfurylation to improve dimensional stability and mechanical properties. *Ind. Crop. Prod.* **107**, 38–44 (2017).
 292. Tippkötter, N., Duwe, A., Wiesen, S., Sieker, T. & Ulber, R. Enzymatic hydrolysis of beech wood lignocellulose at high solid contents and its utilization as substrate for the production of biobutanol and dicarboxylic acids. *Bioresour. Technol.* **167**, 447–455 (2014).
 293. Ruxanda Bodirlau, C. & Spiridon, I. Maleic anhydride treatment of softwood - Effect on wood structure and properties. *Cellul. Chem. Technol.* **48**, 863–868 (2014).
 294. Iwamoto, Y. & Itoh, T. Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (I): dimensional stability and durability of treated wood. *J. Wood Chem. Technol.* **51**, 595–600 (2005).
 295. Dong, Y., Yan, Y. & Zhang, S. Flammability and physical – mechanical properties assessment of wood treated with furfuryl alcohol and nano-SiO₂. *Eur. J. Wood Prod* **73**, 457–464 (2015).
 296. Stahl, H. & Wermuth, C. *Handbook of Pharmaceutical Salts Properties, Selection, and Use*. (2011).
 297. Kim, T. *et al.* Effects of solvent on the furfuryl alcohol polymerization reaction: UV Raman spectroscopy study. *Catal. Today* **205**, 60–66 (2013).
 298. Dong, Y., Yan, Y., Zhang, S. & Li, J. Wood/Polymer Nanocomposites Prepared by Impregnation with Furfuryl Alcohol and Nano-SiO₂. *BioResources* **9**, 6028–6040 (2014).
 299. Stamm, A. J. in *Wood Technology: Chemical Aspects* (ed. Series, A. S.) 141–149 (1977).

ANNEXE

Annexe A : Données sur le pH des solutions réalisées en laboratoire pour hydrolyser la biomasse

Tableau 30 : pH des solutions

Acide	Concentrations		
	3% ^m / _m	9% ^m / _m	15% ^m / _m
H₂SO₄	1,19	0,59	0,27
H₃PO₄	1,56	1,18	0,89
C₄H₆O₆	1,94	1,57	1,02
CH₂O₂	2,14	1,84	1,53

Résumé

Le hêtre est une essence très répandue sur le territoire français et plus particulièrement dans la région Grand-Est. Toutefois, son bois est peu exploité, notamment pour des utilisations en conditions extérieures en raison de sa faible durabilité et son instabilité dimensionnelle. Pour favoriser et développer son utilisation, il est nécessaire de le traiter afin de limiter sa reprise en humidité et de le protéger contre les champignons de pourriture. Par ailleurs, la réglementation actuelle sur les produits de traitement du bois impose la mise au point de solutions alternatives respectueuses de l'environnement et de la santé. Dans ce cadre, les travaux développés durant cette thèse visent la valorisation du hêtre en tant que matériau *via* sa protection par un traitement « non-biocide », la furfurylation. Cette méthode consiste à polymériser *in situ* de l'alcool furfurylique dans le bois de hêtre. La mise au point du procédé a permis d'aboutir à du hêtre composite dont la durabilité et la stabilité dimensionnelle sont nettement améliorées. D'autre part, le hêtre est une essence feuillue pour laquelle la fraction hémicellulosique est riche en pentoses et plus précisément en xylose, précurseur de furfural. Des travaux ont donc été menés pour produire du furfural par hydrodistillation acide à partir de connexes issus de l'industrie de la première transformation du hêtre. Le furfural a ensuite été réduit en alcool furfurylique par transfert d'hydrogène. Les résultats prometteurs obtenus montrent qu'il est possible de mettre en place une filière locale alliant le hêtre comme source de molécules furaniques et le bois de hêtre comme matériau.

Mots-clés : Hêtre – Furfurylation – Durabilité – Bioraffinerie – Bois composite

Abstract

Beech is a wood species present in the French territory, particularly in the Grand-Est region. However, beech is a under used wood, especially for outdoor uses, because it is non durability and it is dimensional unstability. To promote and develop its use, it is necessary to limit its recovery in moisture and treat to protect it against fungi decay. Futhermore, current regulation on wood treatment products imposes the development of alternative wood treatments more respectful of the environment and health. In this context, the work developed during this thesis is focused on valorisation of beech as a material through its protection by a “non-biocide” treatment, furfurylation. This method consists in an polymerisation *in situ* by heating a furfuryl alcohol solution into beech solid wood. The development of process led to a bio-based beech composite with significantly improved durability and dimensional stability. On the other hand, beech is a hardwood species in which the hemicellulosic fraction is rich in pentoses, and more precisely in xylose, precursor of furfural. Work has been done to produce furfural by acidic steam distillation, from beech primary wood processing by products. This molecule is then chemically reduced to furfuryl alcohol by hydrogen transfer. These promising results to show that it is possible to set up a local production combining beech as a local source of furanic molecules and beech wood as a solid material.

Key words: Beech – Furfurylation – Durability – Biorefinery – Wood composite