



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>

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits et Environnement
Département de Formation Doctorale Sciences du Bois

Thèse

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré

Spécialité : SCIENCES DU BOIS & DES FIBRES

Présentée par

Mounir CHAOUCH

Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes

Soutenue publiquement le 11 Avril 2011 devant la Commission d'Examen

Membres de jury

Rapporteurs :

Rémy	MARCHAL	Professeur, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Cluny
Parviz	NAVI	Professeur, Bern University of Applied Sciences Architecture, Wood and Civil Engineering

Examineurs :

Stéphane	ANDRE	Professeur, Institut National Polytechnique de Lorraine,
Philippe	GERARDIN	Professeur, Directeur de thèse. Université Henri Poincaré
Anélie	PETRISSANS	Maître de Conférences, Université Henri Poincaré
Mathieu	PETRISSANS	Professeur, Directeur de thèse. Université Nancy 2
Julien	ROPP	Ingénieur, Haute Ecole d'Ingénierie et de Gestion du Canton de Vaud

Effet de l'intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d'un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes

Mots clefs : bois, traitement thermique, conduction, cinétique de perte de masse, composition élémentaire, durabilité, contrôle qualité

Résumé : Le traitement thermique est une méthode appropriée pour la valorisation d'essences européennes peu durables. Les modifications chimiques en résultant confèrent au bois une meilleure stabilité dimensionnelle et durabilité aux attaques fongiques, alors que les propriétés mécaniques diminuent plus ou moins. Le verrou actuel de ce procédé reste la grande difficulté à produire à l'échelle industrielle un produit de qualité constante (durabilité, stabilité dimensionnelle, couleur). Ces difficultés sont dues à l'hétérogénéité du matériau et des conditions de traitement réalisé généralement par convection. La mise au point d'un pilote de traitement thermique par conduction permettant une mesure en dynamique de la perte de masse a été réalisée pour optimiser la conduite du traitement, mieux comprendre les réactions de thermodégradation et développer un outil de contrôle de la qualité du bois traité. Les résultats obtenus, réalisés dans des conditions de traitement proches des conditions industrielles, indiquent un effet important de l'essence de bois traitée sur les cinétiques de perte de masse observées, les feuillus étant généralement plus sensibles à la thermodégradation que les résineux. Il a ensuite été établi une forte corrélation entre le niveau de thermodégradation du bois estimé à partir de sa perte de masse et l'augmentation de sa durabilité aux champignons basidiomycètes. L'analyse fine et la compréhension des mécanismes réactionnels intervenant durant le traitement ont permis de mettre en évidence un lien direct entre la composition élémentaire du bois et la perte de masse due aux réactions de thermodégradation, permettant également de prédire la durabilité aux attaques fongiques. Le taux de carbone, d'oxygène ou encore le rapport O/C peuvent de ce fait être considérés comme des marqueurs pertinents permettant de contrôler la qualité du bois traité thermiquement.

Keywords : wood, heat treatment, conduction, kinetics of mass loss, elemental composition, durability, quality assessment

Abstract : Thermal treatment has been used to improve properties of non durable European species. Chemical modification of some of the wood components provides improved dimensional stability and biological performance against decay fungi while mechanical properties such as modulus of rupture are reduced. Quality control of commercially made thermally treated wood is one of the major road blocks of its industrial development. The variability inherent within a wood species and between wood species, density and chemical compositions variation combined with the heat treatment parameters such as temperature duration and levels contribute to the production of heterogeneous heat treated wood. The development of a heat treatment process by conduction which monitors the weight changes during the process will facilitate and help in controlling, in understanding and predicting the properties of heat treated wood. Data collected from a pilot study of heat treated wood using conditions similar to commercial process show that hardwood species were more susceptible to thermal degradation as compared to softwood. It was also established that wood chemical composition is directly connected to the percent of weight loss due to thermodegradation, allowing the use of chemical composition to predict fungi durability. Carbon and oxygen contents and/or oxygen to carbon ratio of heat treated wood can be therefore used as valuable markers to develop quality control assessment of heat treated wood.

*A mes parents,
A mes frères et soeurs,*

A Maysam,

A tous ceux qui me sont chers,

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) de l'Université Henry Poincaré Nancy I. Cette thèse s'est inscrite dans le cadre d'un projet de recherche financé en partie par la société PRODEO, dont je tiens à la remercier pour son soutien financier.

Je remercie Monsieur Parviz NAVI, Professeur à Bern University of Applied Sciences Architecture, Wood and Civil Engineering et Monsieur Rémy MARCHAL, Directeur du Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) à l'ENSAM ParisTech de Cluny d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Monsieur le Professeur Stéphane ANDRE, Directeur de LEMTA, à l'INPL (Institut National Polytechnique de Lorraine), m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

J'ai été très sensible à la présence dans ce jury de monsieur Julien ROPP, Ingénieur, Collaborateur Scientifique, Système Industriel de Bioénergie, Haute Ecole d'Ingénierie et de Gestion du Canton de Vaud en Suisse. Je souhaite le remercier vivement.

Je voudrais remercier tout particulièrement Madame Anélie PETRISSANS, Maître de Conférences à l'université Nancy I, qui a participé à ce jury et pour les conseils pertinents qu'il m'a donnés au cours de ces années de thèse.

Monsieur le Professeur Philippe GERARDIN, Professeur à l'Université Nancy I et co-directeur de cette thèse, a également fait parti de ce jury de thèse. Je voudrais lui adresser mes remerciements les plus sincères pour l'apport scientifique qu'il a apporté à cette thèse tout au long de ces années et qui a mis à ma disposition l'ensemble des équipements du laboratoire toutes ces années. Qu'il reçoive ici toute ma gratitude.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Mathieu PETRISSANS, Professeur à l'Université Nancy 2 et co-directeur de cette thèse aussi, après avoir été accueilli en stage du Master II de Sciences du bois et des Fibres. Il m'a donné le goût à la recherche et m'a légué sa rigueur scientifique. Sans cette personne que j'estime à présent comme un ami, je ne serais probablement pas ici aujourd'hui. Je tiens à le remercier chaleureusement pour son soutien ainsi que pour la confiance très précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ces années.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Monsieur Stéphane DUMARSAY, Maître de Conférences à l'Université Nancy I et à Monsieur Nicolas BROSS Professeur à l'Université Nancy I.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur André MERLIN ancien Directeur de LERMAB.

Je remercie également Monsieur Nicolas Houssement technicien de LERMAB.

Je souhaite remercier le personnel de LERMAB pour son aide au cours de ces années de recherche, particulièrement Lyne DESHARNAIS, Stéphane MOLINA, Béatrice GEORGE.

Je souhaite remercier tous les doctorants et stagiaires au LERMAB avec qui j'ai partagé ces trois années de recherche, Bajil OUARTASSI, Siham BANHADDI, Mohamed ALAYEB, Mohamed RAGOUBI, Karim FAHSI, Steeve WENSESLAS, Gildas NGUILA, Thierry MONGUNGUI, Salim MOKRAOUI, Abdelatif MERABTINE, Maamar BOUMEDIENE, Sanaa DRISSI ainsi que le dernier arrivé au laboratoire, Kevin CONDELIER. Je n'oublierai jamais tous les bons moments passés avec ces personnes, qui sont devenues de vrais amis.

Je tiens à remercier particulièrement Corinne COURTEHOUX, Christine CANAL et Catherine ANTONI, secrétaires au LERMAB, dont la générosité, la gentillesse et la bonne humeur ont contribué sans nul doute à ma réussite.

Un très grand merci à mes amis (Aziz, Zouhair, Adil, Said, Salim, Taoufik, Mouhtiz, Saidi, Youssouf, Ilyass...), avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments ces dernières années et qui m'ont été d'une aide précieuse. J'oublierai jamais les bons moments qu'on a partagés surtout en jouant le foot.

Tout au long de mes années d'études, mes parents, m'ont toujours soutenu. Je voudrais ici leurs exprimer mes plus profonds remerciements et leur dire combien je les aime.

Il n'existe probablement pas de mot assez fort pour exprimer toute ma reconnaissance et toute mon admiration à ma mère qui a été ma première supportrice, ma tendre et bien aimée. Elle m'a toujours soutenu quelque soit la situation et quelques soient les choix que j'ai eus à faire durant ces dernières années. Je te dis un grand merci.

Je remercie aussi mes frères et sœurs de m'avoir soutenu durant ces années et surtout en cette période de rédaction.

Grand merci à Maysam pour son aide et sa patience.

Sommaire

Introduction générale.....	11
Chapitre I. Etude bibliographique	15
I.1. Bois : anatomie et plan ligneux	15
I.1.1. Le bois et l'arbre	15
I.1.2. Structure hiérarchique et anatomique	17
I.1.2.1. Synthèse	17
I.1.2.2. Le plan ligneux	17
a. La cellule	18
b. La paroi cellulaire.....	19
c. L'ultrastructure de la cellule unitaire du bois.....	20
I.1.3. Classification botanique.....	22
I.1.3.1. Les résineux	22
I.1.3.2. Les feuillus.....	23
I.2. Composition chimique du bois	24
I.2.1. La cellulose	26
I.2.2. Les hémicelluloses	29
I.2.2.1. Xylanes	30
I.2.2.2. Glucomannanes.....	31
I.2.3. La lignine	32
I.2.4. Modèle d'association moléculaire cellulose-hémicelluloses-lignine au sein de la paroi cellulaire	35
I.2.5. Les substances de faible poids moléculaire	36
I.2.5.1. Les matières organiques ou extractibles	36
I.2.5.2. Les substances minérales	36
I.3. Les traitements de préservation	37
I.3.1. Les fongicides utilisés : historique et situation actuelle.....	38
I.3.2. Alternatives aux problèmes environnementaux causés par la toxicité des biocides	40
I.3.3. Développement de biocides respectueux de l'environnement.....	40
I.3.4. Modification structurelle du bois appliqué à l'amélioration de la durabilité aux attaques fongiques	41
I.3.4.1. Traitement chimique	41
I.3.4.2. Traitement thermique.....	41
I.4. Etat de l'art sur le traitement thermique	42
I.4.1. Introduction.....	42
I.4.2. Les procédés de traitement thermique du bois.....	43
I.4.2.1. Procédé de pyrolyse ménagé, convectif sous azote ou fumée: <i>Retification[®], Perdure[®]</i>	44
I.4.2.2. Procédé de pyrolyse ménagé, convectif sous vapeur d'eau : <i>ThermoWood[®]</i>	45
I.4.2.3. Procédé d'hydro-thermolyse, conductif dans une phase aqueuse : <i>PLATO[®]</i>	46

I.4.2.4. Procédé oléothermique, conducteur dans un bain d'huile : <i>OHT</i> [®] (Oil Heat Treatment)	46
I.4.2.5. Procédé de pyrolyse ménagé, conducteur sous vide relatif : <i>Prodeo</i> [®]	47
I.4.2.6. Synthèse	48
I.4.2.7. Production du bois traité thermiquement dans le monde	48
I.4.3. Modifications physico-chimiques du bois traité thermiquement	51
I.4.3.1. Modification chimique	51
I.4.3.1.1. Modification chimique dans le matériau bois	51
a. Modification chimique des extraits	51
b. Modification chimique des hémicelluloses	52
c. Modification chimique de la cellulose	53
d. Modification chimique de la lignine	53
e. Modification chimique de la composition élémentaire et le pH du bois	54
I.4.3.1.2. Composition chimique des produits de décomposition condensés, liquides et gazeux	55
a. Produits condensables – goudrons	55
b. Produits liquides – jus de pyrolyse	55
c. Produits gazeux – fumés	56
I.4.3.2. Modification physique	56
I.4.3.2.1. Reprise en humidité	56
I.4.3.2.2. Stabilité dimensionnelle	58
I.4.3.2.3. Mouillabilité	59
I.4.3.2.4. Propriétés mécaniques	60
I.4.3.3. Amélioration de la durabilité	62
I.4.3.4. Intempéries, finition bois et collage	65
I.4.3.5. Autres propriétés du bois traité thermiquement	66
a. Couleur	66
b. Usinage	67
c. Odeur	67
I.5. Contrôle qualité du bois traité thermiquement	68
 Chapitre II. Conception et mise au point d'un pilote de traitement thermique conductif de type macro-thermobalance	 71
II.1. Homogénéité du traitement thermique	71
II.2. Choix du traitement thermique par conduction	72
II.3. Description technologique du pilote	73
II.3.1. Descriptif du pilote	74
II.3.2. Schéma de procédé du pilote	78
II.3.3. Dispositif de mise en sécurité du pilote	79
II.3.4. Caractéristiques techniques du pilote	81
II.4. Problématique de notre système de traitement thermique	83
II.4.1. Problème de la perturbation du signal de masse	83
II.4.2. Problème de balayage d'azote mal maîtrisé	87
II.5. Acquisition de la température et de la masse	89
II.5.1. Enregistrement des températures durant le traitement thermique	89
II.5.1.1. Homogénéité du chauffage	89
II.5.1.2. Enregistrement durant un traitement thermique	90

II.5.2. Détermination de la perte de masse en dynamique	91
II.5.3. Test de reproductibilité	92
Chapitre III. Cinétique de perte de masse durant le traitement thermique en fonction de l'essence et des conditions de traitement	99
III.1. Influence de la nature des essences bois sur la thermodégradation	100
III.1.1. Traitement thermique de cinq essences européennes	100
III.1.2. Influence de la disparité des cinétiques de dégradation sur les temps de traitement thermique	108
III.1.3. Explication de la différence de thermodégradation entre les différentes Essences	109
III.1.3.1. Effet de la masse volumique sur la cinétique de thermodégradation	109
III.1.3.2. Effet des propriétés thermiques sur la cinétique de Thermodégradation	111
III.2. Influence de la température de traitement sur la thermodégradation	114
III.2.1. Traitement thermique du peuplier à différentes températures	114
III.2.2. Comparaison de l'effet de la température sur la cinétique de Thermodégradation	119
III.2.2.1. Principe du test	119
III.2.2.2. Application au traitement thermique du bois	120
III.3. Influence de la vitesse de montée en température sur la Thermodégradation	122
III.3.1. Traitement thermique du peuplier à 230 °C et à différentes vitesses de montée en température	122
III.3.2. Comparaison de l'effet de la vitesse de montée en température sur la cinétique de perte de masse	127
III.4. Conclusion	128
Chapitre IV. Evolution de la composition chimique du bois lors du traitement thermique et corrélation avec l'intensité du traitement	130
IV.1. Effet de l'essence sur la composition chimique pour des conditions identiques de traitement thermique	132
IV.1.1. Evolution de la composition élémentaire	132
IV.1.2. Analyse des polysaccharides	138
IV.1.3. Analyse de la lignine	140
IV.1.3.1. Analyse de la lignine de Klason	140
IV.1.3.2. Analyse RMN de la lignine de hêtre avant et après traitement Thermique	141
IV.1.3.2.1. Analyse par RMN du solide	142
IV.1.3.2.2. Analyse RMN ¹³ C de la MWL	146
IV.1.3.2.3. Analyse RMN ³¹ P de la MWL	149
IV.2. Effet de la température de traitement sur la composition chimique du peuplier	150
IV.2.1. Composition élémentaire de la sciure	150
IV.2.2. Analyse des polysaccharides	155
IV.2.3. Analyse de la lignine	157
IV.3. Effet de la vitesse de montée en température sur la composition chimique du bois de peuplier	158

IV.3.1. Composition élémentaire de la sciure	158
IV.3.2. Analyse des polysaccharides	159
IV.3.3. Analyse de la lignine	161
IV.4. Conclusion	162
Chapitre V. Prédiction de la durabilité du bois traité thermiquement aux champignons de pourriture	163
V.1. Prédiction de la durabilité du bois traité thermiquement à l'aide du rapport O/C	164
V.1.1. Effet du traitement thermique à 230°C sur la résistance aux attaques Fongiques	164
V.1.2. Validation de la pertinence du rapport O/C comme indicateur de la durabilité conférée du peuplier	170
V.2. Effet des extractibles sur la durabilité du bois traité thermiquement	176
V.2.1. Evolution des taux d'extraits durant le traitement thermique	176
V.2.2. Analyse des extraits par GC-MS	177
V.2.3. Test d'inhibition	183
V.3. Conclusion	184
Conclusion générale	186
Partie expérimentale	188
VI.1. Protocole expérimentale	188
VI.1.1. Echantillonnage du bois	188
VI.1.2. Traitement thermique	188
VI.1.3. Durabilité fongique	189
VI.1.4. Test d'inhibition fongique	190
VI.1.5. Fractionnement et analyse des polymères constitutifs du bois	191
VI.1.5.1. Extraction	191
VI.1.5.2. Détermination du taux d'holocellulose	192
VI.1.5.3. Méthode de calcul des taux de sucres dans la biomasse	192
VI.1.5.4. Détermination du taux de lignine de Klason	193
VI.1.5.5. Extraction de la Milled Wood Lignine (MWL)	193
VI.2. Caractérisation physico-chimique	194
VI.2.1. Analyse élémentaire	194
VI.2.2. Caractérisations spectroscopiques	194
VI.2.2.1. Analyses RMN du solide	194
VI.2.2.2. Analyse RMN ¹³ C en phase liquide de la MWL	195
VI.2.2.3. RMN du phosphore ³¹ P de la MWL	195
VI.2.3. Analyse chromatographique	196
VI.2.3.1. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC – MS)	196
VI.2.3.2. Chromatographie ionique HPAEC-PAD	197
Références	198

Introduction générale

Le bois est un matériau composite naturel, utilisé depuis fort longtemps dans de nombreuses applications. Malgré ses avantages techniques (grande résistance à la traction, module élastique élevé, faible densité, propriétés isolantes, caractère renouvelable, faible coût, esthétisme), il peut subir des agressions climatiques physiques et chimiques lorsqu'il est utilisé en extérieur. Les polymères lignocellulosiques étant responsables de la plupart des propriétés physiques et chimiques du bois, leur dégradation entraîneront une altération de ses propriétés.

Dans le cas de certains emplois ou en fonction des besoins énoncés dans le cahier des charges établi pour une construction ou un aménagement donné, l'utilisation d'une essence durable est envisageable. Toutefois, pour des raisons économiques, l'utilisation d'essences locales moins coûteuses et largement disponibles, mais à caractère non durable, est privilégiée. Un traitement est alors nécessaire. Les démarches qui conduisent à l'obtention d'un bois traité adapté à un usage spécifique ne sont pourtant pas aisées. Elles intègrent de nombreux critères (nature et imprégnabilité de l'essence, type de produit,...) qui répondent généralement à des normes, à l'expertise des prescripteurs ainsi qu'aux exigences du constructeur.

Plusieurs approches de préservation et de stabilisation basées sur l'utilisation de biocides (produits huileux, hydrosolubles et organiques) sont possibles mais font l'objet de restrictions de plus en plus importantes voire d'interdiction pure et simple pour certains produits du fait de la mise en place de la Directive biocide (98/8/CE) et de la prise de conscience collective pour la protection de l'environnement.

C'est dans ce contexte qu'apparaissent de nouvelles alternatives pour la protection du matériau bois comme la modification chimique, la fabrication de nouveaux matériaux à base de bois, le

développement de biocides plus respectueux de l'environnement et enfin la modification thermique.

Appelé aussi pyrolyse douce, le traitement thermique consiste à chauffer le bois dans une plage de température de 180°C à 250°C située entre le séchage et la carbonisation et en l'absence d'oxygène.

L'impact environnemental du traitement thermique est extrêmement faible car dans le procédé, seule de la chaleur est introduite et les fumées peuvent être condensées et valorisées par combustion. En fin de vie, contrairement aux bois imprégnés (biocides), le bois traité thermiquement peut être recyclé ou incinéré sans impact environnemental. Ce procédé peut donc être considéré comme étant une alternative écologique aux procédés d'imprégnation de biocides chimiques.

Le traitement thermique est une méthode appropriée pour améliorer les propriétés de bois locaux à faible durabilité naturelle comme le sapin, le hêtre ou le peuplier, et donc ouvrir de nouveaux champs d'applications qui étaient auparavant limités aux bois tropicaux ou aux bois traités avec des produits de préservation classiques.

Les modifications chimiques générées suite au traitement thermique confèrent au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle (Mouras et al. 2002, Esteves et al. 2007b) et une meilleure durabilité face aux champignons de pourriture (Kamdem et al. 2002, Hakkou et al. 2006, Li Shi et al. 2007) alors que ses propriétés mécaniques baissent (Santos Antonio 2000, Kamdem et al. 2002, Chanrion et Schreiber 2002, Yildiz et al. 2002, Poncsak et al. 2006, Kocaefe et al. 2007).

Le verrou actuel de ce procédé reste la grande difficulté à produire à l'échelle industrielle un produit de qualité constante (durabilité, stabilité dimensionnelle, couleur). Ce phénomène est probablement dû à l'hétérogénéité thermique de l'enceinte de traitement de type convective.

Face à cette problématique de l'hétérogénéité du traitement, nous nous sommes intéressés au développement d'un four de traitement par conduction qui permet de suivre la perte de masse en dynamique. Cette perte de masse sera corrélée à des marqueurs chimiques afin de les utiliser pour prédire la qualité du bois traité thermiquement et donc de contrôler le procédé de traitement.

Un sondage réalisé à l'EPFZ (Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich) confirme que la qualité des bois traité thermiquement augmente d'année en année (Junghans et Niemz 2007). Donc il s'agit de conquérir la confiance dans la continuité et de prouver qu'il est possible de produire du bois d'une qualité insoupçonnée, comparable à celle des bois exotique.

Notre travail s'articule autour de 5 chapitres :

Dans le chapitre I, nous aborderons d'une manière générale le matériau bois, ses propriétés et ses traitements. La première partie sera consacrée à une approche généraliste sur le bois et ses propriétés. Ces éléments sont essentiels pour comprendre les propriétés conférées par les divers traitements du bois. Nous présentons ensuite les différents traitements de préservation envisageables pour améliorer les propriétés du bois massif. Nous détaillons après le traitement thermique : l'état de l'art comparatif des différents procédés, les transformations physico-chimiques que subit le matériau bois ainsi que les conséquences de ces transformations. En fin, nous présentons un résumé des travaux faits sur la qualité du bois traité thermiquement.

Le Chapitre II sera consacré à la conception et la mise au point d'un pilote de traitement thermique conductif de type macro-thermobalance. Nous présentons d'abord le verrou actuel du traitement thermique par convection et nous proposons ensuite notre choix de traitement par conduction. La conception de notre four a exigé le respect d'un cahier des charges. Nous avons alors détaillé la description de la technologie de notre pilote ainsi que les problèmes rencontrés. A la fin de ce chapitre, nous avons fait une série de tests d'enregistrements pour pouvoir valider notre système de traitement comme un pilote de type macro-thermobalance.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'effet des conditions de traitement sur la cinétique de perte de masse durant le traitement thermique d'une planche de bois de dimension industrielle, à savoir l'essence de bois, la température de traitement et la vitesse de montée en température. Nous avons par la suite essayé d'expliquer les différentes cinétiques de thermodégradation que subit le matériau bois à ces différentes conditions.

Les deux derniers chapitres sont consacrés aux moyens de contrôle du bois traité thermiquement. La mise au point de ces moyens nécessite de comprendre les transformations physico-chimiques

que subit le bois au cours du traitement thermique. Dans le chapitre IV, nous avons étudié l'effet des conditions de traitement sur la composition élémentaire du bois lors du traitement thermique et corrélié l'évolution de cette dernière avec l'intensité du traitement. L'évolution de la composition élémentaire a également été étudiée en relation avec les modifications chimiques liées aux réactions de thermodégradation. Le dernier chapitre sera consacré à la prédiction de la durabilité du bois traité thermiquement aux champignons de pourriture suite à la mise en évidence des corrélations entre la durabilité et la composition élémentaire.

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Bois : anatomie et plan ligneux

Le bois est un polymère complexe qui possède une organisation micro-structurale extrêmement élaborée. Ses propriétés ainsi que sa remarquable faculté de transformation résident dans son architecture complexe à tous les niveaux hiérarchiques, dans sa composition chimique, ainsi que dans sa structure moléculaire. Il est sans nul doute le matériau le plus anciennement utilisé par l'homme. Produit de la nature, il nécessite pour sa mise en œuvre peu d'énergie et offre une richesse d'aspect inégalée.

I.1.1. Le bois et l'arbre

A l'échelle macroscopique, l'arbre peut être défini comme un ensemble de couches concentriques (Figure 1). La partie centrale, ou moelle, est constituée d'un ensemble de cellules rondes empilées dans le désordre, formant un tissu spongieux qui disparaît en général chez les vieux arbres pour faire place à un canal central étroit. Au-delà, les cellules sont plus nombreuses et s'organisent pour former le bois proprement dit. Ce volume est composé de deux parties concentriques : le duramen, vers l'intérieur, et l'aubier vers l'extérieur. Le duramen, aussi appelé bois de cœur, bois parfait ou encore xylème secondaire, est constitué d'une majorité de cellules mortes lignifiées qui forment la masse principale de l'arbre et assurent son maintien. La paroi des cellules du duramen est imprégnée de tannins et de colorants, dont la nature est variable selon l'essence. Le processus durant lequel les vaisseaux sont bouchés, appelé duraminisation, est plus ou moins marqué et peut s'accompagner de modifications importantes de la couleur du bois. L'aubier, est constitué de couches de cellules non encore lignifiées formant un bois imparfait, siège de la circulation de la matière nutritive. La partie périphérique, ou écorce, sert de couche protectrice au tronc. Les proportions d'aubier et du duramen varient selon l'âge et l'essence de l'arbre.

Au-delà de l'aubier et enveloppé dans l'écorce, le cambium est l'assise génératrice du bois. Il est constitué de cellules initiales, capables de se diviser en deux pour se reproduire et former des cellules méristématiques. Il contient deux types de cellules initiales : des cellules initiales allongées dites fusiformes et des cellules initiales isodiamétriques. Les premières donnent naissance aux cellules longitudinales du liber et du bois, alors que les secondes sont à l'origine de la naissance des cellules radiales du parenchyme et des trachéides radiales.

L'activité de l'assise génératrice induit un développement de l'arbre sous forme d'anneaux appelés cernes annuels (Figure 1). Chaque anneau correspond à une année complète de croissance de l'arbre, qui commence au printemps, où elle est rapide, et s'interrompt à la fin de l'été.

La partie produite au printemps s'appelle bois de printemps ou bois initial et celle d'été, bois d'été ou bois final. Lors de la saison de croissance, l'arbre forme une nouvelle couche de bois entre le bois existant et l'écorce, et ceci dans le tronc, les branches et les racines.

La croissance annuelle du bois est facile à distinguer à cause des différences de couleur qui existent entre le bois initial et le bois final sur les plans transversaux et radiaux du bois résineux et certains types de feuillus à zones poreuses. Pour certains bois résineux, le passage entre le bois de printemps et le bois d'été est uniforme, par conséquent, la distinction des cernes annuels devient difficile. Dans ce cas, le bois possède une structure plus uniforme.

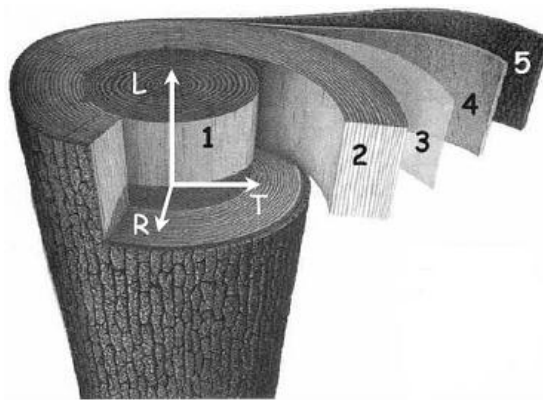


Figure 1. Structure générale du tronc et les différentes directions (Rémond 2004)
1. Duramen, 2. Aubier, 3. Cambium, 4. Phloème, 5. Ecorce

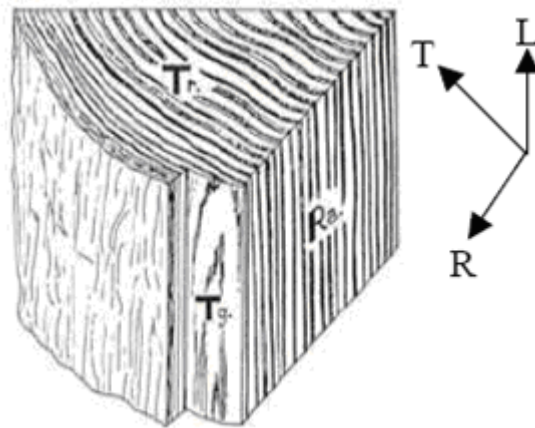
I.1.2. Structure hiérarchique et anatomique

I.1.2.1. Synthèse

Le bois est un amas de cellules végétales mortes, stockées au sein de l'arbre. La cellule végétale se différencie de la cellule animale par sa paroi cellulaire. Alors que les cellules animales n'ont pas de paroi, mais seulement une membrane intercellulaire et des cellules spécialisées pour développer une structure squelettique (cellule osseuse), la cellule végétale est autoportante et permet des développements structuraux importants à l'échelle biologique (arbre de 50 m de hauteur). En fait, la paroi cellulaire végétale n'est rien d'autre que le matériau bois que nous connaissons.

I.1.2.2. Le plan ligneux

Les caractéristiques morphologiques des cellules et la façon dont elles sont disposées les unes par rapport aux autres définissent le plan ligneux d'une espèce. Ce dernier est généralement analysé selon trois directions orthogonales (figure 2).



*Figure 2. Schéma des trois plans de référence du bois
Tr. Plan transversal, Tg. Plan tangentiel, Ra. Plan radial*

Ces directions peuvent déterminer trois plans d'analyse, à savoir :

- le plan transversal qui est perpendiculaire à l'axe de la tige et sur lequel on peut observer les cernes annuels,
- le plan radial passant au centre de la tige et sur lequel se développent les trachéides radiales, permettant la communication tridimensionnelle et une meilleure cohésion structurelle de l'ensemble
- et en fin, le plan tangentiel qui est excentré, parallèle à l'axe de la tige et tangent aux cernes annuels et sur lequel se trouve l'assise génératrice libero-ligneuse, qui est la région active, où les cellules sont vivantes et se divisent pour donner la croissance diamétrale.

Les trois directions, axiale, radiale et tangentielle sont les directions d'anisotropie du bois. L'examen microscopique des trois plans permet de définir l'organisation des cellules caractéristiques du plan ligneux et ainsi d'identifier une essence bois. On note que pour une espèce donnée son plan ligneux est constant.

a. La cellule

Le bois est un ensemble de cellules mortes organisées en plan ligneux au sein de l'arbre. La cellule, qui est l'élément principal de ce plan ligneux doit répondre à plusieurs fonctions et sera donc de plusieurs types. Les principales fonctions (et les principaux types de cellules associées) du matériau bois sont :

- Fonction de conduction, servant à alimenter la feuille en eau. L'eau est puisée dans le sol par les racines et véhiculée jusqu'à la feuille sous forme de sève brute contenant également des minéraux, régulateur de l'activité cellulaire. La cellule associée est longitudinale et creuse, constituant une fibre continue, de la racine à la feuille. Ce type de cellule correspond aux vaisseaux chez les feuillus, et aux trachéides chez les résineux.
- Fonction de résistance, utile pour soutenir le développement architectural de l'arbre. Cette fonction est assurée par la paroi cellulaire des fibres des feuillus et des trachéides des résineux.
- Fonction de nutrition, avec stockage d'énergie disponible. Les cellules dédiées pour cette fonction sont les cellules du parenchyme.
- Fonction de communication avec les cellules adjacentes, permettant de créer un réseau tridimensionnel, avec des champs de croisement entre cellules longitudinales et transversales. Ces cellules sont à l'origine des rayons ligneux.

- Fonction de protection, notamment sur l'épiderme de la plante. Ces cellules sont localisées dans l'écorce de l'arbre.

b. La paroi cellulaire

A la mort des cellules, il ne reste que les parois cellulaires, qui constituent le matériau bois. Qu'il s'agisse des résineux ou des feuillus, les cellules ligneuses différenciées présentent une paroi primaire et une paroi secondaire, constituée de trois sous-couches et sont reliées entre elles par la lamelle moyenne (Figure 3).

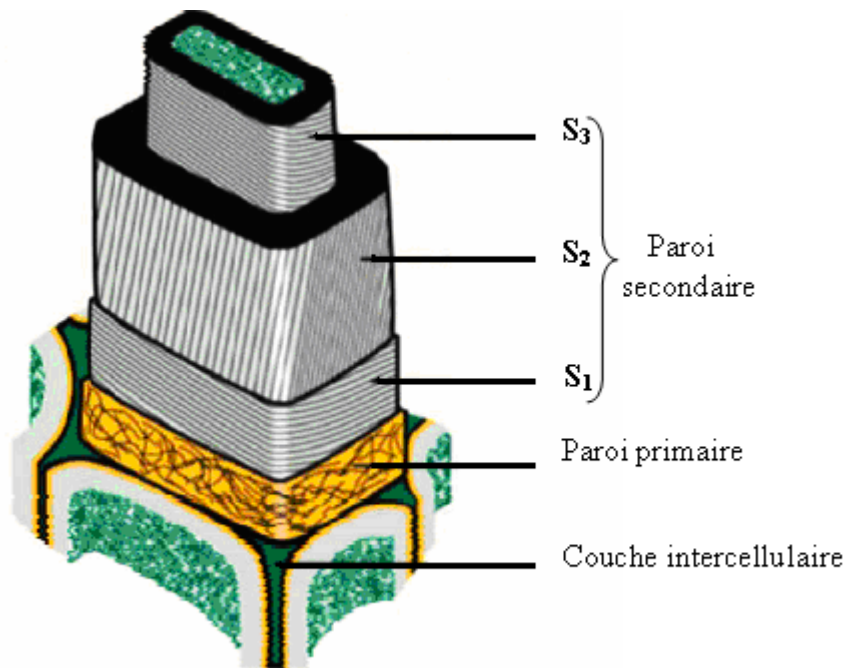


Figure 3. Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire

Les différentes couches de la paroi cellulaire de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule sont :

- la couche intercellulaire ou lamelle moyenne : réalise le cimentage de cellule à cellule, son épaisseur est de 0,5 à 1,5 μ m. Elle est principalement constituée de substances pectiques, puis se charge de lignine en phase de différenciation.
- la paroi primaire : fine et élastique de 0,1 μ m d'épaisseur, venant se plaquer sur la couche intercellulaire. Elle est constituée de plusieurs couches de micro-fibrilles de cellulose enchevêtrées. Elle contient une grande quantité de lignine.

- la paroi secondaire : est la partie la plus structurale de la paroi cellulaire. Elle est dense, rigide et contient une forte proportion de cellulose. Cette paroi est souvent composée de trois couches fibreuses (à l'exception des parois des cellules du bois de réaction) :

* La couche externe S_1 avec des micro-fibrilles disposées en hélice, d'orientation variable et alternée, dont l'angle atteint 60 à 80° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur varie de 0,1 à 0,35 μm .

* La couche S_2 est constituée de lamelles de micro-fibrilles de cellulose dense disposées en hélice parallèles, dont l'angle par rapport à l'axe de la cellule est de 5 à 30°. Son épaisseur varie de 1 à 10 μm et représente 75 à 85% de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire.

* La couche externe S_3 est toujours constituée de micro-lamelles. Les micro-fibrilles font un angle de 60 à 90° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur est d'environ 0,5 à 1 μm .

Ces trois couches de la paroi secondaire sont disposées avec une alternance croisée, visant à réduire l'anisotropie de la paroi.

c. L'ultrastructure de la cellule unitaire du bois

La paroi primaire est la portion à l'origine de la paroi cellulaire. Relativement fine, elle est majoritairement constituée de lignines et contient peu de cellulose agencée sous forme de microfibrilles. Celles-ci sont désorganisées et forment avec la lignine un réseau irrégulier et lâche conférant à la paroi une élasticité qui facilite son expansion lors du développement cellulaire. Au cours de la différenciation cellulaire, les parois primaires de deux cellules adjacentes, qui contiennent alors une forte proportion d'hémicelluloses et de substances pectiques, se lignifient et s'associent à une couche intercellulaire, principalement composée de substances pectiques. Le ciment qui en résulte, aussi appelé lamelle moyenne, permet aux cellules de s'assembler en tissu. A l'intérieur de la paroi primaire, les microfibrilles de cellulose s'organisent, s'alignent et s'enroulent telle une hélice autour de l'axe des fibres pour former la paroi secondaire. Les chaînes de cellulose s'associent pour former les microfibrilles qui sont liées entre elles par les hémicelluloses via des liaisons hydrogène (Figure 4).

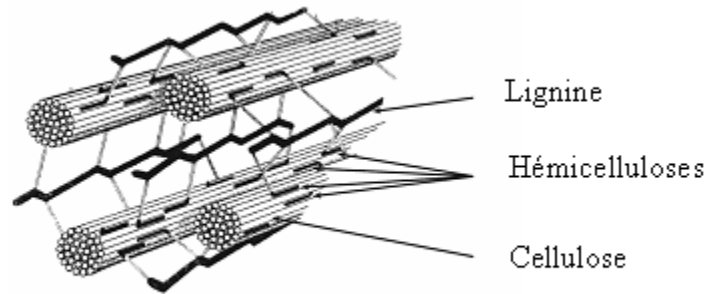


Figure 4. Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre de bois.

Cet agencement cellulose/hémicelluloses est à l'origine de la structure élastique pariétale propice aux mouvements cellulaires. Les hémicelluloses sont aussi rattachées aux lignines par des liaisons esters ou éthers pour former le complexe lignine/polysaccharides. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice. A la fin de la croissance, le réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

La paroi secondaire se développe à la fin de l'expansion cellulaire et forme trois couches distinctes. Au contact de la paroi primaire, la couche S_1 , très fine, présente un angle de microfibrilles variant de 60° à 80° par rapport à l'axe de la fibre. La couche S_2 , d'une épaisseur de plusieurs micromètres constitue le volume principal de la paroi secondaire. La teneur en lignine de la couche S_2 est plus faible que celle de la lamelle moyenne. Par contre, étant donné le volume qu'elle représente dans le bois, 72% des lignines totales sont localisées au niveau de la couche S_2 . Cette dernière est plus rigide que la couche S_1 et contribue de manière significative au maintien des propriétés mécaniques. Enfin, la couche S_3 délimite le lumen des cellules. Elle est relativement similaire à la couche S_1 , bien qu'elle soit plus fine et que l'angle des microfibrilles varie de 60° à 90° .

I.1.3. Classification botanique

Les arbres sont divisés en deux grandes classes : les gymnospermes (résineux ou conifères) et les angiospermes (feuillus).

Le plan ligneux des résineux est relativement simple et uniforme par rapport à celui des feuillus. Etant donné leur grande disponibilité dans l'hémisphère nord, et leur valeur économique plus faible que celle des feuillus, les structures et la construction en bois sont généralement réalisées en résineux.

I.1.3.1. Les résineux

Les bois résineux sont apparus bien avant les bois feuillus dans l'histoire phylogénétique et datent d'environ 350 millions d'années. Leur structure est donc moins évoluée. Le tissu est formé principalement de deux types de cellules : les trachéides et les cellules du parenchyme.

Les premiers sont des cellules fusiformes couramment appelées veines ou fibres du bois et remplissent la double fonction de conduction et de soutien.

D'autres éléments comme les cellules sécrétrices longitudinales et les canaux sécréteurs transversaux sont présents chez certaines espèces en très petites quantités.

Les trachéides situées dans le bois de printemps remplissent en premier lieu une fonction conductrice et sont pourvues de nombreuses ponctuations aréolées qui servent à l'échange d'eau et de substances nutritives entre deux cellules longitudinales et radiales. Ces ponctuations aréolées peuvent être comparées à de petits orifices fonctionnant comme des pompes à membranes. La répartition et les réserves de substances nutritives sont assurées par les cellules de parenchymes, qui sont disposées parallèlement (parenchymes axiaux) ou perpendiculairement (parenchymes radiaux) aux trachéides. Les parenchymes radiaux se forment autour des rayons ligneux, appelés également rayons médullaires, représentant les trachéides horizontales.

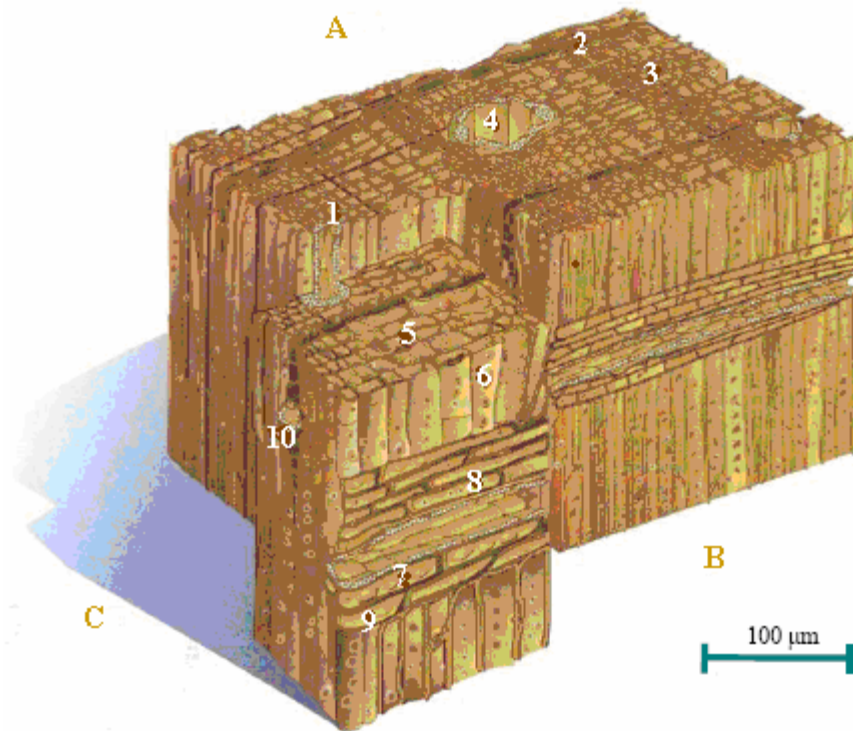


Figure 5. Structure microscopique des bois de résineux :

(A) Plan transversal : 1. Canal résinifère longitudinal, 2. Rayon ligneux, 3. Trachéides longitudinales, 4. Cellules épithéliales résinifères, 5. Ponctuations aréolées.

(B) Plan radial : 6. Ponctuations aréolées des trachéides longitudinales, 7. Ponctuation de type fenêtre au niveau des champs de croisement, 8. Trachéides radiales, 9. Cellules de parenchyme radial.

(C) Plan tangentiel : 10. Canal résinifère transversal.

I.1.3.2. Les feuillus

Le bois des feuillus présente une anatomie plus complexe que celle des résineux. Il se compose de vaisseaux, de trachéides, de fibres et de cellules de parenchyme. Dans le bois des feuillus, il existe des vaisseaux spécialisés pour transporter la sève brute et des fibres assurant la résistance mécanique et le soutien de l'arbre. La réserve de substances nutritives est assurée comme chez les résineux par les parenchymes longitudinaux et radiaux. Les canaux résinifères constituent aussi un tissu de stockage. Les vaisseaux de gros diamètres communiquent entre eux par de nombreuses ponctuations aréolées et forment avec les fibres un réseau vertical complexe. De même que pour les résineux, le parenchyme axial est inclus dans ce réseau. Il est toutefois beaucoup plus important. Les rayons ligneux des feuillus peuvent être constitués d'une simple rangée de cellules ou de plusieurs selon l'essence.

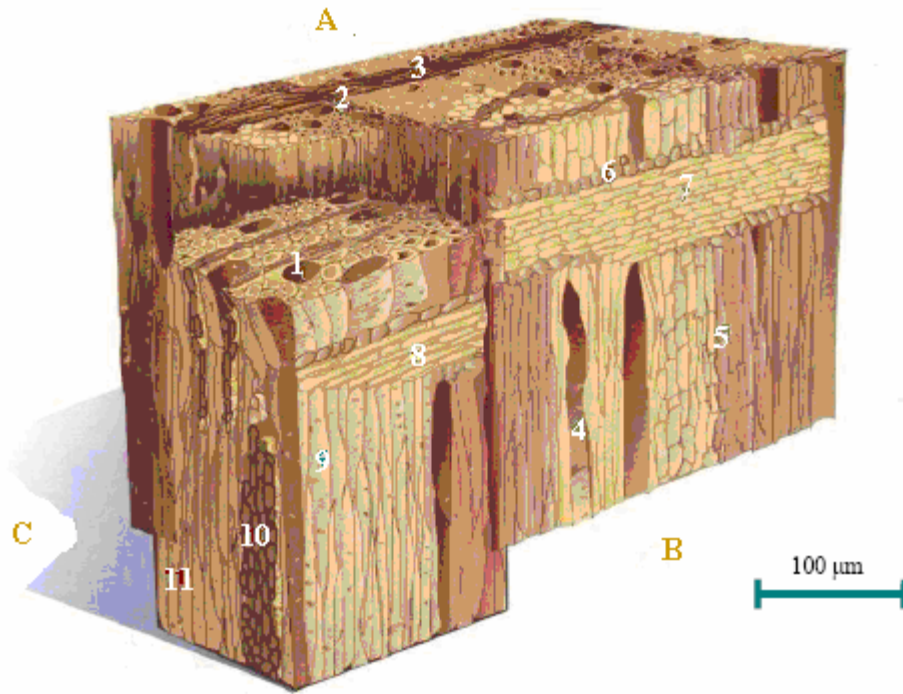


Figure 6. Structure microscopique des bois de feuillus.

(A) Plan transversal : 1. Vaisseau, 2. Parenchyme longitudinal, 3. Rayon ligneux.

(B) Plan radial : 4. Elément vasculaire, 5. Parenchyme longitudinal, 6 et 7. Cellules parenchymateuses, 8. Rayons ligneux hétérogènes 9. Trachéides fibreuses.

(C) Plan tangentiel : 10. Rayons ligneux multisériés, 11. Trachéides fibreuses.

I.2. Composition chimique du bois

La composition chimique élémentaire de la matière organique du bois varie très peu d'une essence à l'autre. En moyenne elle se répartit, en pourcentage du poids anhydre, de la façon suivante :

Carbone : 50%, Oxygène : 43%, Hydrogène : 6%, Azote : 1%, Cendres (silice, phosphates, potassium, calcium) <1%.

Avec ces corps simples sont synthétisés, selon les essences, les trois principaux composants de type macro-polymères qui forment les parois cellulaires du bois, à savoir : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

Le bois, est majoritairement constitué de substances macromoléculaires (cellulose, hémicelluloses et lignine), formant un réseau complexe dans lequel sont incluses d'autres

substances de plus faible poids moléculaire à savoir les extractibles (telles que des tannins, des résines, des cires, etc.) et des sels minéraux (calcium, magnésium et sodium) (Figure 7).

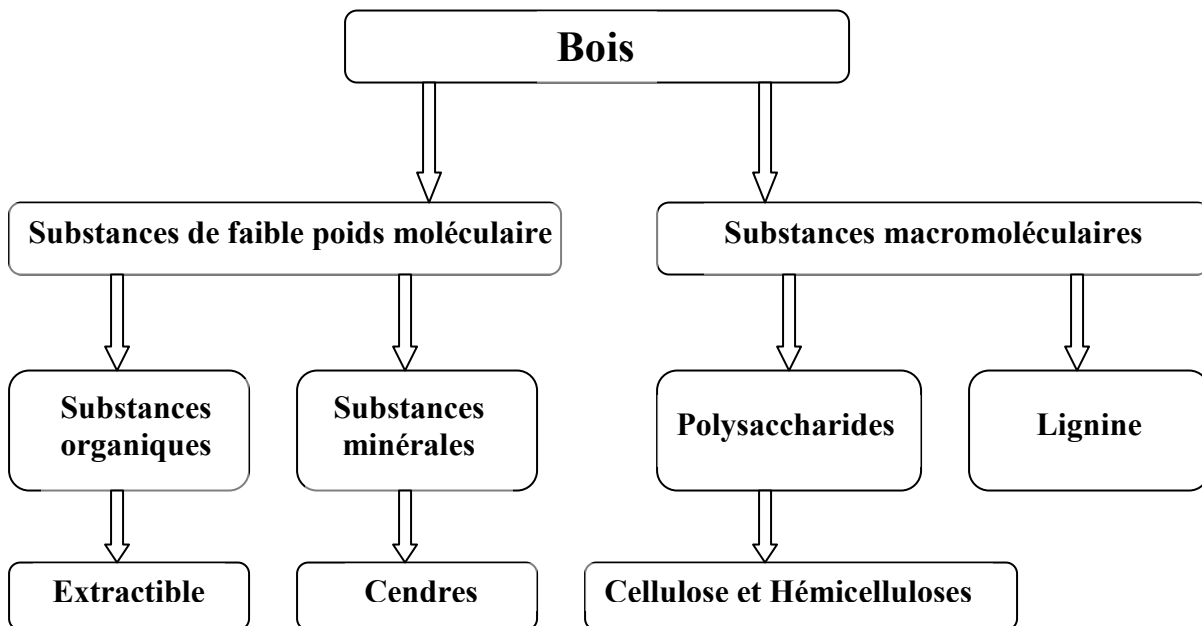


Figure 7. Représentation schématique des constituants chimiques du bois (Haluk 1994)

La répartition de ces trois biopolymères en plus des extractibles est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1. Répartition moyenne (% en masse) des différents composés dans le bois des feuillus et des résineux (Sjöström 1993)

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

En effet, la teneur en lignine est généralement plus élevée chez les résineux que chez les feuillus, alors que ces derniers possèdent plus de carbohydrates et de composés extractibles. L'analyse chimique peut encore une fois conduire à différencier le bois de conifères et le bois de feuillus (Fengel et Wegner 1989).

En général, la proportion des macromolécules représente en moyenne 95% du matériau bois. Or, ils ne sont pas distribués uniformément au sein des parois cellulaires. De plus, leurs proportions varient en fonction de la localisation dans le bois.

I.2.1. La cellulose

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosiques, il n'est pas surprenant que son étude revêt un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui est consacré. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et amorphe, n'est pas complètement résolue. Découverte en 1838 par Anselme Payen (O'Sullivan 1997), la cellulose est un des composés organiques les plus abondants sur terre, constituant de toutes les plantes fibreuses. On estime que la production mondiale de la cellulose est de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an. Partout dans la nature, elle prend l'aspect de microfibrilles composées de longues bandes de molécules de cellulose arrangées de façon essentiellement parallèle.

Composé majeur du bois et à l'exception des fibres de coton qui sont constitués de cellulose quasiment pure, les microfibrilles de cellulose sont imbriquées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine, le tout constituant la paroi cellulaire. C'est un macro-polymère linéaire à fort degré de polymérisation (≥ 10000) prenant successivement des formes cristallines et amorphes. Le monomère de base est le cellobiose dont le composé élémentaire est un sucre en C_6 : β -Dglucopyranose ($C_6H_{10}O_5$). Chaque unité est liée au carbone en C_4 de la suivante par une jonction β -(1-4) (Figure 8). Chaque motif glucose est tourné à 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogènes intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle.

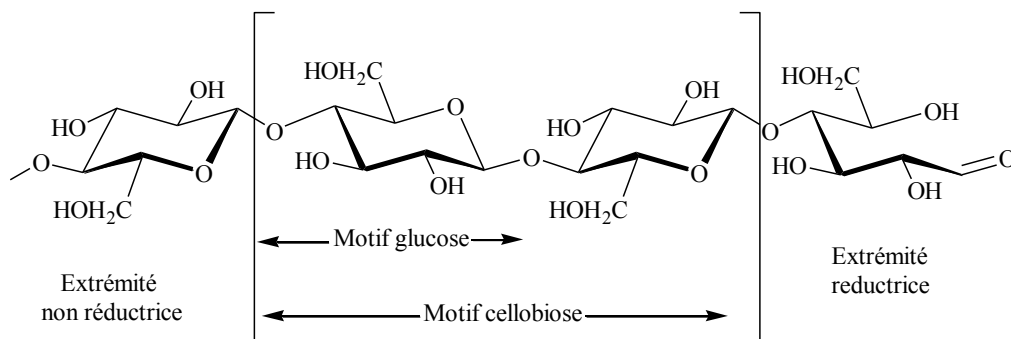


Figure 8. Structure moléculaire de la cellulose avec son unité répétitive, le cellobiose

Les nombreux groupements hydroxyle sont responsables du comportement physico-chimique de la cellulose. Selon leur position dans l'unité glucose, ils sont capables de former des liaisons hydrogène intramoléculaires à l'intérieur d'une même chaîne de cellulose ou intermoléculaires entre deux chaînes différentes constituant ainsi des micro-domaines hautement organisés (Figure 9).

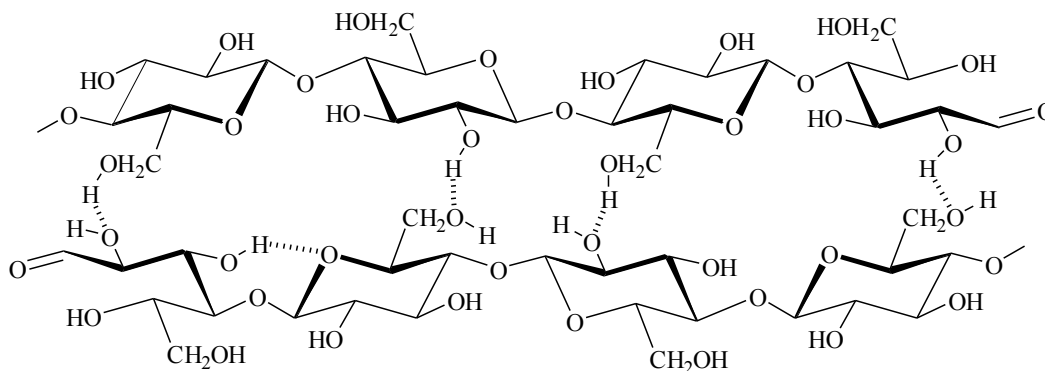


Figure 9. Liaisons hydrogène entre deux chaînes de cellulose

Ces liaisons hydrogène sont responsables de la formation des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (régions cristallines) et d'autres moins (régions amorphes) (figure 10).

Les nombreuses liaisons hydrogènes de la cellulose sont à l'origine de son caractère infusible, insoluble et peu réactif.

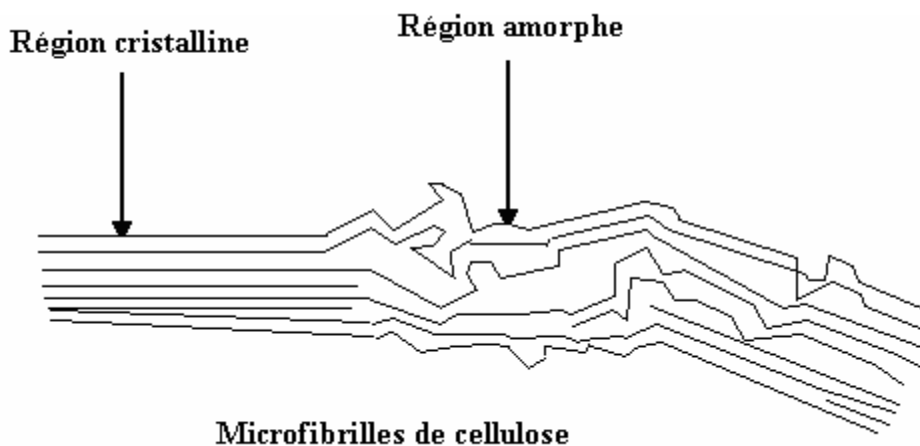


Figure 10. Représentation schématique des zones cristallines et amorphes de la cellulose

La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X ainsi que par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge (Emsley et Stevens 1994). Des études ont été réalisées pour déterminer la structure cristalline des microfibrilles dans différents types de cellulose natives ou traitées chimiquement. Quatre structures de cellulose cristalline (Cellulose I, II, III et IV) ont été mises en évidence. La principale différence entre ces structures est le déplacement latéral des chaînes et leurs liaisons. La cellulose I est la forme prédominante dans les parois secondaires des plantes, elle est quelquefois appelée cellulose native. Dans cette forme, les liaisons des chaînes sont orientées parallèlement en formant des liaisons hydrogène. La cellulose II est obtenue à partir de la cellulose I par un traitement à l'hydroxyde de sodium. Les chaînes ainsi obtenues sont orientées de manière antiparallèle avec formation de plusieurs liaisons hydrogène consécutives rendant la cellulose II plus stable que la cellulose I. La cellulose III est, quant à elle, obtenue à partir de la cellulose I ou II en effectuant un traitement à l'ammoniac. La cellulose IV est la forme prédominante des parois cellulaires primaires des plantes, elle peut être obtenue par chauffage de la cellulose III dans du glycérol.

La cellulose cristalline a des propriétés mécaniques extraordinairement élevées. Dans le bois, elle joue le rôle d'une espèce «d'armature» directement en relation avec les performances mécaniques. Des études sur les énergies physico-chimiques nécessaires à rompre les liaisons covalentes constitutives de la cellulose ont montré que, dans l'hypothèse théorique d'une chaîne de cellulose cristalline infinie, des tensions de 8000 N.mm^{-2} devraient être atteintes, ce qui excède très largement les propriétés de tous les matériaux connus actuellement. En pratique, les fibres de cellulose pure ne sont pas sans fin, et les régions cristallines ont une longueur d'environ $500 \text{ \AA}$. De plus la rupture ne se fait pas en mode traction, mais en mode cisaillement, étant donné les rigidités différentielles des chaînes cristallines par rapport aux chaînes amorphes. En fait, des valeurs de $300\text{-}500 \text{ N.mm}^{-2}$ paraissent des limites mécaniques objectives, étant entendu que le bois, matière organique, résulte d'une production biologique obéissant à des lois statistiques

I.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des macro-polymères (ramifiés), de formules très variables. A la différence de la cellulose, elles sont caractérisées par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes, d'un poids moléculaire très bas, de ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités, et de structure amorphe. A cause de ce dernier point, leur réactivité chimique est plus importante, expliquant leur vitesse de dégradation plus élevée au cours de la pyrolyse du bois.

La chaîne des hémicelluloses est construite sur la base d'unités osidiques différentes réparties de façon plus ou moins aléatoire. La structure des différentes unités osidiques présentes dans les hémicelluloses est rapportée sur la figure 11.

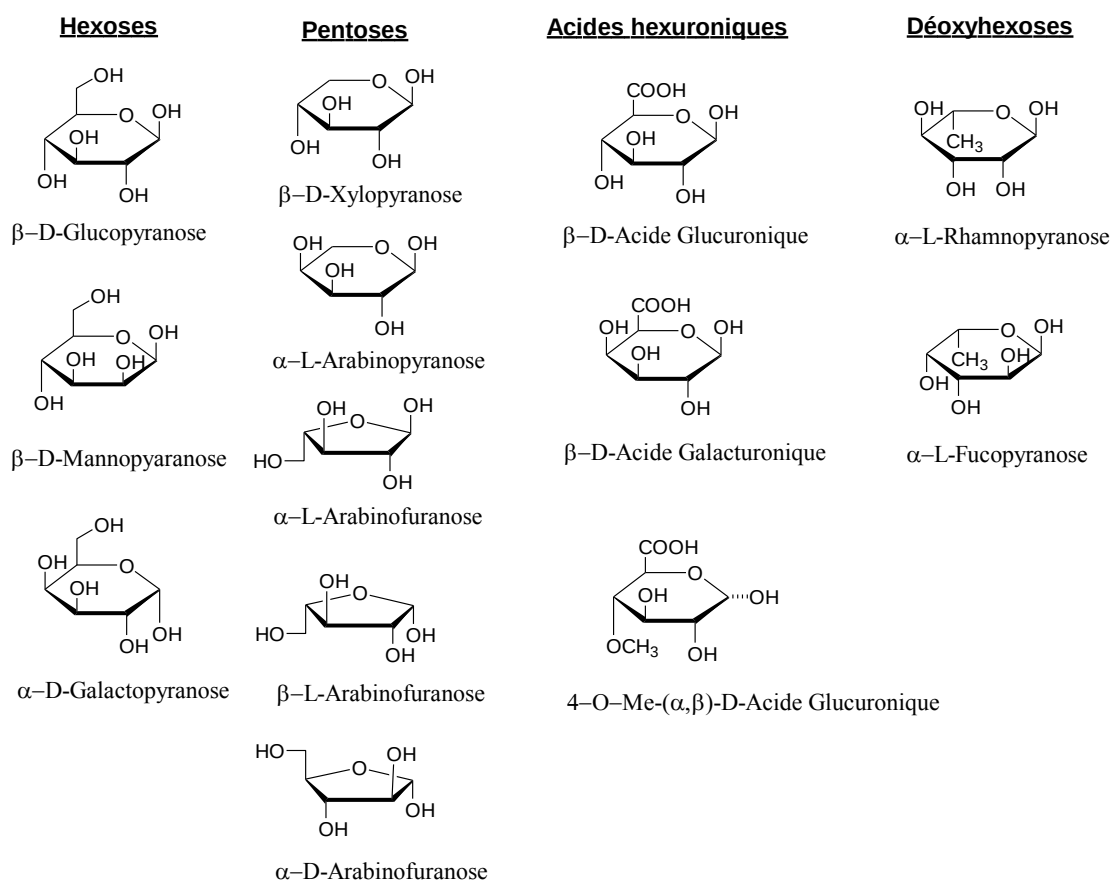


Figure 11. Oses simples composant les hémicelluloses (Fengel et Wegener 1989)

Les hémicelluloses renferment au total plus de 200 polysaccharides différents. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètre qui aura un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique.

Les hémicelluloses des feuillus sont beaucoup plus hétérogènes que celles des résineux.

Différents types d'hémicelluloses peuvent être rencontrés dans le bois, leur structure variant selon les essences :

- des glucuronoxylanes et des glucomannanes chez les feuillus,
- des arabinoglucuronoxylanes, des galactoglucomannanes et des arabinogalactanes chez les résineux.

1.2.2.1. Xylanes

Les xylanes des feuillus (Glucuronoxylanes) possèdent une chaîne principale homopolymérique de xyloses avec des liaisons glycosidiques β -(1-4). La chaîne principale comporte des groupes d'acides 4-O-méthylglucuroniques par liaison glycosidique α -(1-2). Les feuillues contiennent 20 à 25% de xylanes. De nombreux groupes hydroxyles sur les carbones C₂ et C₃ du xylose sont substitués avec des groupes O-acétyle.

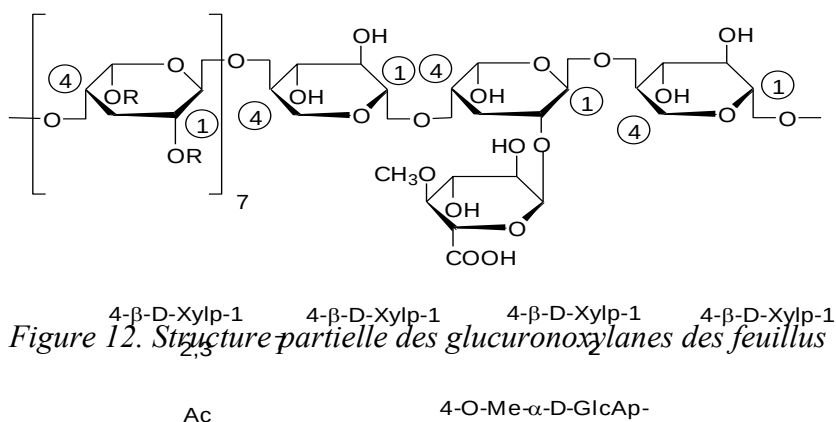


Figure 12. Structure partielle des glucuronoxylanes des feuillus

Les xylanes des résineux (Arabinoglucuronoxylanes) diffèrent de ceux des feuillus par l'absence de groupes latéraux O-acétyle et la présence d'unités d'arabinofuranose liées par liaison glycosidique α -(1-3) à la chaîne principale.

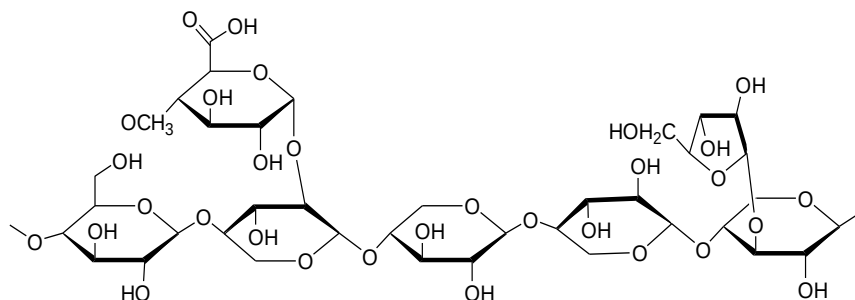


Figure 13. Structure partielle des arabinoglucuronoxylanes des Résineux

1.2.2.2. Glucomannanes

Ils se caractérisent par une chaîne principale hétéropolymérique de glucose et de mannose.

Les feuillus présentent les chaînes les plus simples, formées de glucose et de mannose liés par liaison glycosidique β -(1-4) sans groupes latéraux. Le pourcentage de glucomannanes dans les feuillus est relativement faible (3 à 5%).

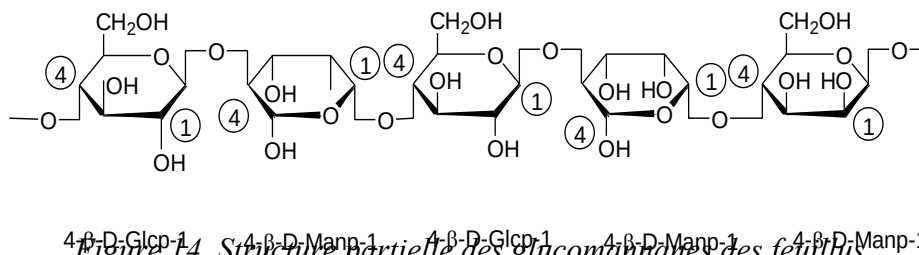


Figure 14. Structure partielle des glucomannanes des feuillus

Les résineux contiennent 20 à 25% de glucomannanes (Galactoglucomannanes) avec une chaîne principale légèrement branchée sur laquelle sont greffés des groupes latéraux galactoses par liaisons α -(1-6) et des groupes latéraux O-acétyle sur C₂ et C₃ du mannose et du glucose.

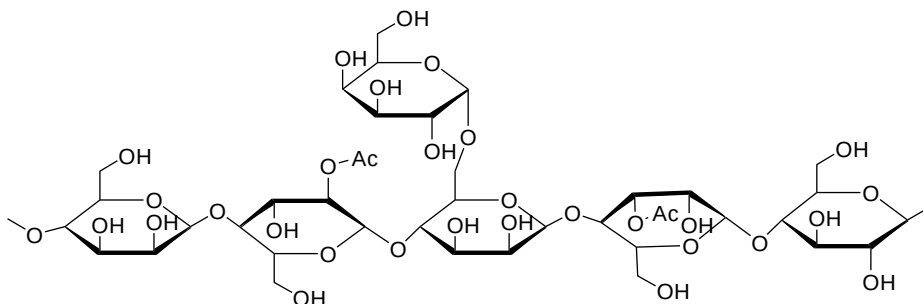


Figure 15. Structure partielle des galactoglucomannanes des Résineux

Le bois contient également d'autres types d'hémicelluloses mais en plus faibles quantités (glucanes, galactanes et pectines) (Fengel et Wegener 1989).

Les arabinogalactanes sont présents chez les résineux, principalement chez le mélèze.

En terme d'applications industrielles, les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la production d'oses. En effet, en milieu acide, l'hydrolyse des hémicelluloses conduit aux monomères constitutifs tels que le xylose, le glucose et l'arabinose. La fermentation alcoolique ou enzymatique des oses ainsi formés, les transforme en alcools (éthanol, butanol) et en acides organiques (butyrique, acétique, lactique, etc.) (Delgenes et al. 1989).

I.2.3. La lignine

L'étude de la structure de la lignine reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale.

La lignine est, après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante dans la nature. Elle constitue la fraction non saccharidique la plus importante des fibres végétales.

En fait, la lignine est une substance d'incrustation dans le bois. Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel complexe, de type polyphénolique. La structure et les propriétés de la lignine sont de nos jours à peine connues et restent un sujet de recherche très promoteur pour l'exploitation chimique du bois, avec des relations importantes dans le domaine énergétique et pharmacologique.

D'un point de vue morphologique, la lignine est une substance amorphe qui est incorporée dans les parois à la fin du développement cellulaire. Le degré d'enchevêtrement élevé de la lignine contribue fortement à la rigidité des matériaux lignocellulosiques.

La lignine est alors un polymère ayant comme unité de base le phénylpropane (Figure 16). Alors que la lignine des feuillus est plutôt de type guaïacyle (G) et syringyle (S), la lignine des conifères contient surtout des unités de type G (Haluk 1994).

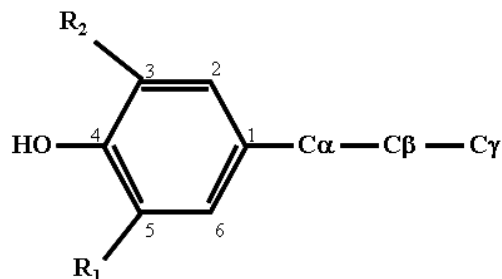


Figure 16. Unités structurales de la lignine (Fengel et Wegener 1989)

$R_1 = H$, $R_2 = H$: unité *p*-hydroxyphényle (H)

$R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$: unité guaiacyle (G)

$R_1 = OCH_3$, $R_2 = OCH_3$: unité syringyle (S)

La lignine est un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. La lignine résulte de la polymérisation enzymatique oxydative de trois alcools phénoliques : les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure 17).

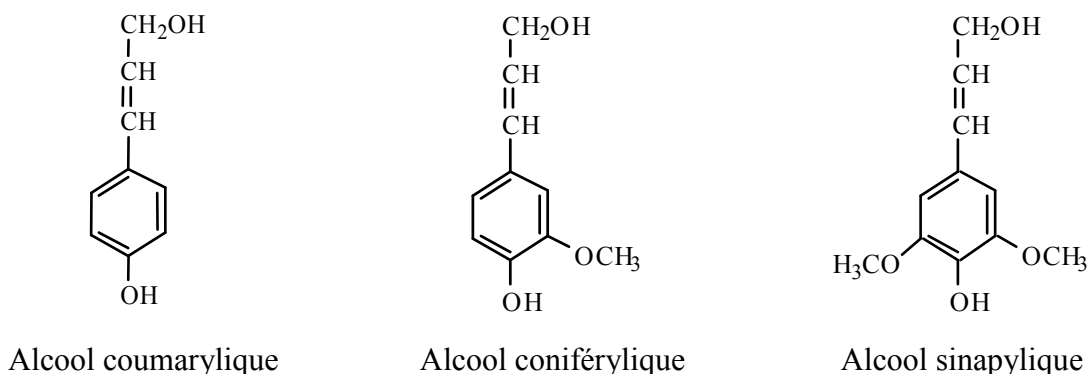


Figure 17. Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Fengel et Wegener 1989)

La multiplicité des unités de base, des types de liaisons et des combinaisons détermine un grand nombre de structures tridimensionnelles encore mal connues. Contrairement à la cellulose qui présente une structure régulière, la lignine présente une structure très complexe. Sa composition est différente suivant les espèces végétales. La composition varie également à l'intérieur d'une même essence selon qu'il s'agisse de bois normal ou de bois de réaction ou encore au niveau pariétal en fonction de la localisation dans la paroi cellulaire, la lamelle mitoyenne étant généralement plus riche en lignine.

Le polymère de la lignine tri-dimensionnel a une structure très complexe que l'on peut schématiser sous forme de modèles (Figure 18).

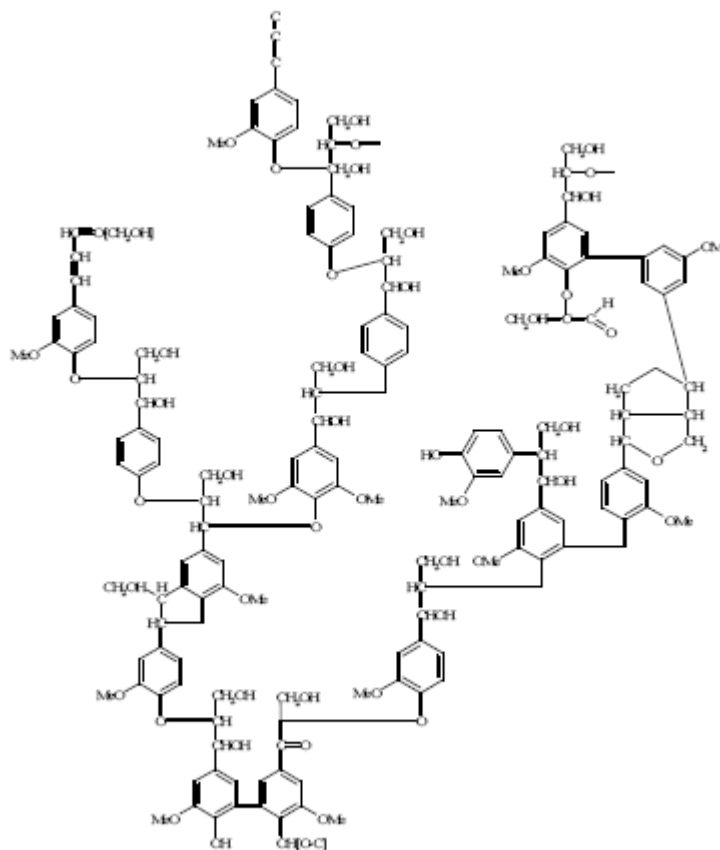


Figure 18. Segment structural des lignines de bois de résineux selon Alder (1977).

Le type de liaison intermonomérique le plus fréquemment rencontré dans les lignines, est la liaison labile β -O-4 alkyl aryle éther. D'autres types d'unions intermonomériques font intervenir des liaisons carbone-carbone. La thioacidolyse coupe de façon spécifique les liaisons β -O-4 et permet de caractériser la composition monomérique des lignines.

La présence de nombreuses fonctions hydroxyle (phénoliques ou non) explique la grande réactivité de la lignine (West et Banks 1986, Owen et al. 1988, Rowell 1991). Cependant, leur accessibilité est limitée par la structure tridimensionnelle du réseau moléculaire, mais aussi par la distribution de ce polymère parmi les autres constituants de la paroi cellulaire avec lesquels la lignine établit de nombreuses interactions moléculaires par le biais de liaisons de faible énergie telles que des liaisons hydrogène. La lignine peut également être liée aux hémicelluloses par l'intermédiaire de liaisons covalentes (figure 19).

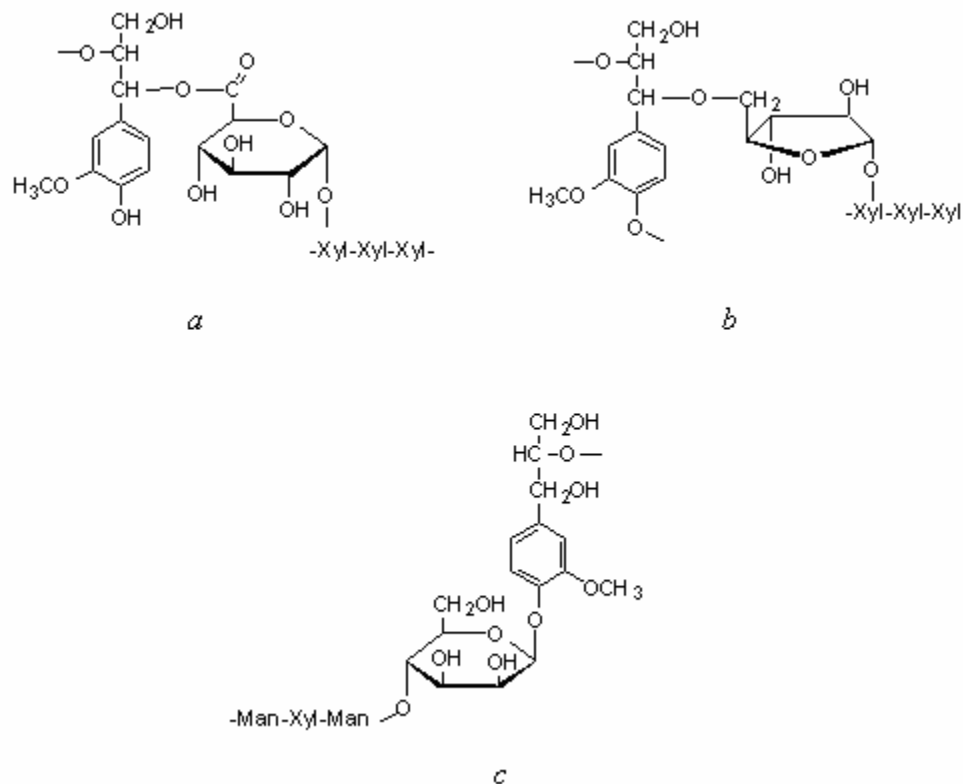


Figure 19. Les différentes liaisons covalentes lignine-hémicelluloses présentes dans le bois
 (a) : liaisons de type ester benzylique
 (b) : liaisons de type éther benzylique
 (c) : liaisons de type phénylglycosidique

I.2.4. Modèle d'association moléculaire cellulose-hémicelluloses-lignine au sein de la paroi cellulaire

Cet arrangement est complexe à décrire du fait de la multiplicité des couches de la paroi. Fengel présente un modèle précis qui considère les liaisons intimes entre les hémicelluloses et la cellulose d'une part, et les hémicelluloses et la lignine d'autre part. Dans ce modèle, les microfibrilles de cellulose, les chaînes de cellulose moins ordonnées ainsi que les hémicelluloses s'associent grâce aux nombreux ponts hydrogènes. Par contre, les hémicelluloses sont plus fortement liées à la lignine par des liaisons covalentes.

Le modèle de Fengel est relativement complet, mais ne prend pas totalement en compte la nature composite des microfibrilles de la cellulose. En effet, si l'on considère une seule macromolécule de cellulose, certaines parties de celle-ci se trouvent dans les parties cristallines, alors que d'autres intègrent des zones moins ordonnées.

I.2.5. Les substances de faible poids moléculaire

I.2.5.1. Les matières organiques ou extractibles

Les extraits ne font pas partie intégrante de la paroi cellulaire. Ces substances de faible poids moléculaire se sont facilement extraites par des solvants naturels polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, hexane). Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, les extractibles ont une influence sur la couleur, l'hygroscopie, l'odeur et la durabilité du bois (Amusant et al. 2007, Schultz et al. 1995, Schultz et Nicholos 2000, Schultz et al. 1990). Chez certaines espèces, ils sont toxiques et jouent un rôle contre les attaques des bactéries, des champignons et des termites. Ils ont une teneur très variable en fonction des essences et occupent des zones morphologiques précises.

Les extractibles peuvent être classés en trois catégories. La première catégorie regroupe les terpènes et terpénoides. Une partie de ces extraits est également appelée gomme. La seconde classe regroupe les composés aliphatiques que sont les acides gras saturés et insaturés, les alcanes et les alcools gras (par exemple le triglycéride, l'acide palmitique, l'acide stéarique). Une troisième catégorie concerne les composés phénoliques. Cette grande classe regroupe les phénols simples (vaniline), les lignanes (pinosinol, hinokiosinol) et les stilbènes (Hillis 1975, Fengel et Wegener 1989, Jodin 1994).

I.2.5.2. Les substances minérales

Les substances minérales, bien que leurs pourcentages soient très faibles (<1%), participent de manière importante au développement de l'arbre. C'est le cas des minéraux tels le potassium, le phosphore, le calcium et le magnésium. Le fer et le manganèse sont aussi présents, mais en quantité très limitée. Les bois des zones tropicales présentent des taux en substances minérales plus importants que ceux des zones tempérées, souvent associés à des taux de silice anormalement élevés. C'est ainsi que le bois de *Baillonella toxisperma* (Moabi) présente des taux en silice très élevés (de 0,2 à 0,5%), responsables des problèmes rencontrés lors du sciage de ce dernier (Gérard et al. 1998). Après combustion, les minéraux sont entièrement contenus dans les cendres sous formes oxydées.

La structure et la composition chimique du bois que nous venons de décrire sont responsables des propriétés de celui-ci à l'échelle macroscopique. La qualité du bois, en tant que matériau, réside dans ses propriétés d'usage (stabilité dimensionnelle, durabilité et résistance mécanique). Or, ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs extérieurs, comme l'humidité et les facteurs biotiques. De ce fait, différents types de traitement ont été développés dans le but de stabiliser et de protéger le bois. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les divers traitements de stabilisation et de préservation du bois.

I.3. Les traitements de préservation

Le bois est utilisé depuis fort longtemps dans de nombreuses applications. Malgré ses avantages techniques (grande résistance à la traction, module élastique élevé, faible densité, propriétés isolantes, caractère renouvelable, faible coût, esthétisme), il peut subir des agressions climatiques, et des risques biologiques surtout lorsqu'il est utilisé en extérieur. Les polymères lignocellulosiques étant responsables de la plupart des propriétés physiques et chimiques du bois, leur dégradation entraîneront une altération de ces mêmes propriétés.

Ainsi, un meuble en bois ou une structure peu exposé à l'humidité ne peuvent être attaqués que par des insectes alors qu'une traverse de chemin de fer, ou toutes autres pièces de bois placées au contact du sol et exposées à l'humidité, sont sensibles à toutes les pourritures. Une classification des risques en fonction de la situation en service est donnée par la norme EN 335-2. Elle définit cinq classes d'emploi (anciennement appelées classes de risques) correspondant à un risque potentiel lié à la situation en service du bois. Ces cinq classes sont présentées dans le Tableau 2 où les situations de service correspondantes sont brièvement décrites.

Dans le cas de certains emplois ou en fonction des besoins énoncés dans le cahier des charges établis pour une construction ou un aménagement donné, l'utilisation d'une essence durable est nécessaire.

Toutefois, pour des raisons économiques, l'utilisation d'essences locales moins coûteuses largement disponibles, mais à caractère non durable, est souvent privilégiée. Un traitement de préservation est alors nécessaire. Les procédés qui conduisent à l'obtention d'un bois traité adapté à un usage spécifique ne sont pas aisés. Ils intègrent de nombreux critères (nature et

imprégnabilité de l'essence, type de produit,...) et répondent généralement à des normes, à l'expertise des prescripteurs ainsi qu'aux exigences du constructeur.

Tableau 2. Classes d'emplois, agents d'altération potentiels et zones vulnérables. Tableau extrait de la norme NF EN 335-1 révisée (2007)

classes d'emploi	Situation générale en service		Description de l'exposition à l'humidification en service	Exemple d'emplois	Risque biologique	
					Champignons	insectes
1	- Toujours à l'abri des intempéries - A l'intérieur		Sec	Mobilier intérieur	–	Coléoptères et termites selon les régions
2	- Toujours à l'abri des intempéries - A l'intérieur		Occasionnellement humide	Parquets, lambris, charpente	Pourritures superficielles et occasionnellement à virulence faible	Coléoptères et termites selon les régions
3	3a	- A l'extérieur - au dessus du sol - protégé	Occasionnellement humide	Charpentes	Pourritures superficielles faiblement virulentes	Coléoptères et termites selon les régions
	3b	-A l'extérieur - au dessus du sol - non protégé	Fréquemment humide	Volets, terrasses surélevées	Pourritures plus profondes et plus actives	Coléoptères et termites selon les régions
4	4a	- A l'extérieur - contact avec le sol et/ou l'eau douce	A prédominance ou en permanence humide	Traverses de chemins de fer, poteaux de télécommunications	Pourritures profondes à faible virulence, y compris pourriture molle	Coléoptères Termites selon les régions
	4b	- A l'extérieur - contact avec le sol (sévère) et/ou l'eau douce	humide en permanence			
5	- Bois en contact avec l'eau de mer		humide en permanence	Pontons, jetées, piliers	Pourritures profondes à faible virulence, y compris pourriture molle	Térébrants marins

I.3.1. Les fongicides utilisés : historique et situation actuelle

Historiquement, les produits de préservation peuvent être classés en trois grandes familles (European standard 1979, Loferski 2001) :

- les goudrons et les huiles
- les produits organiques
- les produits hydrosolubles

Dans la catégorie des goudrons et des huiles, on rencontre majoritairement les créosotes obtenues par distillation de matière organique. Bien que très utilisées depuis la fin du 19^{ème} siècle jusque dans les années 1960, la créosote est de nos jours peu utilisée du fait de sa toxicité et de l'aspect inesthétique au traitement (couleur, odeur...). Constituée d'un mélange extrêmement complexe d'hydrocarbures aromatiques, de composés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques azotés, la créosote présente des propriétés hydrofuges et biocides nécessaires pour la performance de ce produit utilisé pour traiter le bois destiné à des classes d'emploi de catégorie 4 ou 5 (Borgin et Corbett 1970).

Les composés organiques sont constitués de différents produits appartenant à des familles chimiques très différentes. On peut ainsi trouver des organochlorés, des carbamates et des triazoles. Ils ont été pendant longtemps utilisés en solution dans des solvants organiques associés ou non à des résines de fixation. Ces composés se fixent dans le bois après évaporation du solvant ayant servi à les introduire dans le bois, laissant le produit à la surface des parois cellulaires (Yamada et al. 1998). A l'heure actuelle, ces produits sont de plus en plus utilisés en phase aqueuse sous forme d'émulsion ou de microémulsion du fait des nouvelles réglementations visant à réduire les émissions de COV (composés organiques volatiles) (Mehlhorn et al. 1987, Gillham et al. 1987, Reimer 1992, Pinter et al. 1993, Marias et al. 2001, Cui et Preston 2006, Hyvonen et al. 2006). Tous ces produits sont généralement utilisés en classe 2 et 3. Leurs utilisations en classe 4 restent limitées, mais sont de plus en plus fréquentes du fait de l'abandon de la créosote et des formulations multisels utilisées jusqu'alors dans ce domaine.

Les composés hydrosolubles correspondent généralement à des produits minéraux introduits dans le bois sous forme de solutions aqueuses. Le traitement des bois destinés à des utilisations en classe 4 a été réalisé pendant longtemps en grande partie à l'aide de formulations multisels à base de chrome, de cuivre et d'arsenic, connues sous le nom de formulations CCA (Yamada et al. 1998, Nicholas et al. 2000). Elles sont toxiques pour les champignons lignivores, les insectes et les térébrants marins. Les CCA protègent efficacement le bois mis en service dans les classes de risques biologiques élevées (classe 4 et 5). Ces sels peuvent toutefois induire de nombreuses pathologies chez les êtres vivants qui conduisent actuellement à leur abandon progressif dans la plupart des pays européens (Lahiry, 1998). Une autre famille de produits minéraux très en vogue à l'heure actuelle concerne les dérivés du bore. Le bore est un biocide intéressant car il présente une toxicité très faible vis-à-vis de l'homme (comparable à celle du sel de table) tout en offrant une efficacité insecticide et une efficacité fongicide satisfaisante. Il présente également d'autres

avantages non négligeables : c'est un composé incolore, inodore et ignifugeant, il diffuse parfaitement dans le bois et n'altère pas ses propriétés mécaniques, alors qu'il présente un gros inconvénient : il est facilement lessivable. Ainsi exposé à des intempéries, le bois traité perd progressivement le bore qu'il contient. Les produits à base de bore sont couramment utilisés pour traiter des bois qui seront utilisés en classes de risque 1, 2 et 3.

I.3.2. Alternatives aux problèmes environnementaux causés par la toxicité des biocides

Dans un souci de réduire les nuisances dues à l'utilisation de biocides, la directive biocide mise en place en 1998 en Europe a entraîné une remise en question des produits de préservation utilisés jusqu'à présent. Certains produits jugés trop toxiques pour l'environnement, ont été de ce fait abandonnés. De même, les contraintes environnementales de plus en plus sévères et surtout la limitation des COV ont totalement modifié les pratiques industrielles de préservation du bois conduisant progressivement au remplacement des produits en phase solvant par des produits en phase aqueuse. Tous ces changements provoquent tout naturellement un regain d'intérêt pour le développement de nouvelles alternatives de protection du bois plus respectueuses de l'environnement. C'est ainsi que l'on a assisté au cours de ces dernières années au développement de méthodes dites « non biocides » faisant appel à la modification de la structure du matériau impliquant soit des traitements thermiques (Viitaniemi et al. 1997, Militz 2002, Hill 2006), soit des traitements chimiques (Courtois et al. 2006, Hill 2006). Une autre alternative consiste à utiliser différents additifs destinés à renforcer l'efficacité des biocides actuels ou à développer de nouveaux principes actifs (Walker 1994 et 1998, Olson 1998).

I.3.3. Développement de biocides respectueux de l'environnement

Ce sont généralement des combinaisons de plusieurs substances actives, qui peuvent être des substances métalliques comme des chélateurs de métaux, comme la tropolone, pouvant limiter voire inhiber la croissance de certains champignons (Baya et al. 2001, Diouf et al. 2002). Elles peuvent être aussi des biocides organiques de synthèse, comme des antioxydants agissant de manière synergique avec différents produits de préservation conduisant à des formulations plus respectueuses de l'environnement (Schultz et Nicholas 2002, Palestis et al. 2004, Smith et al. 2005, Mabicka et al. 2004 et 2005, Dumarçay et al. 2005, Bakhsous et al. 2006).

Il subsiste cependant des problèmes liés au lessivage des substances actives, comme le cuivre et le bore, qui une fois lessivés ont un impact non négligeable sur l'environnement. On peut associer ces métaux à d'autres agents qui en améliorent la fixation dans le bois.

I.3.4. Modification structurelle du bois appliqué à l'amélioration de la durabilité aux attaques fongiques

Puisque la plupart des inconvénients de compatibilité environnementale sont liés à la nature chimique des produits lessivables, il est envisageable de limiter ces impacts, en modifiant directement la structure chimique des polymères constitutifs des parois cellulaires. Des fonctionnalités inédites peuvent en effet être introduites durablement à l'intérieur du bois, grâce à un certain nombre de réactions chimiques.

I.3.4.1. Traitement chimique

Principalement constitué de lignine, de cellulose et d'hémicelluloses, le bois est fortement hygroscopique du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyle qui lui confèrent également une bonne partie de sa réactivité chimique proche de celle des alcools. De ce fait, le bois est rapporté pour réagir avec différents types de réactifs (Rowell 2005, Hill 2006), parmi lesquels les plus fréquemment utilisés sont :

- les anhydrides d'acides et les dérivés d'acides,
- les isocyanates,
- les époxydes,
- les halogénures d'alkyle...

Dans le but de limiter la formation de produits secondaires, la majorité des modifications chimiques effectuées sur le bois a été réalisée dans des conditions anhydres.

I.3.4.2. Traitement thermique

Les traitements thermiques consistent en une pyrolyse ménagée du bois ayant lieu entre 180 et 250°C, sous atmosphère pauvre en oxygène (azote, vapeur d'eau et gaz de combustion) ou bien en immersion dans un bain d'huile végétale chaude. De nombreuses réactions chimiques se

produisent pendant le traitement et la composition du bois est alors considérablement modifiée, entraînant une amélioration de certaines de ses propriétés.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons le traitement thermique, en citant les différents traitements qui existent et les quantités de bois traitées chaque année, puis nous détaillerons les principaux changements physico-chimiques que subit le matériau bois durant ce type de traitement.

I.4. Etat de l'art sur le traitement thermique

I.4.1. Introduction

En pleine crise pétrolière, dans les années 1976 à 1977, débutent des travaux dans les Ecoles des Mines de Paris et de Saint Etienne, sur le traitement thermique du bois. Ces études sollicitées par l'Etat Français avaient pour but de développer des énergies renouvelables à partir de matière végétale. Parmi les végétaux étudiés le bois sembla être le plus intéressant. La première approche du traitement thermique du bois fut donc énergétique. Quelques années plus tard, apparut le bois dit Torrifié, dont les promoteurs furent Bourgois et Guyonnet (1988) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Ce matériau était considéré comme étant une source énergétique située entre le charbon et le bois de chauffage. Des licences furent cédées à la société Péchiney, qui utilisa le bois Torrifié comme réducteur dans la production de silicium, avant de l'abandonner au profit du coke de pétrole. Dans les années 80 les mêmes chercheurs qui avaient mis au point le bois Torrifié étudièrent les effluents gazeux et liquides issus du procédé ainsi que le matériau solide. C'est ainsi que des propriétés intéressantes, comme l'augmentation de la stabilité dimensionnelle ou la durabilité face aux attaques fongiques, furent mises en évidence. La voie énergétique fut abandonnée au profit de la production d'un nouveau matériau, dénommé à présent bois Rétifié. Le principe du traitement repose sur une pyrolyse ménagée à une température inférieure à 250°C, sous atmosphère inerte contrôlée. D'un point de vue physico-chimique, les nouvelles propriétés du bois résultent de la dégradation sélective des principaux polymères du bois (hémicelluloses, cellulose et lignine). Durant le traitement sont obtenus dans les fumées de nombreux sous-produits (Weiland et Guyonnet 2001, Alén et al. 2002, Sivonen et al. 2002, Pétrissans et al. 2003,

Tjeerdsma et Militz 2005, Gérardin et al. 2007, Boonstra et al. 2007a), comme de l'eau, du dioxyde de carbone, du furfural, de l'acide acétique et du méthanol ; au sein du matériau on note aussi l'apparition d'une phase extractible pouvant être associée à des goudrons (González-Peña et al. 2004, Hakkou et al. 2005, Esteves et al. 2008c, Poncsak et al. 2009).

Récemment au travers de l'Europe des études équivalentes à celle de l'école Française se sont développées aux Pays Bas (Boonstra et al. 1998, Tjeerdsma et al. 1998, Militz 2002) en Allemagne (Rapp 2001) et en Finlande (Kotilainen et al. 2000, Sivonen et al. 2002, Hietala et al. 2002, Nuopponen et al. 2004). Le résultat de l'ensemble de ces recherches est la mise en service de 4 procédés de traitement thermiques du bois qui se veulent être différents les uns des autres et qui ont donc été brevetés.

Dans le cadre d'un important programme soutenu par l'Union Européenne de 1996 à 1998, plusieurs partenaires scientifiques et industriels se sont regroupés pour apporter aux utilisateurs des éléments d'informations pratiques sur les caractéristiques des bois traités et leurs conditions de mise en oeuvre.

Les premières études sur le bois traité thermiquement ont été portées essentiellement sur l'humidité d'équilibre, la stabilité dimensionnelle, la durabilité et les propriétés mécaniques.

La perte de masse, la mouillabilité, la couleur du bois et les transformations chimiques ont par la suite été également étudiées. Les travaux récents se concentrent sur le contrôle qualité du bois traité thermiquement et l'étude des raisons de ces améliorations.

I.4.2. Les procédés de traitement thermique du bois

Actuellement, il existe plusieurs procédés de traitement thermique qui diffèrent l'un de l'autre par la variabilité des facteurs suivants :

- la température maximale atteinte au cœur du bois;
- la vitesse de montée en température;
- la durée totale du traitement;
- l'atmosphère utilisée (N₂, fumée, huile, etc.).

On note à titre d'exemple des noms de marques qui sont déposés sur le marché : Bois réifié[®], Bois perdure[®], Bois chauffé[®], Thermowood[®] et Bois Plato[®].

De nombreux rapports et ouvrages sont disponibles dans la littérature (Chanrion et Schreiber 2002), nous décrirons de façon très sommaire ces différents procédés en fonction des conditions de traitement.

I.4.2.1. Procédé de pyrolyse ménagée, convectif sous azote ou fumée: *Retification*[®], *Perdure*[®]

Le procédé français de réтификаction (contraction de réticulation et torréfaction) (Duchez et Guyonnet 1998) est une pyrolyse ménagée du bois, qui a pour effet de craquer les hémicelluloses et de modifier la lignine. Plusieurs modifications physico-chimiques ont eu lieu après traitement thermique du bois (Weiland et Guyonnet 2001). Le nouveau matériau issu de ce traitement possède des caractéristiques très intéressantes.

C'est en 1985 qu'ont été déposés les premiers brevets sur le produit et ses propriétés. Les travaux se sont poursuivis sur le bois massif et en 1995 plusieurs demandes de brevets, concernant le matériau et le procédé, ont été déposées.

La conduite de la réтификаction consiste en une montée progressive de la température jusqu'à la pyrolyse douce (200-240°C) sous atmosphère inerte (N₂, CO₂, gaz propane). La température maximale atteinte est d'environ 240°C. Le vecteur caloporteur est le mélange gazeux, qui ne peut en aucun cas atteindre certaines zones dans la pile à traiter. Ce qui mène à une hétérogénéité thermique au niveau de la même planche traitée et par conséquent sur les propriétés conférées de cette même planche.

Le procédé comporte une étape de séchage à 100°C, une autre étape dans laquelle on maintient le bois à traiter dans une enceinte de traitement à une température déterminée, de façon à détruire, au moins en partie, les hémicelluloses et une troisième étape de refroidissement au cours de laquelle de l'eau est vaporisée dans la chambre à combustion ce qui peut provoquer des taches voire des fissures du bois traité. La durée moyenne d'un traitement de ce type est supérieure à 25h. La gestion des paliers de température durant la phase vitreuse du bois est un élément essentiel de ce procédé. La température de transition vitreuse d'un bois correspond à la zone de température à laquelle les éléments qui lui confèrent sa rigidité perdent justement ce caractère de rigidité, si bien que le matériau rigide devient souple permettant ainsi aux contraintes internes de se libérer.

La durée du traitement dépend des dimensions des planches, de l'essence à traiter et du taux d'humidité initial.

Les gaz produits pendant le séchage et la pyrolyse sont récupérés à l'aide d'un condenseur à eau. Les incondensables, principalement constitués de CO₂ et N₂, peuvent être recyclés dans le four pour rendre l'atmosphère inerte. Les effluents liquides sont, soit brûlés dans les fours ce qui augmente les rejets des COV, soit récupérés pour être recyclés ce qui demande d'importantes investissements, soit rejetés comme effluent liquide dans les stations d'épuration (pollution des eaux).

I.4.2.2. Procédé de pyrolyse ménagée, convectif sous vapeur d'eau : *ThermoWood*[®]

Dans les années 90 en Finlande, un nouveau procédé fut développé par le Centre de Recherche Filandais VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus) en collaboration avec l'industrie Finlandaise de la filière bois. Ce procédé est similaire au procédé de réтификаtion, avec comme seule différence notable l'injection de vapeur d'eau dans l'enceinte du four (Syrjänen et Kangas 2000), ce qui peut provoquer des fissures au niveau des planches traitées.

Le vecteur caloporteur est principalement la vapeur d'eau, ainsi que les gaz de pyrolyse, alors que la vapeur d'eau est un mauvais conducteur, il y aura toujours le problème de l'hétérogénéité thermique du four.

Le processus de cuisson se décompose en trois phases (Kotilainen et al 2000, Sivonen et al. 2002, Hietala et al. 2002, Nuopponen et al. 2004) :

La première étape correspond à un séchage classique sous vapeur d'eau à 100°C, avec ensuite une stabilisation de la température à 130°C pour obtenir une humidité du bois proche de zéro. Cette étape est gourmande en énergie parce que la pulvérisation d'eau au cours de séchage demande plus d'énergie.

Dans la seconde étape la température est amenée entre 185°C et 230°C. Cette seconde étape correspond à la phase active du traitement thermique, l'atmosphère du four est saturée en vapeur d'eau et en gaz de pyrolyse.

Dans la troisième étape, le bois est stabilisé, par abaissement progressif de la température à l'aide d'aspersion d'eau.

La durée moyenne du traitement thermique est de l'ordre de 72h

Comme dans le procédé précédent, différentes essences peuvent être traitées sèches ou humides (pin, épicéa, bouleau, tremble). L'amélioration de certaines propriétés se faisant au détriment de la résistance mécanique.

I.4.2.3. Procédé d'hydro-thermolyse, conducteur dans une phase aqueuse : *PLATO*[®]

Le procédé *PLATO*[®] a été mis au point dans les années 1980 par des scientifiques de la compagnie pétrolière Shell qui élaboraient alors une méthode de production de combustible à base de bois.

Très différent du procédé de pyrolyse ménagée sous atmosphère inerte, il est réalisé par traitement thermique en phase aqueuse à une température d'environ 180°C (Boonstra et al. 1998). Ce procédé se décompose en trois étapes. Durant la première étape, dite d'hydro-thermolyse, le bois sec ou humide est placé dans un autoclave rempli d'eau, porté à une température comprise entre 160°C et 190°C sous pression de vapeur saturante. La seconde étape est un séchage simple (sous air) qui permet de ramener le taux d'humidité du bois à 10%. Dans la troisième étape le bois est durci sous atmosphère sèche à une température comprise entre 150°C et 190°C (Militz 2002).

Comme pour les deux premiers procédés, l'hydro-thermolyse permet d'améliorer certaines propriétés du bois sans pour autant éviter l'affaiblissement mécanique. L'intérêt de ce procédé réside essentiellement dans les niveaux bas de température employés, réduisant ainsi le coût énergétique en évitant également une trop forte coloration du bois. Cependant l'utilisation d'un appareil sous pression alourdit considérablement l'investissement, de plus l'utilisation d'une phase aqueuse nécessite la mise en place d'un traitement d'eau à la sortie du procédé.

I.4.2.4. Procédé oléothermique, conducteur dans un bain d'huile : *OHT*[®] (Oil Heat Treatment)

Cette technologie a été développée en partenariat avec le Centre Fédéral des Recherches sur la Forêt et les Produits Forestiers à Hambourg (BFH).

Le traitement du bois par badigeonnage, d'huile de lin, est un procédé très ancien, bien connu des artisans du bois. Des études de cuisson dans un bain d'huile ont été développées dans le cadre de la préservation du bois (Rapp 2001). Le bois est chargé sec (<6% d'humidité) dans un autoclave, puis de l'huile végétale chaude est introduite par pompage dans l'enceinte de cuisson avec des pressions comprises entre 2 et 14 bars. Pour obtenir une meilleure durabilité du bois une température de 220°C est préconisée. Cependant le meilleur compromis entre durabilité et propriétés mécaniques est obtenu pour des températures comprises entre 180°C et 200°C (au cœur du matériau) durant 4 heures. A ce temps de cuisson doivent être ajoutés les temps de

montée et de descente de température. La durée totale de ce type de traitement thermique est de l'ordre de 18h. Après évacuation de l'huile et égouttage, une ultime phase de chauffage à l'air permet le durcissement de l'huile végétale en surface du bois.

Cette technique semble être bien adaptée aux essences résineuses peu imprégnables et aux éléments de fortes sections. D'autre part il semblerait que cette technique ait tendance à provoquer des dégâts internes importants. Comme pour la technique précédente un surcoût d'investissement est à prévoir, de même qu'un recyclage ou une filière d'élimination des huiles usagées est à envisager. Enfin, le bois absorbe une grande quantité d'huile correspondant à une augmentation de sa masse d'environ 50-70% (Sailer et al 2000, Rapp 2001) qui est un inconvénient, alors l'aspect huilé du bois peut limiter son champ d'application.

I.4.2.5. Procédé de pyrolyse ménagé, conducteur sous vide relatif : *Prodeo*®

Ce procédé industriel consiste à chauffer le bois selon un procédé innovant, qui permet de mettre sur le marché des bois traités de manière totalement homogène. En plus de sa capacité de traitement thermique (10 m³), l'outil de production permet de modifier la couleur du bois par la chaleur, le bois ainsi traité prend une apparence vieillie. Prodeo SA a développé ses propres procédés et méthodes.

Le traitement thermique est réalisé dans une enceinte isolée thermiquement. Les piles sont constituées de planches de bois et de plaques métalliques empilées les unes sur les autres. L'ensemble est placé dans l'enceinte. Le principe fondamental de ce procédé est celui de la conduction de la chaleur. La technologie permet le transfert direct de la chaleur au bois par l'intermédiaire des plaques métalliques chauffées par l'huile végétale comme vecteur caloporteur, sans déperdition ni gaspillage d'énergie (Ropp et al. 2008). Le contrôle de traitement thermique se fait par la pesée en dynamique du pilote au cours des différentes phases de pyrolyse. Ce procédé est réalisé sous vide relatif, ce qui permet d'accélérer les réactions de thermodégradation d'une part, d'améliorer l'isolation thermique de l'enceinte d'autre part et enfin de récupérer également les produits de décomposition, dont la partie condensable est stockée pour valorisation.

Une phase de séchage jusqu'à stabilisation de la masse du pilote suivie d'une phase de traitement thermique (200-240°C) et d'une phase de refroidissement constitue l'ensemble du procédé. La durée moyenne d'un traitement thermique est de l'ordre de 30h. Grâce au transfert thermique

conductif l'homogénéité thermique à l'échelle de la planche et de la pile est parfaite ($<5^{\circ}\text{C}$). La charge ainsi traitée est très homogène et ne nécessite aucun triage du bois en fonction de sa couleur.

Les essences de bois traitées sont essentiellement du hêtre, de l'épicéa, du chêne, du frêne, du peuplier et du pin.

I.4.2.6. Synthèse

Nous avons repris dans le tableau 3 les principales caractéristiques des procédés présentés.

Tableau 3. Principales caractéristiques des procédés présentés

Procédé	Séchage artificiel préalable des sciages	Energie utilisée (pour la chauffe)	Type d'installation	Température de traitement maximale	Vecteur thermique	Durée d'un cycle de traitement	Niveau de capacité de production par installation
Retification®	Oui	Electricité	Four	245°C	Air	20-25 heures	Faible
		Gaz (naturel/propane)					
Perdure®	Préférable	Gaz (naturel/propane) + gaz émis lors du traitement	Four	230°C	Air	20-25 heures	Faible
ThermoWood®	Préférable	Electricité/Huile thermique/Vapeur	Four	230°C	Air + Vapeur d'eau	~3 jours	Moyen à grand
PLATO®	Oui	Vapeur d'eau	Autoclave + Séchoir + Four	180°C	Air + Vapeur d'eau	16-21 heures (5 à 20 jours pour le séchage)	grand
OHT®	Oui	Electricité/Huile thermique/Vapeur	Cylindre d'imprégnation	220°C	Huile végétale	~18 heures	Faible
Prodeo®	Oui	Electricité/Huile thermique	Four	230°C	Huile végétale	30 heures	Faible

I.4.2.7. Production du bois traité thermiquement dans le monde

En Europe et au Canada, le traitement thermique du bois par haute température connaît, une forte croissance du nombre d'installations industrielles en 2007 (Holzkurier 2007). On compte désormais plus d'une trentaine d'unités de traitement réparties géographiquement comme suit :

La Finlande (11), La France (6), Le Québec (4), L'Allemagne (3), L'Autriche (3), La Suisse (3), Le Danemark (2), Les Pays-Bas (1), L'Estonie (1).

Les volumes des enceintes de traitement varient de façon importante, de 4 à 100 m³, conduisant à des capacités de production annuelles se situant entre 2 000 et 75 000 m³ par unité, pour une capacité totale, dans ces régions, de l'ordre de 270 000 m³.an⁻¹.

Bien que le bois traité à haute température soit maintenant employé dans de nombreuses utilisations courantes, le marché réel est encore limité. Le bois traité thermiquement est adapté pour diverses applications, principalement pour le cas où les propriétés physiques ne sont pas très importantes et où le bois est exposé aux intempéries et aux variations de la teneur en eau, soit en extérieur comme bardage, terrasse, mobilier de jardin et fenêtres, et en intérieur en meubles de cuisine, parquet, panneaux décoratifs, escaliers (Bengtsson et al. 2002). L'utilisation du bois traité thermiquement n'est pas recommandée quand il est en contact avec le sol ou utilisé dans des constructions portant la charge.

Les Finlandais sont les premiers producteurs du bois traité thermiquement dans le monde suite à une stratégie adoptée par l'industrie forestière soutenue par l'état. Actuellement, en Finlande, les entreprises ayant acquis des petites unités les utilisent pleinement, ce qui n'est pas nécessairement le cas des grandes unités qui restent encore sous-utilisées. En Amérique du Nord, le Québec est la seule région utilisatrice de ce procédé.

Le tableau 4 ci-dessous représente la production annuelle du bois traité en 2007 selon les pays :

Tableau 4. Production annuelle de bois traité suivant les pays

<i>Producteurs (entreprise et ville)</i>	<i>Production annuelle (m³.an⁻¹)</i>	<i>Capacité maximale (m³.an⁻¹)</i>
Autriche	(2007)	(2007)
Mafi, Schneegattern	4500	5000
Mitteramskogler, Gaflenz	7000	10000
Danemark		-
Fladder, Ansager	4000 (en 2003)	4000 (en 2003)
Estonie	(2007)	(2007)
Tretimber, Tallin	4500	-
Finlande	(2007)	(2007)
Ekosampo, Kerimäki	13000	13000
Finnforest, Metsä	22000	22000
Heinolan Ruskopuu, Heinola	3000 (en 2003)	3000
HJT-Holz, Vilppula	7500	7500 (en 2003)
Oy Lunawood, Soinlahti	22000	22000
SWM Wood, Mikkeli	8500	10000
Stora Enso Timber, Porvoo	17000	17000
Pirkanmaan Lämpöpuu, Vilppula	3000 (en 2003)	3000 (en 2003)
Suomen Lämpöpuu, Teuva	10000	10000
Allemagne	(2007)	(2007)
Menz Holz, Ehrenberg-Reulbach	800	1000
Thermoholz Spreewald, Lubbenau	4000	6000
Pays-Bas	(2007)	(2007)
Plato International BV, Arnhem	7000	15000
Suisse	(2007)	(2007)
Balz, Langnau/CH	3000	3500
Prodeo, Avenches	1200	4500
France	(2007)	-
Drulingen (filiale roumaine)	2400	-
Retitech, La Rochelle	4200	-
Retibois, Saint-Etienne	3850	-
HTT, Soustons	3500 (en 2003)	3500 (en 2003)
SEFFCO, Granges sur Vologne	5000 (en 2003)	5000 (en 2003)
Retimac, Anglars	2500 (en 2003)	2500 (en 2003)
Quebec	(en 2003)	(en 2003)
Groupe Lebel	6000	6000
Kit Foret	4000	4000
Ecobois	6000	6000
SPCM	4000	4000

I.4.3. Modifications physico-chimiques du bois traité thermiquement

La seule élévation de température ne suffit pas à gouverner d'une façon optimale le processus de thermotransformation du bois. D'autres paramètres qui dépendent de la nature initiale du bois ainsi que des paramètres du procédé peuvent influencer la qualité du produit final.

Le traitement thermique est un procédé qui modifie profondément les propriétés macroscopiques du bois. Il modifie l'état de surface, la stabilité dimensionnelle, les propriétés mécaniques, l'hygroscopie, la durabilité du matériau et plein d'autres propriétés.

I.4.3.1. Modification chimique

I.4.3.1.1. Modification chimique dans le matériau bois

Le traitement thermique change la composition chimique du bois par thermo-dégradation des constituants de la paroi cellulaire et des extraits. Cette modification chimique dépend de la durée et de la température du traitement (Bourgois et al. 1989). Au début de la pyrolyse à basses températures (<150 °C), se manifeste le séchage du bois, par la perte d'eau libre puis de l'eau liée. La plage de température couramment utilisée pour les traitements thermiques est de 180 à 250°C, durant laquelle le bois subit des transformations chimiques importantes, telles que la dépolymérisation et la déshydratation des hémicelluloses (Fengel et Wegener 1989, Tjeerdsma et al. 1998), ainsi que la réticulation de la lignine, (Stamm 1956, Tjeerdsma et al. 1998, Sinoven et al. 2002, Weiland et Guyonnet 2003, Nuopponen et al. 2004, Repellin et Guyonnet 2005, Hakkou et al. 2006). Alors qu'à des températures supérieures à 250°C s'installe le processus de carbonisation avec formation de CO₂ et d'autres produits de pyrolyse.

a. Modification chimique des extraits

La plupart des extraits disparaissent ou se dégradent pendant le traitement thermique, en particulier les plus volatiles. Bourgois et al. (1989), ont identifié un mélange de produits dans les extraits du bois traité thermiquement à savoir des cires, des glucides, des tanins et des résines. González-Peña et al. (2004) ont étudié l'effet des extractibles dans la dégradation du bois pendant le traitement thermique et n'ont trouvé aucune relation significative. Esteves et al. (2008c) ont

signalé que, malgré le fait que la plupart des extractibles disparaissent après traitement thermique du bois, la teneur en extraits a sensiblement augmentée avec l'intensité du traitement, en diminuant par la suite. Cette augmentation est due à la formation de sous-produits issus de la thermodégradation des composants structurels de la paroi cellulaire.

Selon Poncsak et al. (2009), les réactions de thermodégradation semblent générer principalement des composés polaires.

b. Modification chimique des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les premiers composés structurels de la paroi cellulaire qui soient affectés, même à basses températures. La dégradation commence par la désacétylation et l'acide acétique libéré, qui agit comme catalyseur de la dépolymérisation, augmente encore la décomposition des polysaccharides (Tjeerdsma et al. 1998, Sivonen et al. 2002, Nuopponen et al. 2004). La température de décomposition des hémicelluloses se situe entre 120°C et 260°C (Hon et Shiraishi 1991). Les xylanes semblent les plus réactives et seraient très sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation (Kotilainen 2000). Elles sont la principale source de produits volatiles. Les différents types d'hémicelluloses n'ont pas le même comportement vis à vis de la température de traitement (Avat 1993, Repellin 2006). En outre, les xylanes les plus sensibles à la thermodégradation, sont les composés majoritaires des feuillus, ce qui peut influencer les cinétiques de thermodégradation entre les résineux et les feuillus au cours du traitement thermique. La dégradation des hémicelluloses conduit à la formation de formaldéhyde, de furfural, et d'autres aldéhydes (Tjeerdsma et al. 1998). Le furfural et l'hydroxyméthylfurfural sont des produits de dégradation des pentoses et des hexoses, respectivement (Sjöström 1993, Nuopponen et al. 2004). La teneur en polysaccharides diminue avec la sévérité du traitement et dépend de l'espèce du bois. Cette diminution chez *Betula pendula* (feuillus) est plus élevée que chez *Pinus sylvestris* (résineux) (Zaman et al. 2000). À 230°C, le xylose et le mannose diminuent, alors que l'arabinose et le galactose disparaissent (Jämsä et Viitaniemi 2001). Plusieurs auteurs ont déterminé le contenu des sucres par hydrolyse acide avant et après traitement thermique et ont conclu que les hémicelluloses sont les premiers composants affectés, par diminution des contenus de xylose, d'arabinose, de galactose et de mannose (Nguila et al. 2007, Esteves et al 2008c, González-Peña et al. 2009a).

c. Modification chimique de la cellulose

La cellulose est moins affectée par le traitement thermique, probablement en raison de sa fraction cristalline. La température de décomposition de la cellulose se situe entre 170°C et 400°C (Ramiah 1970). Selon Bourgois et Guyonnet (1988), le traitement du pin à 260°C, dans une atmosphère inerte sans oxygène, ne modifie pas la cellulose de manière significative. Certains auteurs expliquent la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles. Des résultats similaires ont été rapportés par Yildiz et al. (2006). Une plus grande résistance de la cellulose par rapport aux hémicelluloses a également été signalée par Esteves et al (2008c), qui ont observé une augmentation de la proportion du monosaccharide de glucose dans les produits de l'hydrolyse acide en raison de la dégradation sélective des hémicelluloses.

La cristallinité de la cellulose change avec la température. Jusqu'à 200°C, la cristallinité augmente du fait de la dégradation des parties les moins ordonnées (Fengel et Wegener 1989), entraînant une inaccessibilité accrue des groupes hydroxyles aux molécules d'eau (Wikberg et Maunu 2004, Bhuiyan et Hirai 2005, Tjeerdsma et Militz 2005, Boonstra et Tjeerdsma 2006). Sivonen et al. (2002) ont obtenu une nette augmentation de la cristallinité de la cellulose, confirmée par l'augmentation du pic à 89 ppm (cellulose cristalline) des spectres RMN par rapport au pic à 84 ppm (cellulose amorphe) après traitement thermique du pin (*Pinus sylvestris*). Des résultats identiques ont été obtenus par, Bhuiyan et al. (2000), Sinoven et al. (2002), Pétrissans et al. (2003). Cependant, Dwianto et al. (1996) ont obtenu des résultats opposés dans des expériences avec *Cryptomeria japonica*, parce qu'ils affirment que la cristallinité de la cellulose diminue avec la température. En accord avec Roffael et Schaller (1971), l'augmentation de la cristallinité de la cellulose entre 120 et 160°C a été suivie d'une diminution, ce qui peut expliquer ces résultats contradictoires. L'augmentation de la cristallinité est fortement influencée par l'humidité, comme le prouve Bhuiyan et Hirai (2005), qui ont observé un doublement de la cristallinité des échantillons avec une humidité élevée.

d. Modification chimique de la lignine

Pendant le traitement thermique, la lignine subit des réactions de thermoréticulation (Tjeerdsma et al. 1998, Nguila et al. 2007). Le bois de résineux comme de feuillus traité a un contenu plus élevé de lignine que le bois non traité et une plus petite quantité d'hémicelluloses (Bourgois et

Guyonnet 1988, Dirol et Guyonnet 1993, Zaman al. 2000). Des résultats similaires ont été rapportés par Esteves et al. (2008c). Il convient de noter que la lignine déterminée selon les méthodes standards dans le cas du bois traité thermiquement n'est probablement pas de la lignine pure, puisque plusieurs auteurs ont suggéré que les réactions de polycondensation avec d'autres composants de la paroi cellulaire, contribuent à l'augmentation de la teneur apparente de la lignine (Tjeerdsma et Militz 2005, Boonstra et Tjeerdsma 2006, Esteves et al. 2008c).

Malgré l'augmentation du pourcentage de la lignine il semblerait que la lignine commence à se dégrader au début du traitement, mais à un taux inférieur à celui des polysaccharides (Windeisen et al. 2006, Windeisen et al. 2007, Esteves et al. 2008c). Le clivage de la liaison éther, en particulier β -O-4, conduit à la formation de groupes phénoliques libres et de groupes α - et β -carbonyle (Nuopponen et al. 2004). Kotilainen et al. (2000) ont rapporté qu'après traitement thermique, il y a une augmentation des groupes carbonyles de la lignine. Des résultats similaires ont été rapportés par Tjeerdsma et Militz (2005) qui ont conclu que cette augmentation ne pouvait être due qu'à la lignine.

e. Modification chimique de la composition élémentaire et le pH du bois

Pendant le traitement thermique du bois, le pourcentage de carbone augmente, alors que celui de l'oxygène et de l'hydrogène diminue avec la sévérité du traitement (Bourgois et Guyonnet 1988, Alén et al. 2002). Zaman et al. (2000), Nguila et al. (2009) et Šušteršič et al. (2010) ont obtenu de bonnes corrélations entre la variation du contenu d'oxygène et la perte de masse (qui est le rapport entre la masse anhydre avant et après traitement) due au traitement thermique. Nguila et al. (2006) ont mis en évidence par XPS, la diminution du rapport O/C du bois traité thermiquement.

Le pH des échantillons traités est inférieur à celui des échantillons non traités. Cette baisse du pH, due à l'augmentation de la teneur en acide, peut favoriser l'hydrolyse. Il reste en dessous de 4 indépendamment de l'échantillon de bois (Windeisen et Wegener 2009). Cela devrait être considéré pour un traitement thermique ultérieur des échantillons de bois, par exemple, quand le bois est traité entre des plaques métalliques et les effets de la corrosion peuvent se produire.

I.4.3.1.2. Composition chimique des produits de décomposition condensés, liquides et gazeux

a. Produits condensables – goudrons

Graf et al. (2003) ont analysé les émissions condensables après traitement thermique du bois et ont conclu que les composés libérés sont l'acide acétique, le furfural, le dimethylglyoxal, l'hydroxyacétone, le toluène et plusieurs terpènes, notamment α -pinène. D'autres études menées par Graf et al. (2005) ont montré qu'environ 80% des produits émis lors du traitement thermique effectué sur des feuillus (chêne, frêne et robinier) et des résineux (épicéa, sapin et mélèze), sont l'acide acétique, le furfural et les composés dérivés du furfural, bien que les résineux libèrent d'importantes quantités de mono, sesqui, et diterpènes. La récupération de ces composés n'est pas encore rentable en raison du prix bas du furfural et de l'acide acétique et en raison de la demande d'un degré élevé de pureté de terpènes qui nécessite des investissements importants par les entreprises de traitement thermique.

b. Produits liquides – jus de pyrolyse

Les hémicelluloses sont largement responsables de la phase gazeuse et pour une grande partie de la phase liquide (Bourgois et Guyonnet 1988).

La phase liquide est composée d'eau, des acides carboxyliques (l'acide acétique avec de petites quantités d'acide formique), d'aldéhydes (le furfural, le 5-methylfurfural, le pentanal et l'hexanal), de méthanol, de lipides, de résines et de certains composés phénoliques (Alén et al. 2002).

L'acide acétique provient de la thermolyse des radicaux acétylés des hémicelluloses (Tjeerdsma et Militz 2005, Gérardin et al. 2007, Boonstra et al. 2007b), la perte du radical acétyle est confirmée par Sivonen et al. (2002) et Pétrissans et al. (2003), alors que l'acide formique est formé à partir du groupe carboxylique de la chaîne glucuronique. Le furfural provient de la dégradation des hémicelluloses.

Selon Peters et al. (2009), la quantité des pentanals et des hexanals, probablement formés par oxydation des acides gras insaturés dans le bois du hêtre non traité, diminue au cours du traitement thermique, tandis que le furfural et le 5-methylfurfural, qui sont des produits de dégradation des hémicelluloses, apparaissent et représentent presque la totalité de la fraction

aldéhyde. Le méthanol provient principalement de la dégradation de la lignine (Weiland et al. 1997).

c. Produits gazeux – fumés

Les émissions gazeuses sont principalement du dioxyde de carbone (Weiland et al. 1997). Selon Mayes et Oksanen (2002), les émissions des composés organiques volatiles (COV) du bois traité thermiquement sont inférieures à celles du bois séché à l'air, puisque l'émission des terpènes, tels que α -pinène, le camphène et le limonène, pendant le séchage du bois de pin sylvestre est plus élevée que pour le bois traité thermiquement. Des résultats similaires ont été rapportés par Manninen et al (2002).

Ces modifications chimiques du bois traité thermiquement provoquent un changement des propriétés physiques du bois (mouillabilité, hygroscopicité, etc.).

I.4.3.2. Modification physique

I.4.3.2.1. Reprise en humidité

Le principal effet du traitement thermique du bois est la diminution de son humidité d'équilibre. L'amélioration de l'humidité d'équilibre dépend de l'essence de bois, de la température, du temps, et du type de traitement.

Kollmann et Shneider (1963), avec des essais sur du bois de hêtre, de chêne et de pin traité entre 70°C et 200°C pendant des temps de 6 à 24 heures, ont conclu que l'absorption d'eau diminue avec l'augmentation de la température de traitement et aussi avec la prolongation du temps de traitement. Ces résultats ont été confirmés par Nikolov et Enceev (1967).

Comme de nombreuses variables influant la variation de l'humidité d'équilibre, il est difficile de comparer les résultats bibliographiques. Par exemple, Tjeerdsma et al. (1998) ont signalé que l'humidité d'équilibre du bois de *Fagus sylvatica* et de *Pinus sylvestris* à une humidité relative de 96% passe de 30% et de 28% respectivement à 18% avec un traitement doux, tandis qu'elle passe à 10% avec un traitement plus intense. Kamdem et al. (2002) ont obtenu de faibles diminutions

de l'humidité d'équilibre pour le bois d'épicéa et de hêtre traité selon le procédé français à des températures de 200°C à 260°C. Des résultats similaires ont été rapportés par Epmeier et al. (2001) avec le bois d'épicéa traité selon le procédé allemand (OHT) à des températures de 160°C à 190°C. Une baisse de l'humidité d'équilibre peut être atteinte à faible perte de masse. Par exemple, Esteves et al. (2007a, b) ont signalé que la réduction de l'humidité d'équilibre du bois est améliorée pour une perte de masse thermique de 4 à 6% et reste constante pour des pertes de masse plus élevées.

Selon Bekhta et Niemz (2003), il n'existe aucune relation entre la baisse de l'humidité d'équilibre et les conditions avant le traitement. La baisse de l'humidité d'équilibre entre le bois traité et non traité persiste toujours même en cas du changement de l'humidité de l'air, comme démontré par Edvardsen et Sandland (1999) qui ont soumis des échantillons traités thermiquement à 5 cycles, alternant entre 85% et 30% d'humidité relative.

Militz (2002) a étudié l'influence du traitement thermique sur les courbes d'adsorption et de désorption du bois et a conclu que l'effet d'hystérésis persiste toujours. Metsä-Kortelainen et al. (2006) ont montré que le bois de cœur traité thermiquement absorbe moins d'eau que l'aubier.

La diminution de l'humidité d'équilibre est probablement due à la dégradation des hémicelluloses (Tjeerdsma et al. 1998, Nakano et Miyazaki 2003). La raison de cette diminution est donnée par Jämsä et Viitaniemi (2001), qui ont montré que la diminution d'eau absorbée par les parois cellulaires après traitement thermique vient de la transformation chimique que subit le bois suivie d'une baisse des groupes hydroxyles. Repellin et Guyonnet (2005) ont étudié la relation entre le gonflement du bois traité thermiquement et sa composition chimique et ont conclu que la réduction du gonflement du bois ne peut pas être attribuée uniquement à la disparition des sites d'adsorption suite à la dégradation des hémicelluloses. D'autres phénomènes tels que les modifications structurales et les modifications chimiques de la lignine pourraient, aussi jouer un rôle important. En utilisant une technique innovante (Time-of-flight remote detection MRI (TOF RD MRI)) sur le bois traité thermiquement, Telkki et al. (2010) ont prouvé que la fermeture des ponctuations peut être une des raisons de la réduction de l'humidité et par conséquent de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle.

I.4.3.2.2. Stabilité dimensionnelle

La diminution de l'humidité d'équilibre du bois après traitement thermique entraîne une amélioration de sa stabilité dimensionnelle. L'une des premières études par rapport à cette amélioration a été réalisée par Burmester (1973) qui a montré qu'à des conditions optimales de traitement, il est possible de réduire la déformation provoquée par le gonflement de 75% pour le chêne, 60% pour le hêtre, 55% pour le pin, et 52% pour l'épicéa. Giebeler (1983) a mentionné que le gonflement diminue d'environ 50% à 80% après traitement thermique du hêtre, du peuplier, du pin, de l'épicéa et du bouleau. Dirol et Guyonnet (1993) ont montré que les gonflements radiaux et tangentiels sont toujours plus faibles après traitement de l'épicéa, du sapin et du peuplier, et ont tendance à diminuer encore avec des traitements plus sévères. Les mêmes résultats ont été trouvés sur le hêtre et le pin sylvestre (Tjeerdsma et al. 1998).

Pour quantifier l'amélioration de la stabilité dimensionnelle après traitement, il est courant d'utiliser un indice d'efficacité désigné ASE (Antishrinking efficiency), qui représente la différence entre le gonflement du bois traité et non traité. Par exemple, une ASE 65% représente la différence entre le gonflement du bois traité et non traité, conditionné à 65% d'humidité relative. La détermination de la stabilité dimensionnelle est généralement réalisée dans une atmosphère avec une humidité relative allant de 30 à 90%, similaire aux variations atmosphériques que subit le bois d'œuvre. Yildiz (2002) et Sailer et al. (2000) ont signalé que l'ASE 65% augmente avec l'augmentation de la température et le temps de traitement et peut atteindre 50% dans le cas du hêtre (*Fagus orientalis*) traité à 200°C.

L'amélioration de la stabilité dimensionnelle dépend de l'espèce (Militz 2002). Elle dépend également de la direction du bois. En effet, le retrait du bois de *Pinus sylvestris* traité thermiquement diminue davantage dans la direction tangentielle que dans la direction radiale. Les valeurs de l'ASE sont alors plus importantes dans le plan tangentiel (Tjeerdsma et al. 1998, Mayes et Oksanen 2002, Esteves et al 2007a, b, 2008b).

L'augmentation de la stabilité dimensionnelle du bois traité thermiquement est due principalement à la diminution de son hygroscopicité en raison de la modification chimique que subit le bois suivi d'une diminution des groupes hydroxyles. Dirol et Guyonnet (1993) ont rapporté que la stabilité dimensionnelle peut être le résultat de la formation des polymères à partir de sucres qui sont moins hygroscopiques que les hémicelluloses dont ils dérivent. Tjeerdsma et al. (1998) ont noté que l'une des causes probables de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle

est la perte des radicaux méthyles de certaines unités guaïacyles et syringyles de la lignine qui conduit à une augmentation de groupes phénoliques et à une augmentation de la proportion d'unités avec des positions ortho libre. Ces modifications chimiques conduisent à une grande réactivité de la lignine avec la formation de liaisons de réticulation responsables de l'augmentation de la stabilité dimensionnelle. La macromolécule de la lignine devient alors moins élastique et les microfibrilles de cellulose ont moins de possibilité de s'étendre et d'absorber de l'eau, ce qui explique la diminution de l'humidité d'équilibre et l'amélioration de la stabilité dimensionnelle. Toutefois Weiland et Guyonnet (2003) ont indiqué que cette amélioration ne peut pas être due à la réticulation parce que le bois traité thermiquement présente un gonflement comparable au bois non traité dans les solvants organiques tels que la pyridine ou le DMSO (diméthylsulfoxyde). Au contraire, ils considèrent que la principale raison de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle est la perte de plusieurs groupes hydroxyles et par conséquent la diminution de l'affinité du bois vis-à-vis de l'eau. Kamdem et al. (2002) ont aussi signalé que l'amélioration ne pouvait être due exclusivement à la réticulation, car ils ont trouvé des valeurs identiques pour le gonflement du bois de hêtre avant et après le traitement thermique dans une solution basique.

I.4.3.2.3. Mouillabilité

Avec des traitements sur le peuplier, le hêtre, l'épicéa et le pin maritime à des températures entre 40°C et 250°C pendant 8 h, Hakkou et al. (2003) ont conclu que la mouillabilité diminue radicalement, à partir à 135°C. Ils n'ont pas trouvé de relation entre la diminution de la mouillabilité et la perte de masse ou le taux d'extraits. La même chose a été confirmée par Pétrissans et al. (2003), qui ont suggéré que l'une des raisons possibles de la diminution de la mouillabilité pourrait être l'augmentation de la cristallinité de la cellulose. Hakkou et al (2005) ont signalé que les réactions de dégradation et de la formation des extraits ne sont pas les raisons du changement des propriétés hydrophobes du bois. Les études spectroscopiques par ^{13}C CPMAS RMN et par FTIR suggèrent que le changement de mouillabilité pourrait être dû à une modification de l'arrangement conformationnel des biopolymères du bois provenant de la perte d'eau résiduelle ou, plus probablement, de la plastification de la lignine. Kocaefe et al. (2008) ont étudié les caractéristiques du mouillage dynamique sur le frêne (*Fraxinus americana*) et l'érable (*Acer rubrum*) et ont conclu que l'angle de contact augmente sensiblement et que l'angle de

contact à l'avancé d'une goutte d'eau est plus élevé pour le bois traité thermiquement que pour le bois non traité.

I.4.3.2.4. Propriétés mécaniques

L'une des principales limites à l'utilisation du bois traité thermiquement en structure, est la diminution de sa résistance mécanique (Seborg et al. 1953, Kamdem et al. 2002). Le bois traité perd de son élasticité et devient plus fragile (Stamm 1956, Rusche 1973, Viitaniemi et al. 1997, Chanrion et Schreiber 2002, Yildiz et al. 2002, Poncsak et al. 2006, Kocaefe et al. 2007).

Dans la majorité des publications, il y a un manque d'informations concernant les paramètres de traitement thermique, la masse volumique du bois, l'humidité du bois au moment des essais mécaniques, ou même la perte de masse après traitement, ce qui ne nous permet pas réellement de pouvoir tirer des conclusions très pertinentes concernant l'évolution des propriétés mécaniques du bois en fonction de l'essence et du traitement.

Les propriétés mécaniques peuvent être déterminées par des tests statiques ou dynamiques, mais la flexion statique est l'une des propriétés les plus utilisées pour déterminer le comportement mécanique du bois.

Avec des essais sur *Pinus radiata* traité à différentes températures et différentes durées, Kim et al. (1998) ont montré qu'il existe une étroite relation entre la diminution des propriétés en flexion et les conditions opératoires (temps et température).

Les propriétés mécaniques les plus affectées par le traitement thermique sont la résistance à la flexion statique notamment le module de rupture (MOR) (Yildiz 2002), bien que la résistance à la compression diminue également (Unsal et Ayrlmis 2005). Rusche (1973) a conclu qu'après traitement thermique du pin et du hêtre, le module d'élasticité (MOE) diminue de manière significative pour des pertes de masse de 8 à 10%. Des résultats similaires ont été rapportés par Vital et al. (1983), sur l'*Eucalyptus saligna* traité thermiquement.

Inoue et al. (1993) en travaillant sur *Cryptomeria japonica* ont obtenu une diminution de MOR en fonction de l'intensité du traitement. Le MOE augmente légèrement au début de traitement, mais diminue après. Cette diminution est en relation avec l'intensité de traitement. Les mêmes résultats ont été mentionnés par Esteves et al. (2007b).

La diminution de la résistance à la flexion est d'environ 50% (8 MPa) pour l'épicéa et 47% (11 MPa) pour le pin sylvestre après traitement à 220°C, alors que le bois non traité a une résistance à

la flexion de 24 MPa (Bengtsson et al. 2002). Kamdem et al. (2002) ont étudié le traitement thermique de l'épicéa et du hêtre à 200°C et 260°C, et ont obtenu une diminution du MOE de 11% et 20%, et du MOR, de 8% et 40%, pour l'épicéa et le hêtre respectivement. En revanche, Santos (2000) a signalé que le traitement thermique d'*Eucalyptus globulus* mène à une forte augmentation du module d'élasticité (MOE). A une perte de masse de 30%, la diminution des propriétés mécaniques est très probablement due à une augmentation de la porosité de 30 à 50% suivant les essences (Pétrissans et al. 2003).

Concernant les caractéristiques en compression du bois traité thermiquement, Kubojima et al. (1998), en réalisant des études vibratoires sur *Picea sitchensis*, ont observé que le module de Young (ou module d'élasticité) dans la direction longitudinale et radiale augmente d'abord au début de traitement thermique et diminue par la suite. Le module de cisaillement présente les mêmes tendances que le module de Young en fonction de l'intensité de traitement. Le module de Young augmente avec l'augmentation de la cristallinité de la cellulose et la diminution de l'humidité du bois. L'effet de la cristallinité prédomine au début du traitement, mais avec la poursuite du traitement la dégradation thermique domine, conduisant à la diminution du module de Young.

Reiterer et Sinn (2002) ont étudié les propriétés de rupture après traitement thermique de l'épicéa et ont conclu que la résistance à la fissure est plus petite et l'énergie de rupture consommée est plus basse. Les propriétés de rupture du bois traité thermiquement ont également diminué. La fragilité du bois traité thermiquement a été confirmée par observation au microscope de la surface fracturée. Nakano et Miyazaki (2003) ont étudié la variation de dimensions des fractures sur la surface du bois traité avec la température de traitement et ont conclu que ces dimensions augmentent de façon constante jusqu'à 250°C avec une forte augmentation à des températures plus élevées.

La densité du bois retifié diminue en fonction de la température de traitement. Hietala et al. (2002) ont montré que la dimension des pores du bois augmente avec le traitement thermique, peut-être dû à la suppression des composants de la paroi cellulaire, mais ils n'ont pas trouvé de grandes différences entre les dimensions des cellules.

La dureté du bois peut augmenter ou diminuer en fonction des espèces de bois et des conditions de traitement. (Poncsak et al. 2006, Kocaefe et al. 2007).

Il est étonnant de s'apercevoir que très peu d'études réalisent les tests de dureté. En effet, de par sa couleur, le bois traité thermiquement a un net avantage pour être utilisé en revêtement de sol ou mural (parquet, bardage...). La dureté est donc un paramètre à ne pas négliger bien au contraire. Toutefois, on sait que pendant la cuisson, il y a réticulation des lignines, ce qui fait que le bois durcit. On peut donc s'attendre à ce que sa dureté augmente également.

Pour comparer les caractéristiques mécaniques du bois traité selon les différents procédés, Sailer et al. (2000) n'ont pas trouvé de différence entre le module d'élasticité du bois traité dans de l'huile et celui traité sous atmosphère inerte à différentes températures. Seulement l'impact de flexion qui diminue de 51% après traitement dans l'huile et de 37% sous atmosphère inerte.

Kubojima et al. (2000a) ont signalé que les effets du traitement thermique sur les propriétés mécaniques sont similaires avec du bois vert et du bois sec. Les mêmes auteurs (Kubojima et al. 2000b) ont aussi signalé que le module d'Young et la résistance à la flexion augmentent au début du traitement, et diminuent par la suite, beaucoup plus avec des traitements dans les fumées que sous azote. L'impact de flexion augmente également au début, et diminue après, beaucoup plus avec un traitement dans les fumées que dans l'azote.

I.4.3.3. Amélioration de la durabilité

Beaucoup d'essences de bois sont peu durables dans des conditions adéquates au développement des champignons. Le traitement thermique conduit à une amélioration de la résistance du bois à la biodégradation (Hakkou et al. 2006).

Des études réalisées sur le peuplier vis-à-vis des champignons ont montré que cette essence habituellement classé en durabilité naturelle 5 (voir classe de durabilité, tableau 23 page 183) pour des emplois d'emballages pouvait servir comme bardage après traitement thermique lui conférant une classe de risque 3 (Permadi 2000).

Plusieurs auteurs ont signalé une augmentation de la résistance à la pourriture pour différentes essences de bois traité thermiquement face à différents types de champignons. Dirol et Guyonnet (1993) ont étudié l'effet du traitement thermique entre 200 et 260°C sur la durabilité de trois essences de bois, considérés comme peu durables (épicéa, sapin, peuplier), face aux champignons de pourriture blanche (*Coriolus versicolor*) et brune (*Gloeophyllum trabeum* et *Coniophora puteana*). Dans tous les cas, la perte de masse du bois traité, causée par le champignon, est

inférieure à 1%, tandis que pour les échantillons non traités elle peut dépasser 40%. Troya et Navarrete (1994) ont signalé que la meilleure condition du couple température-temps pour avoir une meilleure résistance du peuplier contre *Serpula lacrymans* est de 240°C-5 h, ou aussi 220°C-15 h. De même, Leithoff et Peek (2001) ont rapporté que la résistance du bambou à l'attaque du *Coriolus versicolor* nécessite un traitement de 220°C-120 min, tandis qu'une durée de traitement de 60 min est suffisante pour la résistance à *Coniophora puteana*.

Quel que soit le procédé de traitement thermique utilisé, la durabilité du bois traité augmente face aux différents champignons de pourriture (Tjeerdsma et al. 2000, Sailer et al. 2000, Kamdem et al 2002, Welzbacher et Rapp 2002).

Le tableau 5 présente la comparaison entre l'effet des différents processus de traitement thermique sur la durabilité conférée de 2 essences (l'épicéa et le pin sylvestre) Welzbacher et Rapp (2007b).

Tableau 5. Comparaison entre l'effet des différents procédés* sur la durabilité du bois traité thermiquement selon Welzbacher et Rapp (2007b)

Type de traitement	Dégradabilité		
	Pourriture brune (<i>Coniophora puteana</i>)	Pourriture brune (<i>Oligoporus placenta</i>)	Pourriture blanche (<i>Coriolus versicolor</i>)
Bois non traité (Epicéa/Pin sylvestre)	60% (pour les 2 essences)	27% (épicéa)/ 31% (pin sylvestre)	35% (épicéa)/ 18% (pin sylvestre)
Thermowood	<1%	15%	8%
PLATO	3%	9%	6%
OHT	3%	6%	5%
Rétification	12%	13%	7%

*les données sur la température et la durée de traitement ne sont pas fournis

Selon la norme EN-350-1 (1994), et en utilisant la pourriture qui a causé la plus grande dégradation, le bois traité par le procédé OHT serait classé en classe 2 (durable) alors que le bois traité par les autres procédés en classe 3 (moyennement durable), cela peut être due à la présence de l'huile dans les échantillons traités (Rapp (2001)).

En revanche, le traitement thermique n'améliore pas significativement la résistance à la pourriture lorsque le bois est en contact avec le sol qui contient plusieurs types de pourriture (Kamdem et al. 2002).

Pour expliquer l'amélioration des propriétés anti-fongique du bois traité thermiquement quatre théories ont été développées dans la littérature (Weiland et Guyonnet 2003, Kamdem et al. 2002). Voici ces théories :

«a». L'augmentation du caractère hydrophobe du bois, limite le transport capillaire de l'eau dans le matériau et limite aussi la croissance du champignon par manque d'eau.

«b». La génération, durant le traitement, de molécules libres (goudrons extractibles) ayant un caractère toxique empêche le champignon de se développer.

«c». Le traitement modifie le réseau d'un des polymères du bois et bloque ainsi le système enzymatique de dégradation du champignon qui ne reconnaît plus le polymère à dégrader.

«d». La forte dégradation thermique des hémicelluloses fait disparaître le principal nutriment du champignon et empêche ainsi son développement.

La théorie «a» n'a pas à ce jour donné lieu à publication.

Certains extractibles du pin maritime, du peuplier et du hêtre modifiés thermiquement ont des propriétés fongicides (Kamdem et al. 2000, Peters et al. 2009). Cependant, l'amélioration de la durabilité n'est pas dû à de nouvelles substances formées au cours du traitement, car les différences de résistance entre le bois extrait avec de l'eau et l'acétone et le bois non extrait sont très petites et non significatives (Kamdem et al. 2002, Hakkou et al. 2006). Cependant il n'y a pas suffisamment de preuves pour soutenir la théorie «b».

La durabilité conférée au bois traité thermiquement semble être initiée par la disparition des hémicelluloses, principaux nutriments des champignons de type pourriture blanche. D'autre part la modification du réseau polymère de la lignine semble également jouer un rôle sur l'inhibition fongique. Selon Weiland et Guyonnet (2003), les raisons de l'amélioration de la durabilité sont essentiellement dues à deux causes. Tout d'abord, certaines molécules résultant du traitement thermique, tels que le furfural, peuvent être réticulées avec la lignine, et le système enzymatique des champignons peut ne pas reconnaître le substrat et, par conséquent, ne pas le dégrader. Il est également possible qu'il y ait estérification de la cellulose due à l'acide acétique libéré après dégradation des hémicelluloses. Deuxièmement, le bois traité thermiquement a un point de saturation des fibres (PSF) inférieure au bois non traité du à la diminution de l'humidité

d'équilibre, qui conduit à une meilleure résistance face aux agents de pourriture. Plus récemment, Lekounougou et al. (2009) ont démontré que la modification chimique des polysaccharides du bois est à l'origine de l'amélioration de la durabilité du bois. Alors, la dégradation des hémicelluloses n'est pas le facteur déterminant la durabilité du bois traité thermiquement.

En ce qui concerne les insectes, les études faites au CTBA (France) et l'Université de Kuopio (Finlande) ont montré qu'il existe une augmentation de la résistance contre *Hylotrupes bajulus*, *Lyctus brunneus*, et *Annobium punctatum* (Militz 2002). Des études faites sur la durabilité du bois traité thermiquement face aux termites montrent que le bois torréfié n'est ni répulsif ni toxique vis-à-vis de ces insectes (Doi et al. 2004). Nunes et al. (2004) ont étudié la résistance du bois traité, par le procédé allemand (OHT), face aux termites (*Reticulitermes grassei*) et ont conclu que, malgré la mortalité légèrement plus élevée des termites avec les échantillons traités, les différences ne sont pas significatives. Lorsque les échantillons du bois traités et non traités sont côte à côte, les termites préfèrent le bois non traité. En ce qui concerne les xylophages marins, des études préliminaires indiquent qu'il n'y a pas d'amélioration de durabilité (Militz 2002).

I.4.3.4. Intempéries, finition bois et collage

Le bois traité exposé aux intempéries pendant 5 ans, présentent des fissures comme dans le cas du bois non traité, mais le revêtement de surface montre un meilleur comportement du bois traité avec moins de densité des fissures dans le cas du vernis acrylique (Jämsä et al. 2000). Les meilleurs systèmes de finition du bois traité thermiquement sont l'utilisation de l'huile et d'un vernis acrylique à base aqueuse ou d'une résine alkydique dans une base solvant. Selon ces auteurs, la meilleure performance du bois traité pour des périodes d'exposition plus longue est due à sa stabilité dimensionnelle. Nuopponen et al. (2004) ont rapporté que le bois traité thermiquement est plus résistant à l'altération naturelle (intempéries) car certains composés de dégradation de la lignine sont moins lessivables par rapport à ceux du bois non traité.

Le traitement thermique améliore l'état de surface du bois, notamment la rugosité, causée par l'usinage, qui diminue fortement (Kamdern et al. 2002). Pour des traitements supérieurs à 200°C, la surface du bois devient hydrophobe et le mouillage des colles et des vernis est plus lente par rapport au bois non traité. L'énergie de surface du bois est fortement influencée par la

température, et par conséquent une finition normale ne peut pas être utilisée avec le bois traité thermiquement (Vernois 2000). Cependant, il existe des vernis qui peuvent être adaptés à ce type de bois.

Follrich et al. (2006) ont étudié l'effet du traitement thermique sur l'adhérence entre le bois d'épicéa et un polymère thermoplastique apolaire et ont conclu que la force de rupture initiale et l'énergie de rupture de l'ensemble bois-thermoplastique augmente de façon significative avec l'augmentation du temps de traitement.

I.4.3.5. Autres propriétés du bois traité thermiquement

a. Couleur

La couleur est une propriété du bois très importante pour le consommateur et dans certains cas, il est le facteur déterminant pour le choix d'un bois spécifique, car le point de vue décoratif domine souvent. En effet, les architectes d'intérieur et d'extérieur sont à la recherche de matériaux bois dont on peut contrôler dans la masse les nuances de couleurs, pour par exemple permettre le renouvellement partiel de bardage ou de toit en bois dans des sites classés monuments historiques, ou pour que le matériau se fonde dans la nuance de couleur du site d'implantation.

Le traitement thermique change la couleur naturelle du bois. En fonction de la température de traitement, le bois devient brun tabac. Cette couleur est uniforme dans la masse du bois. Le traitement permet ainsi de donner l'apparence d'un bois noble (cerisier, teck, noyer) à une essence de faible valeur marchande (résineux, peuplier).

La plupart des études sur la couleur du bois quantifie la couleur par la méthode CIE Lab (Commission International d'Eclairage avec un système à trois axes : la clarté (L^*) de 0% (noir) à 100% (blanc), a^* du vert (-a) au rouge (+a) et b^* du bleu (-b) au jaune (+b)). Viitaniemi et al. (1997) ont trouvé une bonne corrélation entre L^* et la température de traitement de *Pinus sylvestris*. Les échantillons deviennent plus foncées avec l'augmentation du temps et la température du traitement (Mitsui et al. 2001, Militz 2002, Bekhta et Niemz 2003, Mitsui et al. 2003, 2004). Esteves et al. (2008d) ont indiqué que des changements notables de couleur, pourraient être obtenus pour des faibles pertes de masse de 2 à 4%, mais l'effet dépend de l'intensité de traitement et il est lié à la composition chimique du bois traité thermiquement.

La couleur sombre du bois traité thermiquement est souvent justifiée par la formation de produits colorés issus de la dégradation des hémicelluloses (Sehistedt-Persson 2003, Sundqvist 2004, Mehrotra et al. 2010) et aux extractibles qui semblent participer à la couleur du bois traité thermiquement (McDonald et al. 1997, Sundqvist et Morén 2002). La formation de produits d'oxydation tels que les quinones, est également indiquée comme raison du changement de la couleur (Tjeerdsma et al. 1998, Mitsui et al. 2001, Bekhta et Niemz 2003).

Les variations de couleur du bois traité exposé aux rayons ultraviolets ont été étudiées par Ayadi et al. (2003) qui ont constaté que la variation de couleur des échantillons traités après 835 h d'exposition est inférieure à celle du bois non traité. L'amélioration s'explique par l'augmentation des groupes phénoliques et la stabilisation de la lignine au cours du traitement thermique.

b. Usinage

Le bois traité thermiquement s'usine bien, cependant il génère de très fines poussières difficiles à piéger et d'autre part la friction de ces poussières dans les systèmes conventionnels d'aspiration peut provoquer une charge électrostatique qui peut générer un incendie par arc électrique.

c. Odeur

Le bois traité thermiquement a une odeur caractéristique de "fumée" qui est progressivement réduite lorsque le bois est en cours d'utilisation, ce qui pourrait être due au furfural (Militz 2002, Peters et al. 2008).

I.5. Contrôle qualité du bois traité thermiquement

Le problème majeur du bois traité thermiquement reste la conduite industrielle de cette opération. Cependant, le matériau bois final a déjà été produit à l'échelle industrielle et ses propriétés dépendent fortement des paramètres du procédé. Alors qu'il y a un manque de méthodes de contrôle de la qualité du bois traité thermiquement, un développement d'une méthode fiable et rapide pour la post-évaluation de la qualité du processus est nécessaire.

Plusieurs auteurs ont essayé de trouver un paramètre de contrôle de la qualité du bois modifié thermiquement.

Weiland et Guyonnet (2001) proposent une technique analytique reposant sur la comparaison «d'empreintes» obtenues par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS. Cette technique peut être considérée comme un bon outil d'expertise du traitement thermique.

Korosec et al. (2009) ont proposé la thermogravimétrie comme méthode potentielle pour la détermination du degré de modification lors du traitement thermique de l'épicéa (*Picea abies*).

Avec l'aide de la méthode chimiométriques multivariée, l'équipe de Kotilainen ont réussi à résoudre ce problème en mesurant les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) (Kotilainen et al. 2000) ou la réflectance des spectres UV/Visible (Kotilainen et al. 2001) des échantillons représentatifs avec des pertes de masse connues et en les comparant à celles inconnues.

Hinterstoisser et al. (2003) proposent que l'infrarouge (NIR) de la surface du bois traité thermiquement puisse être utilisé pour un contrôle fin, puisque les différences sont élevées. Ces auteurs ont observé des différences dans les spectres infrarouges du bois d'épicéa traité à 167°C à des temps de 1,5 h à 48 h, et des écarts importants ont été observés entre les échantillons traités à 18 et 48 h. Une relation étroite entre les modifications chimiques et les spectres infrarouges (NIR) du bois de hêtre modifié a été signalée (Schwanninger et al. 2004).

En utilisant la spectroscopie NIR, une sonde de fibre sur la surface radiale des échantillons a été testée pour prédire les propriétés du pin (*Pinus pinaster*) et d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) traités thermiquement par Esteves et Pereira (2008a), et des courbes d'étalonnage ont été mises au point en fonction de la perte de masse, de l'humidité d'équilibre, de la stabilité dimensionnelle, de MOE, de la résistance à la flexion, des paramètres de couleur CIE L*a*b* et du taux d'extraits.

Mehrotra et al. (2010) ont proposé la spectroscopie dans le proche infrarouge (NIRS) comme méthode non destructive de contrôle du bois traité thermiquement.

Récemment González-Peña et al. (2009b) ont proposé la méthode d'analyse spectroscopique moyen-infrarouge comme outil de prédiction des propriétés du bois traité thermiquement.

Une autre méthode de contrôle qualité a été signalée par Rapp et al. (2006) basée sur l'impact des hautes énergies multiples, ce qui n'est pas affecté par l'érosion ou les fissures, même si elle a l'inconvénient d'être une analyse destructive.

Repellin et Guyonnet (2003) ont étudié l'utilisation de trois méthodes non-destructives pour la classification de la qualité du bois traité thermiquement, principalement la perte de masse, L^* et certains paramètres mécaniques tels que le module de Young. Cependant L^* et la perte de masse sont les propriétés qui caractérisent le mieux la qualité du bois de hêtre traité thermiquement, bien que les résultats ne soient pas bons pour d'autres essences.

Patzelt et al. (2003) suggèrent que la couleur puisse être utilisée comme une méthode de contrôle du bois traité thermiquement, car elle a une corrélation significative avec la perte de masse due aux réactions de thermodégradation. La même chose a été confirmée par Bekhta et Niemz (2003) et Welzbacher et al. (2007a), qui ont affirmé que la couleur peut être utilisée pour prévoir les modifications mécaniques du bois traité thermiquement.

Les mesures de la couleur dans le système CIE $L^*a^*b^*$ ont également été mentionnées comme une approche possible pour déterminer la qualité du bois traité thermiquement (Brischke et al. 2007).

Paul et al. (2007) ont mis en évidence la bonne corrélation entre la réduction de l'humidité d'équilibre (EMC) du bois traité et la résistance fongique. Ils ont proposé alors ce paramètre comme outil efficace pour la détermination de la durabilité du bois modifié thermiquement.

Welzbacher et al. (2007a), en comparant les valeurs obtenues de l'ASE (anti-swelling efficiency) pour différentes températures de traitement et la perte de masse correspondant, ont suggéré que l'ASE, sans indication de la température de traitement, est un outil inadapté pour caractériser l'intensité de traitement du bois traité thermiquement.

En raison de l'importance des réactions de déshydratation pendant le traitement thermique, les auteurs ont étudié les modifications atomiques du ratio O/C comme marqueur potentiel pour évaluer l'intensité du traitement thermique en utilisant différentes méthodes comme XPS (Nguila Inari et al. 2006) ou la microanalyse (Nguila et al. 2009, Šušteršič et al. 2010). Les résultats ont

montré que la composition élémentaire du bois traité thermiquement est en corrélation avec la perte de masse causée par les réactions de thermodégradation.

Chapitre II. Conception et mise au point d'un pilote de traitement thermique conductif de type macro-thermobalance

II.1. Homogénéité du traitement thermique

Le résultat de l'ensemble des recherches menées sur le traitement thermique du bois est la mise en service des quatre procédés brevetés qui se veulent être différents. Cependant un verrou technique empêche le développement de la commercialisation de ce nouveau matériau. Ce verrou est celui du contrôle thermique de la cuisson et/ou du contrôle qualité du produit final. En effet dans un même lot de production, l'industriel constate que les planches peuvent ne pas avoir le même état de cuisson et donc pas les mêmes propriétés conférées. En effet, pour le traitement thermique de type convectif, une température de consigne de 240°C peut engendrer une dispersion des températures de $\pm 20^\circ\text{C}$ dans la pile de planches traitées ce qui conduit à une hétérogénéité de traitement des planches, voire même de traitement d'une même planche. Cela se traduit par une insatisfaction de la clientèle qui ne juge pas ce produit suffisamment homogène pour l'intégrer dans les nouvelles constructions. Néanmoins ce secteur industriel est prometteur car l'impact environnemental du procédé et le cycle de vie de ce nouveau matériau sont beaucoup plus intéressants que celui des matériaux adjuvantés de produits chimiques (fongicide, protection peinture).

Aujourd'hui pour développer économiquement le traitement thermique du bois sous atmosphère inerte pour une température voisine de 240°C, il est nécessaire de développer un procédé offrant une meilleure homogénéité thermique ainsi que la possibilité de contrôler l'intensité du traitement.

D'après des études faites au sein de notre équipe (Hakkou et al. 2006), le contrôle du procédé devrait s'appuyer sur le taux de dégradation thermique du bois estimé principalement par le taux de dégradation des hémicelluloses et la modification du réseau polymère de la lignine.

II.2. Choix du traitement thermique par conduction

Pour éviter les problèmes rencontrés dans l'industrie, nous avons choisi d'utiliser une technologie innovante basée sur un transfert thermique conductif avec suivi de la masse du bois en dynamique. Ce mode de transfert doit assurer une meilleure homogénéité thermique et donc une bonne reproductibilité de traitement.

La première partie de ma thèse est dévolue à la mise au point d'un banc expérimental de type macro-thermobalance utile au suivi de la masse et des températures d'une planche de bois traité thermiquement en absence d'oxygène (240°C, atmosphère azotée). Cette macro-thermobalance nous permet d'enregistrer le gradient thermique entre la surface de la planche et son cœur pour pouvoir développer des modèles de transfert basés sur la non homogénéité thermique du bois durant son traitement. Les thermobalances généralement utilisées travaillent sur des quantités très faibles de matière (inférieures au gramme) et les modélisations du phénomène de pyrolyse développées à partir de ces résultats considèrent que l'élément traité est isotherme. Or un matériau comme le bois, mauvais conducteur de la chaleur, doit présenter pendant la période de mise en température un fort gradient thermique entre sa surface externe et son cœur. Il est donc important pour l'équipe de développer un banc expérimental de suivi en dynamique des températures et de la masse d'un échantillon de forte section, qui servira ensuite à alimenter les modèles de transferts couplés masse-énergie développés au sein de l'équipe.

La géométrie retenue est simple et se veut être la plus proche possible des conditions industrielles. Il s'agit d'étudier les transferts thermiques et de masse d'une planche de bois de forte section (11 cm x 2,5 cm, longueur 25 cm), représentatif des planches traités dans l'industrie, placée entre deux plaques métalliques chauffantes. L'ensemble est confiné dans une enceinte calorifugée et balayée par de l'azote. La pile "plaque métal - planche - plaque métal" repose à l'aide de 4 tiges métalliques sur le plateau d'une balance. Le suivi de la masse correspond bien à la thermodégradation de la planche de bois et ne tient pas compte de la modification en masse de l'atmosphère azotée durant la montée en température. Néanmoins les câbles électriques d'alimentation, ainsi que les câbles des thermocouples, viennent inéluctablement perturber la mesure en créant des points de frottement entre la balance et l'enceinte. Une autre solution, prospectée durant l'année précédente, consistait à peser l'ensemble (enceinte + pile). Mais cette configuration enregistrait les variations de masse de la planche ainsi que celles de l'atmosphère

azotée. Malgré de nombreux essais d'enregistrement, nous avons abandonné cette configuration en raison des résultats très aléatoires obtenus.

II.3. Description technologique du pilote

Pour effectuer un traitement thermique dans des conditions de cuisson très proche des conditions industrielles, nous avons mis au point un pilote de type macro-thermobalance (figure 21) qui répond aux objectifs suivants :

- traiter thermiquement par conduction, sous azote, des échantillons de bois de grandes dimensions (25 x 11 x 2,5 cm),
- enregistrer la perte de masse durant la phase de séchage et de traitement, précision : 0,2g,
- enregistrer les températures à cœur et en surface de la planche, précision : 0,1°C,
- programmer des plateaux de température successifs (figure 20),
- programmer des montées en température variables de 0,1 à 5°C.mn⁻¹.

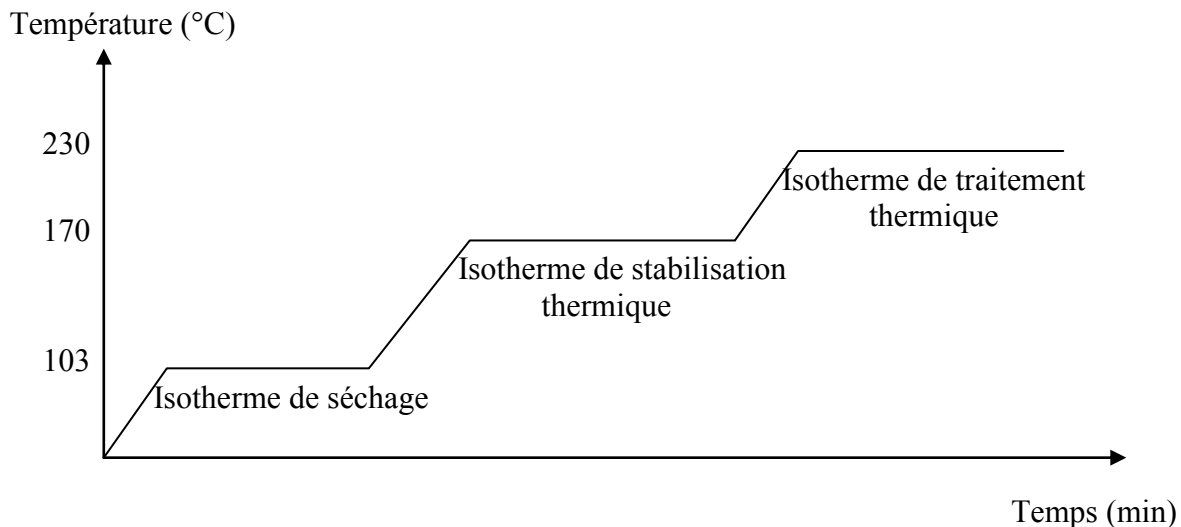


Figure 20. Evolution de la température de consigne durant le traitement thermique

Le dernier point est particulièrement important. En effet ce paramètre de montée en température semble être au niveau industriel un paramètre clef de la qualité du bois final. Généralement les vitesses de montée sont inférieures au degré par minute. D'autre part nous souhaitons pouvoir stabiliser le bois dans une phase de séchage, puis déterminer à l'aide du transfert thermique les

propriétés thermique du bois avant que la thermodégradation ne débute (vers 170°C) et enfin suivre la masse et la température durant le traitement thermique. Le processus de traitement comportera 3 plateaux successifs ainsi que 3 montées en température (figure 20). Un premier plateau isotherme de séchage à 103°C jusqu'à stabilisation de la masse, un second plateau à 170°C durant environ 3h et enfin un dernier plateau isotherme de traitement thermique à 240°C durant 10h. Chaque plateau est atteint par une rampe de montée en température constante (figure 20).

II.3.1. Descriptif du pilote

La figure 21 montre le schéma expérimental du pilote composé de deux plaques métalliques chauffées électriquement (cordon chauffant) qui sont disposées en dessous et au dessus d'une planche de bois échantillon. La répartition géométrique du cordon chauffant est présentée sur les figures 22 et 23. Cette disposition permet d'assurer une homogénéité thermique de surface inférieure à 0,5°C. L'ensemble composé des deux plaques et de la planche est disposé dans un caisson isolé thermiquement (laine de roche, feuildard d'aluminium) et balayé par de l'azote. Les plaques et la planche sont reliées directement au plateau d'une balance à l'aide de 4 tiges métalliques. La balance se situe à l'extérieur du caisson isolé. L'acquisition de la température se fait à l'aide de thermocouples qui sont disposés à la surface et au cœur des planches à une profondeur de 50 mm.

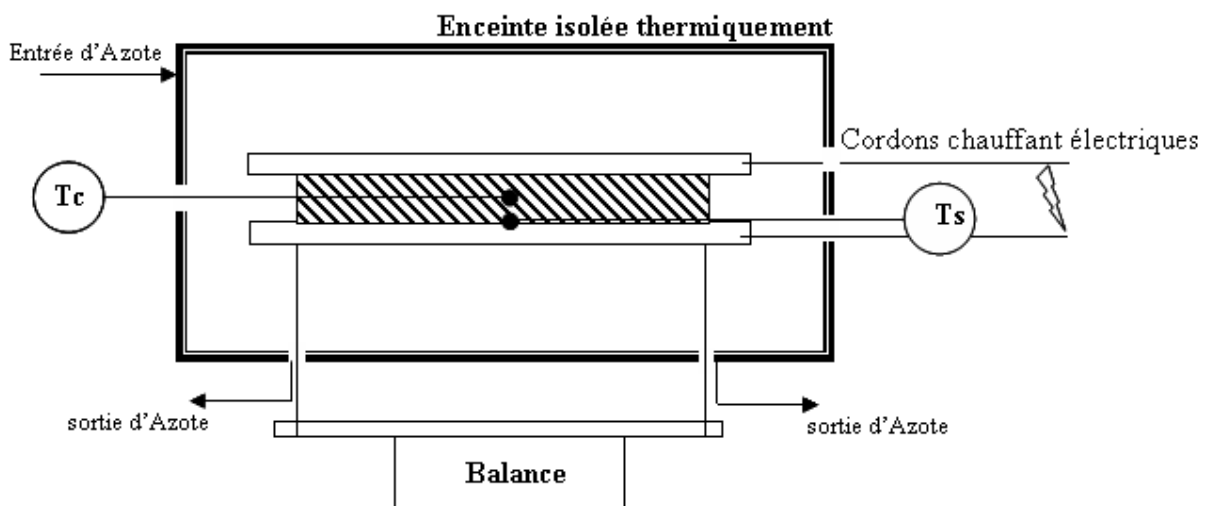


Figure 21. Dispositif expérimental

Ts : température à la surface

Tc : température à cœur

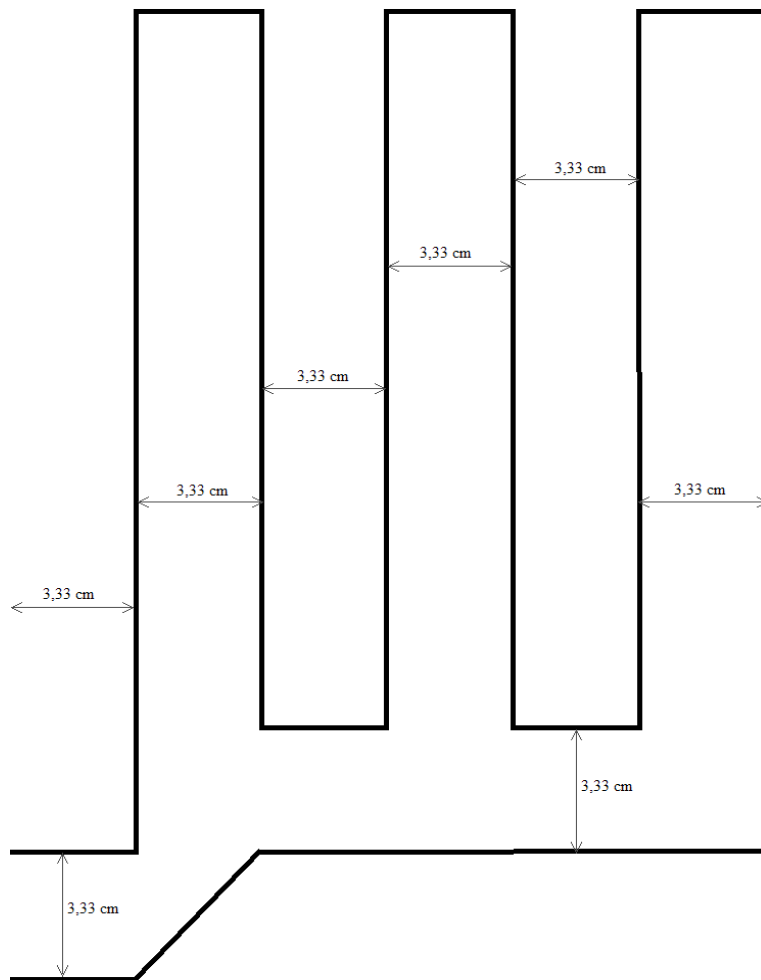


Figure 22. Disposition réelle des résistances sur les deux plaques



Figure 23. Vue de la position du cordon chauffant sur les plaques

L'ensemble peut donc être considéré comme étant une macro-thermobalance, dans laquelle on peut étudier la non-isothermicité du matériau.

Le four est muni d'une entrée et d'une sortie d'azote. Le débit d'azote mesuré avec un débitmètre à la sortie du four est de $6,5 \text{ l.min}^{-1}$. Le volume du pilote est de 26 l et le renouvellement de l'atmosphère inerte se fait en 4 min. Toutes les expériences de traitement thermique ont été réalisées avec le même débit d'azote.

Le traitement thermique s'effectue sur des échantillons de bois de fortes sections ($25 \times 11 \times 2,5 \text{ cm}$) ($L \times l \times \text{épaisseur}$) préalablement séchés dans une étuve à 103°C jusqu'à stabilisation de leur masse. 5 essences de bois, couramment utilisées dans l'industrie ont été étudiées, 3 feuillus : Hêtre (*Fagus sylvatica*), Peuplier (*Populus nigra*), Frêne (*Fraxinus excelsior*) et 2 résineux : Pin (*Pinus sylvestris*), Sapin (*Abies pectinata*).

Le choix des planches à traiter s'est fait selon des critères :

- absence de défaut (exempte de nœud, de fissure, de la pourriture etc.),
- masse volumique très proche pour chaque essence.
- bois de duramen.

Les inconvénients de ce dispositif sont les zones de frictions (voir figure 28) qui parasitent les mesures d'enregistrement de la masse. En effet durant la période de chauffe les cordons métalliques tressés se dilatent et exercent une poussée sur les parois latérales du caisson. Il en résulte une légère augmentation de la masse. Après de nombreux essais, nous avons réussi à limiter ce parasitage.

Les différentes photos qui suivent représentent le pilote dans son intégralité ainsi que des éléments de l'installation, comme le débitmètre, le thermocouple, le distributeur d'azote ou encore la balance. On peut voir sur la photo 1, une vue d'ensemble du pilote. On voit bien que le pilote n'est pas très grand mais bien suffisant pour effectuer des expérimentations efficaces avec des échantillons de bois. La photo 2 représente l'ensemble plaques-planche, système de cuisson par conduction.

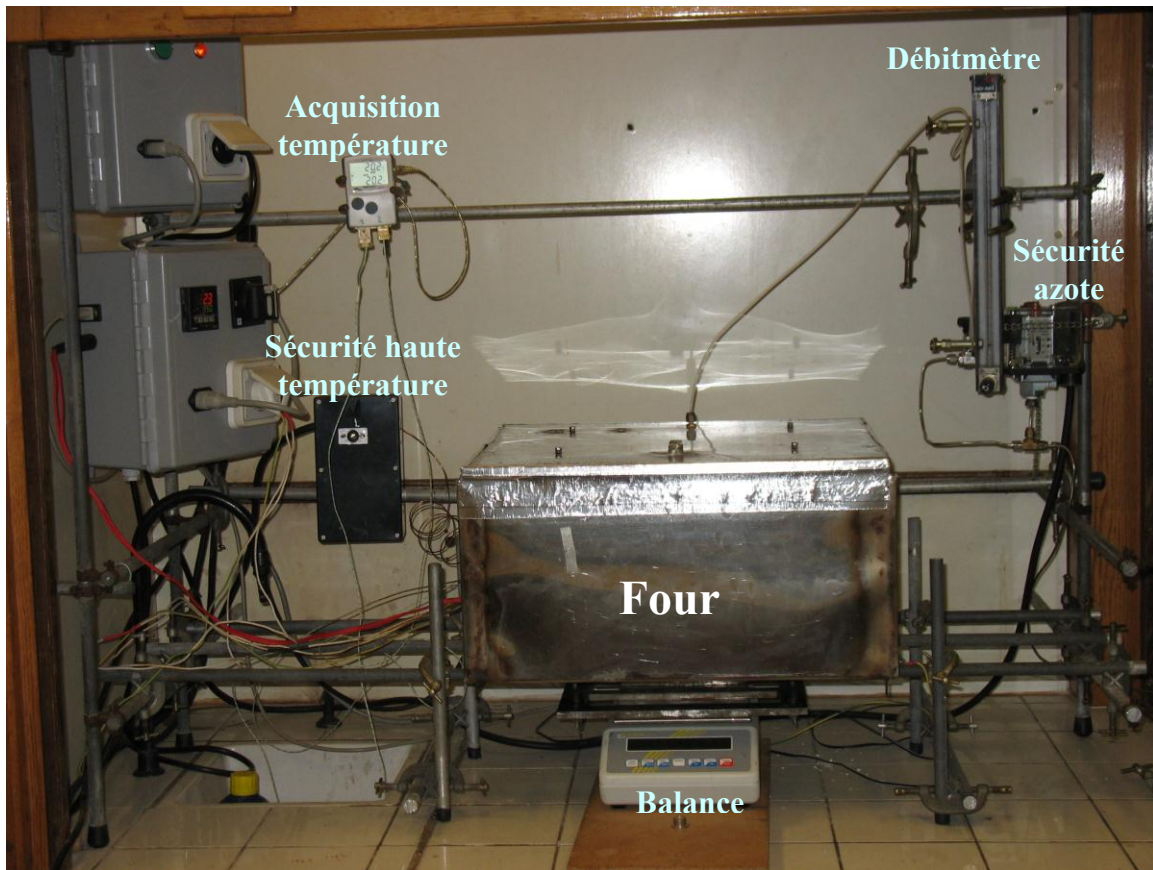


Photo 1. Ensemble du pilote



Photo 2. Détail de l'ensemble plaques-planche

II.3.2. Schéma de procédé du pilote

Pour aider à la compréhension d'un pilote, il est souvent nécessaire de dessiner un schéma du procédé. La figure 24 ci-dessous représente le schéma procédé du four conductif.

Les deux traits violets représentent les plaques métalliques où se situe la résistance chauffante reliée à une alimentation électrique. Le four peut s'ouvrir par le dessus à l'aide d'un couvercle. Il est alimenté en azote par le dessus, l'azote ressort par les trous de passage des tiges de liaison plaques balance. L'ordinateur présent sert à faire l'acquisition des températures et de la masse grâce à une connexion RS 232 (flèches pointillées bleues) connectée à la balance et grâce à un boîtier d'acquisition (Kimo) relié aux capteurs de température de type K (flèches pointillées bleues). Des contrôles de température et de sécurité sont aussi effectués (flèches pointillées rouges).

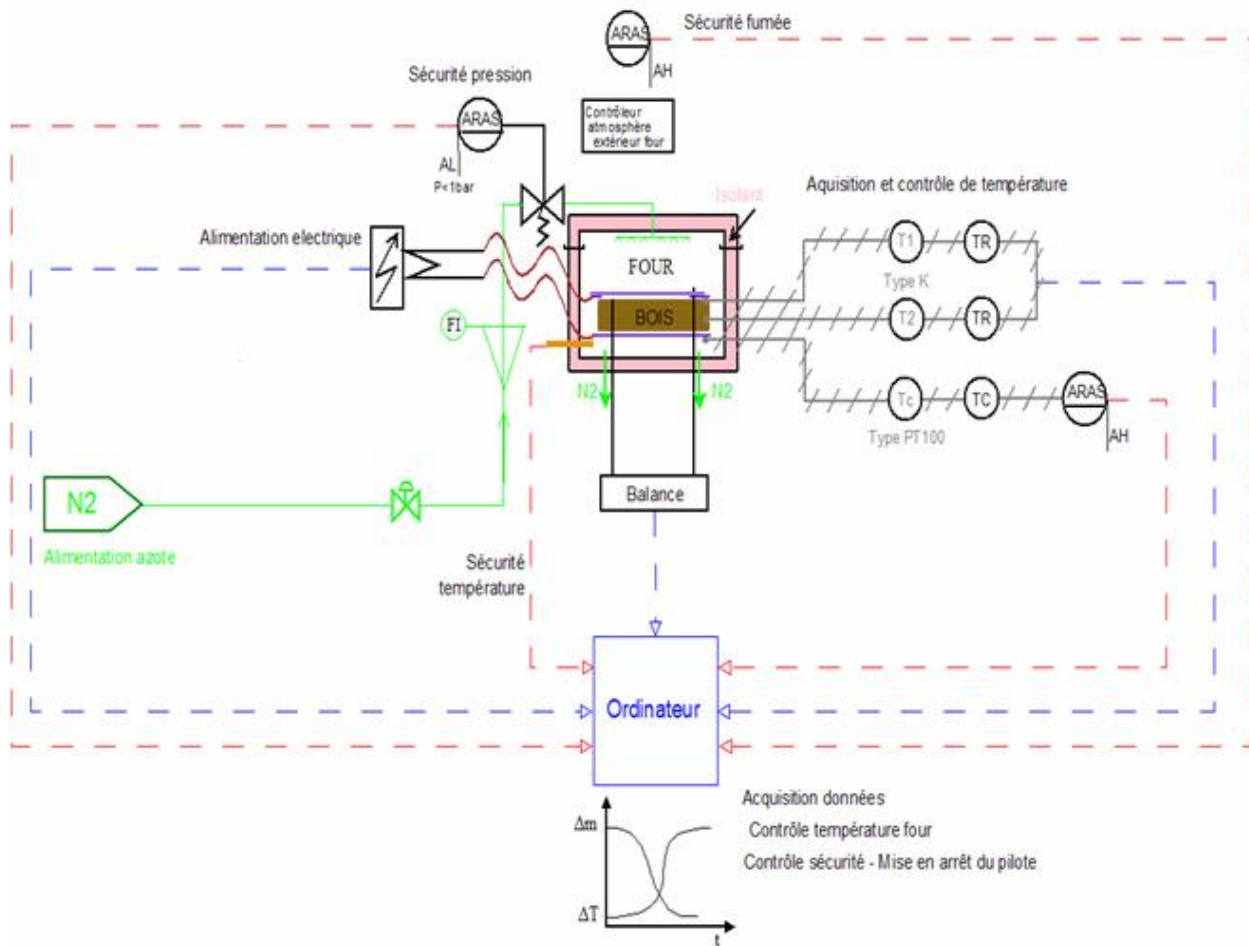


Figure 24. Schéma procédé du four conductif du LERMAB

II.3.3. Dispositif de mise en sécurité du pilote

Le pilote a été mis en sécurité en raison des mesures qui s'effectuent sur de longues durées (20-40 h). Un détecteur de bas niveau de pression d'azote coupe l'alimentation électrique des plaques en cas de manque d'azote. Un limiteur de température coupe l'alimentation électrique des plaques en cas de surchauffe (température > 300°C). Un détecteur de fumée coupe l'alimentation électrique des plaques en cas de présence de fumée dans la hotte aspirante.

L'organigramme (figure 25) représente la mise en place complète de l'installation ainsi que son fonctionnement. Il permet de comprendre le fonctionnement du pilote et du rôle important du système de régulation et du dispositif de sécurité. La flèche reliant l'activation des sécurités aux capteurs activés est en pointillé car les détections des trois problèmes, à savoir, absence d'azote, présence de fumée, ou température élevée, ne se font pas en séquentielle. C'est-à-dire qu'une fois les capteurs activés, ils fonctionnent tout le temps, jusqu'à ce que l'utilisateur coupe le pilote.

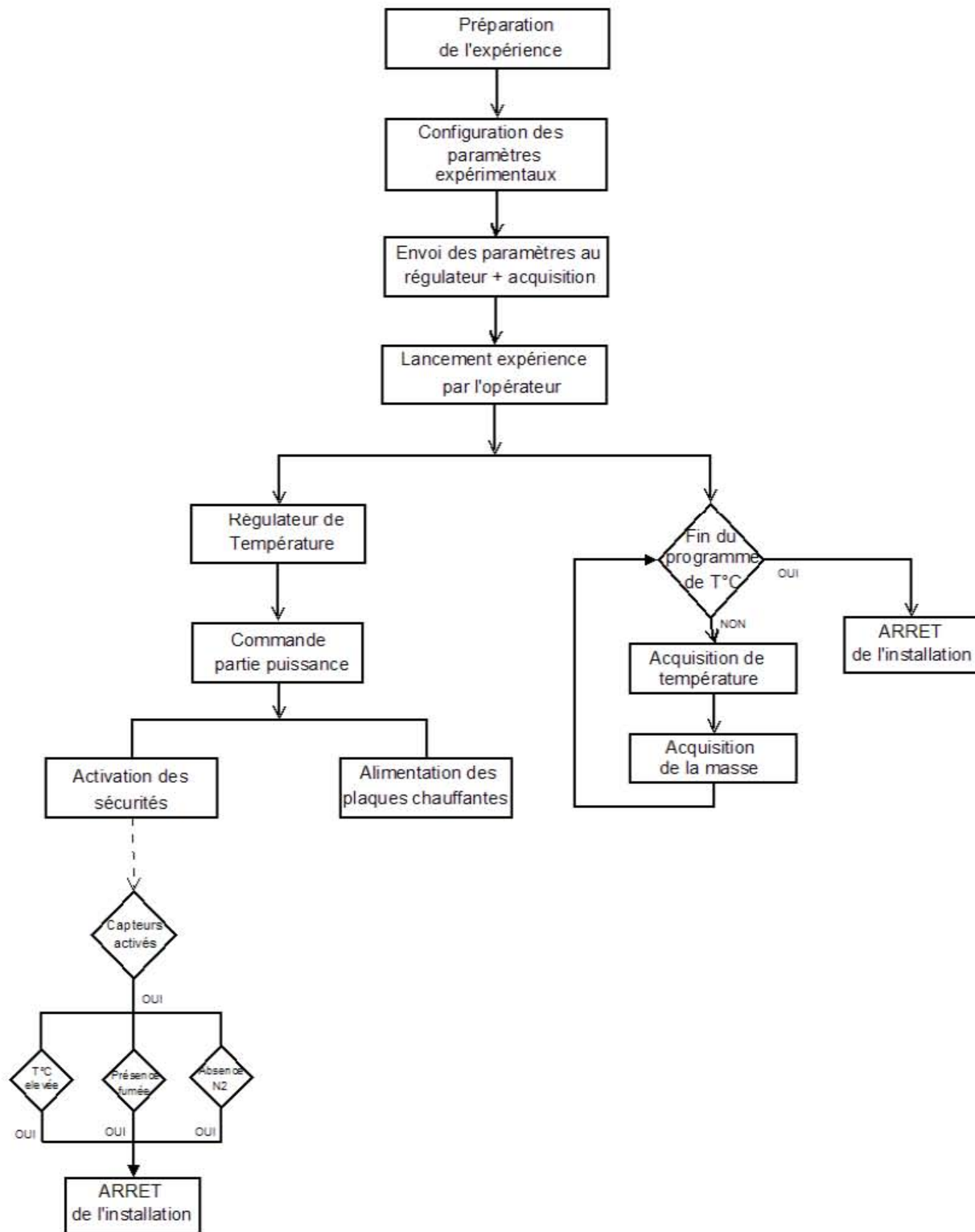


Figure 25. Organigramme de la mise en route et de l'installation du pilote

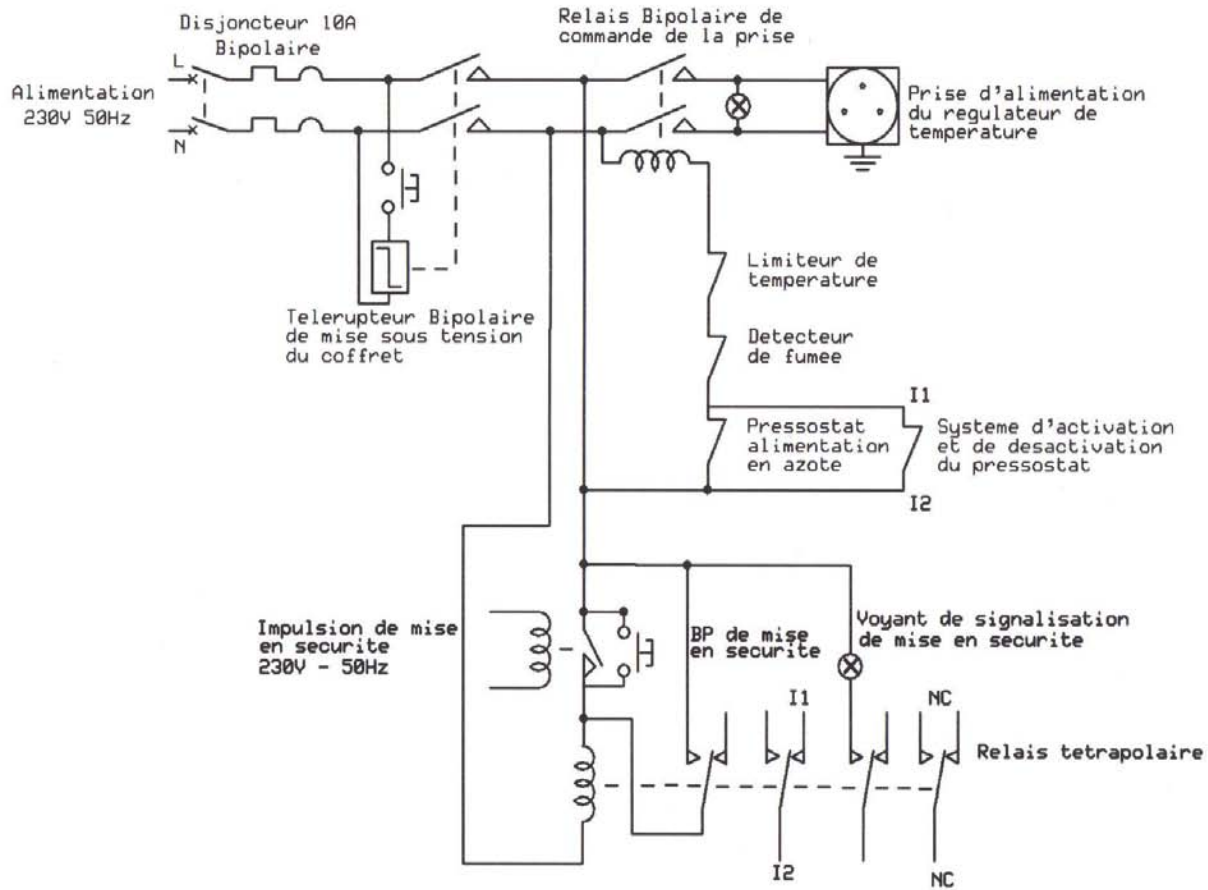


Figure 26. Schéma électrique du dispositif de sécurité

Le schéma électrique sert à la compréhension du dispositif de sécurité comprenant les trois détecteurs mis en place pour le pilote du four conductif.

II.3.4. Caractéristiques techniques du pilote

Le tableau 6 rassemble les caractéristiques des différents éléments du pilote. Les différentes données ont été soit déterminées au laboratoire, soit issues des notices des différents constructeurs.

Tableau 6. Caractéristiques des éléments du pilote

Caractéristiques de l'installation			
Matériel	Type	Mesures	Observations
Four	Inox	Longueur: 48cm Largeur: 40cm Hauteur: 24cm Epaisseur: 2mm	Couvercle étanche Volume intérieur total : 26000 cm ³
Isolant	Laine de roche + Alu	Epaisseur: 3cm	Isolant tout autour du four donc 6 plaques d'isolant de même
Plaques	Métalliques	Longueur: 29,7cm Largeur: 19,8cm Epaisseur: 3mm	2 plaques pour poser la résistance et 2 plaques pour recouvrir la résistance
Echantillon	Différentes essences	Longueur: 25cm Largeur: 11cm Epaisseur: 2,5cm	
Résistance	Fil chauffant	Diamètre: 3,5mm Longueur: 283,4 cm	Fil en serpentín entre les plaques métalliques
Balance	Marque: KERN (S72)	Valeur max: 20,1g Précision: 0,2g	
Capteurs de température	Une PT 100		la PT 100 entre les plaques pour contrôler la température; pour le thermocouple, un à la surface, l'autre au cœur
	Thermocouple type K		
Tiges filetées	Acier	Longueur: 16cm Diamètre: 5mm	4 tiges situées en bas du four reliées à la balance
Débitmètre d'azote	Flotteur		Echelle à étalonner
	Marque: Sho-rate		
Détecteur de fumée	Marque: El Compagny		Détecteur de fumée à ionisation
	Réf: EI100BNK18		
Pressostat	Marque: Telemecanique		
	Réf: XMA-V06L2135		
Thermostat	Marque: Jumo	Plage d'utilisation de 50°C à 300°C	Limiteur de température: un bulbe connecté sur un fil de cuivre

II.4. Problématique de notre système de traitement thermique

La programmation des plateaux thermiques ainsi que les enregistrements des températures en surface et au cœur du bois n'ont pas posé de problèmes. Le suivi de la masse est beaucoup plus problématique. Le premier problème concerne les zones de frictions qui parasitent les mesures d'enregistrement de la masse. Le second problème plus insidieux est généré par un mauvais balayage d'azote qui génère durant le processus de pyrolyse des phénomènes de combustion (présence d'oxygène).

II.4.1. Problème de la perturbation du signal de masse

Pendant la phase de montée en température uniquement, le signal de masse se trouve perturbé. Dans nos premiers essais ces perturbations étaient très aléatoires. Un exemple de perturbation est présenté sur la figure 27, l'essai est réalisé à blanc (pile constituée des deux plaques métalliques uniquement). Le signal présente un gain de masse de l'ordre de +9g pour une phase de chauffe de 20 à 100°C à $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$, suivi d'un retour du signal de masse à +2g après stabilisation de la température à 100°C. Ces variations ne sont pas tolérables car nous souhaitons dégrader notre bois pour des valeurs de l'ordre de 10 à 20% en masse et donc générer sur une planche de 300g une perte en masse de 30 à 60g.

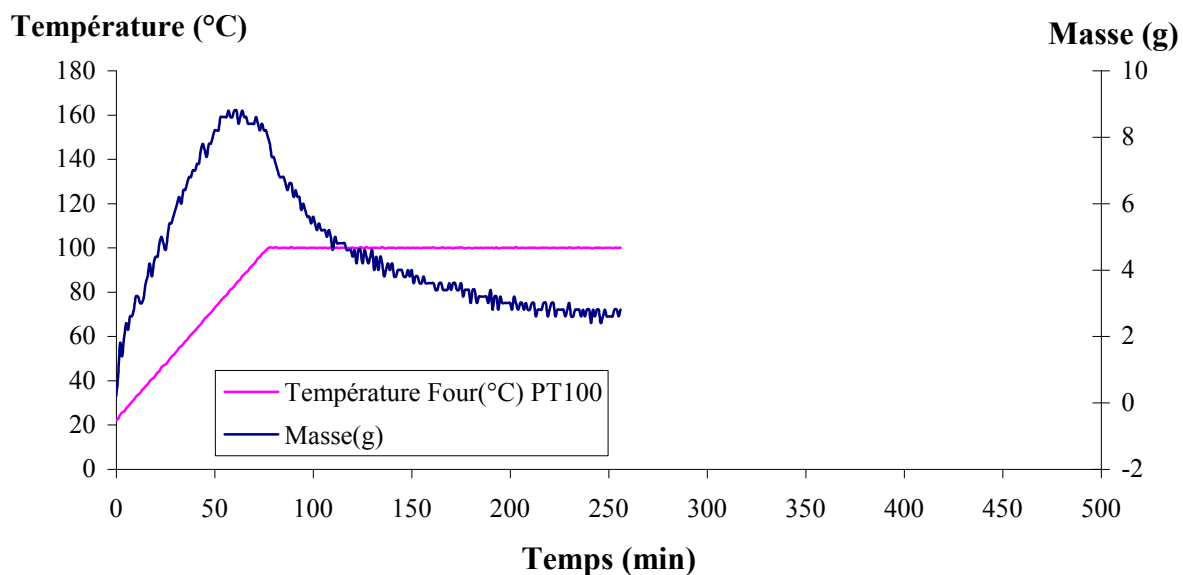


Figure 27. Exemple de perturbation du signal de masse, réalisé à blanc

Nous avons envisagé plusieurs solutions pouvant expliquer ces dérives :

- un courant électrique de fuite entre les plaques et le plateau de la balance,
- un champ électromagnétique émit par les cordons chauffants et perturbants la jauge de contrainte organe de mesure de la balance,
- des frottements importants (avec l'enceinte) des quatre tiges de liaisons plaques/balance

Nous avons donc isolé électriquement le système pile/balance, disposé des plaques de plomb (malgré la cage de Faraday existante : enceinte métallique) et usiné les tiges pour améliorer leur état de surface aux points de frottement avec l'enceinte. Les résultats n'ont pas été concluants, nous avons donc continué de prospecter.

Nous avons fini par mettre en évidence une forte corrélation entre les perturbations et les jonctions câbles/orifices de sortie. L'ensemble du câblage (chauffant et gaine thermocouple) étant métallique, nous nous trouvons face à un problème de dilatation générant des frictions et donc des poussées de la pile sur la paroi interne de l'enceinte (figure 28). Ce phénomène de génération de forces appliquées sur la pile depuis la paroi, perturbe la force appliquée sur le plateau de la balance et crée une dérive du signal de masse.

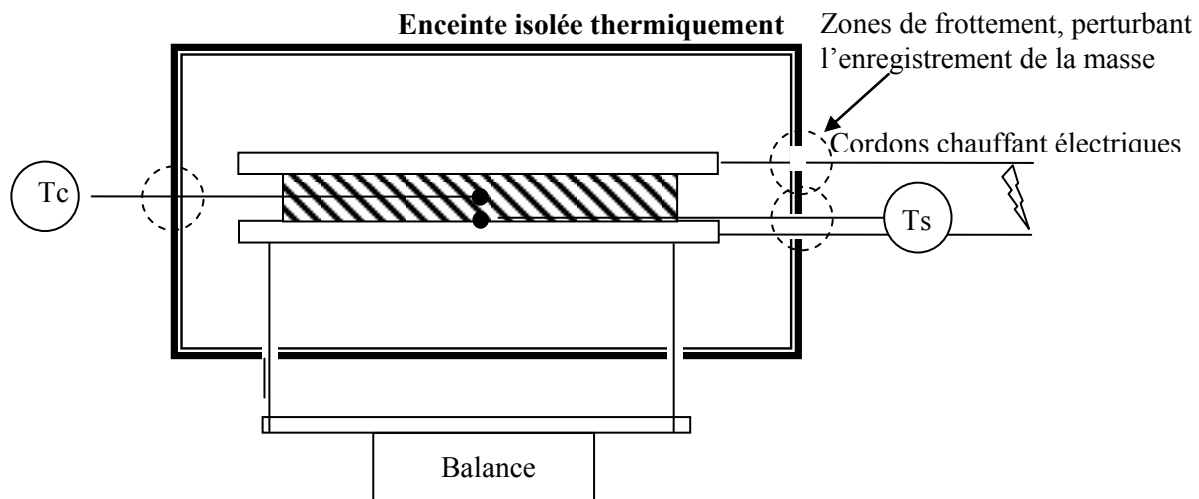


Figure 28. Schéma du four montrant les zones de frictions

Durant la période de chauffe les cordons métalliques tressés se dilatent et exercent une poussée sur les parois latérales du caisson. Il en résulte une légère augmentation de la masse.

Pour limiter ces perturbations nous avons modifié notre banc expérimental :

- remplacement des gaines thermocouples métalliques par des gaines souples en fibre de verre, limitant le phénomène de dilatation des gaines thermocouples,
- modification de l'orientation de sortie des gaines tressées d'alimentation électrique du cordon chauffant pour éviter la présence de zone de friction.

Par cette modification, nous avons réussi à limiter la perturbation dans une plage acceptable : inférieure à +2g sur quelques minutes avec un retour du signal à 0g après dilatation des cordons (figure 29).

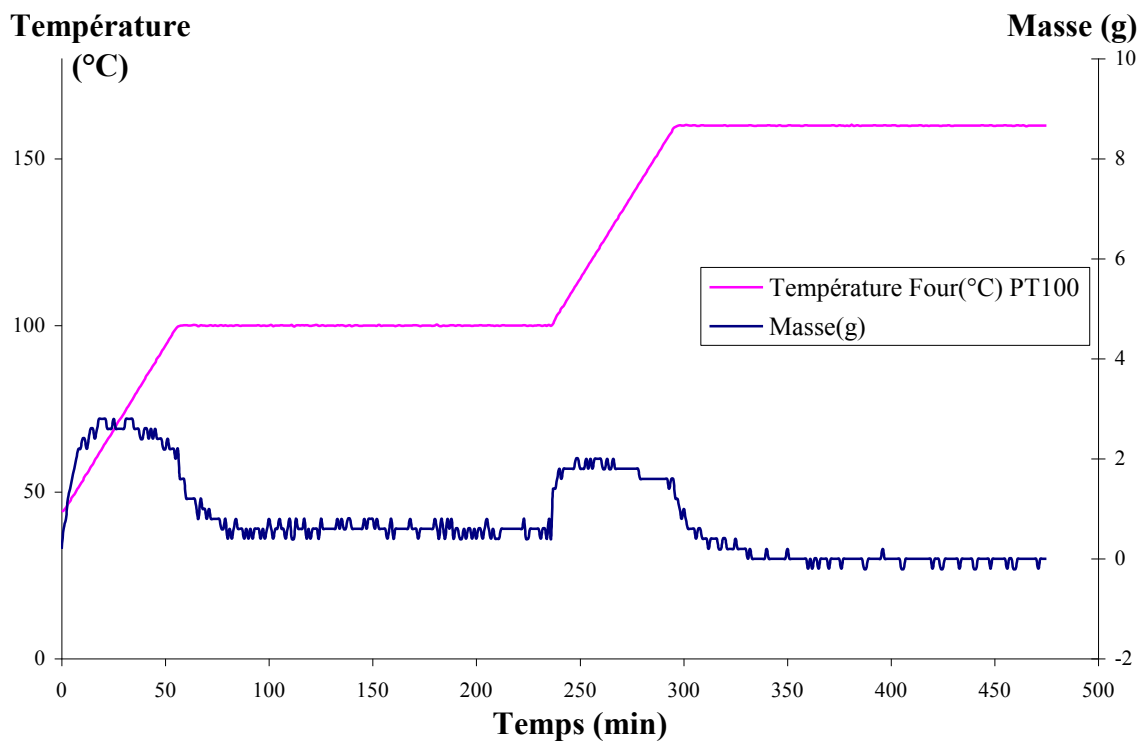


Figure 29. Perturbation du signal de masse après traitement réalisé à blanc

Maintenant que la perturbation du signal de masse est contrôlée, il devient possible de réaliser des suivis de la masse durant un traitement thermique.

Sur la figure 30, nous présentons un exemple de traitement thermique réalisé sur du peuplier à 230°C. Sur la figure 31, nous avons volontairement agrandi le signal de masse pour bien présenter la perturbation générée par le phénomène de dilatation.

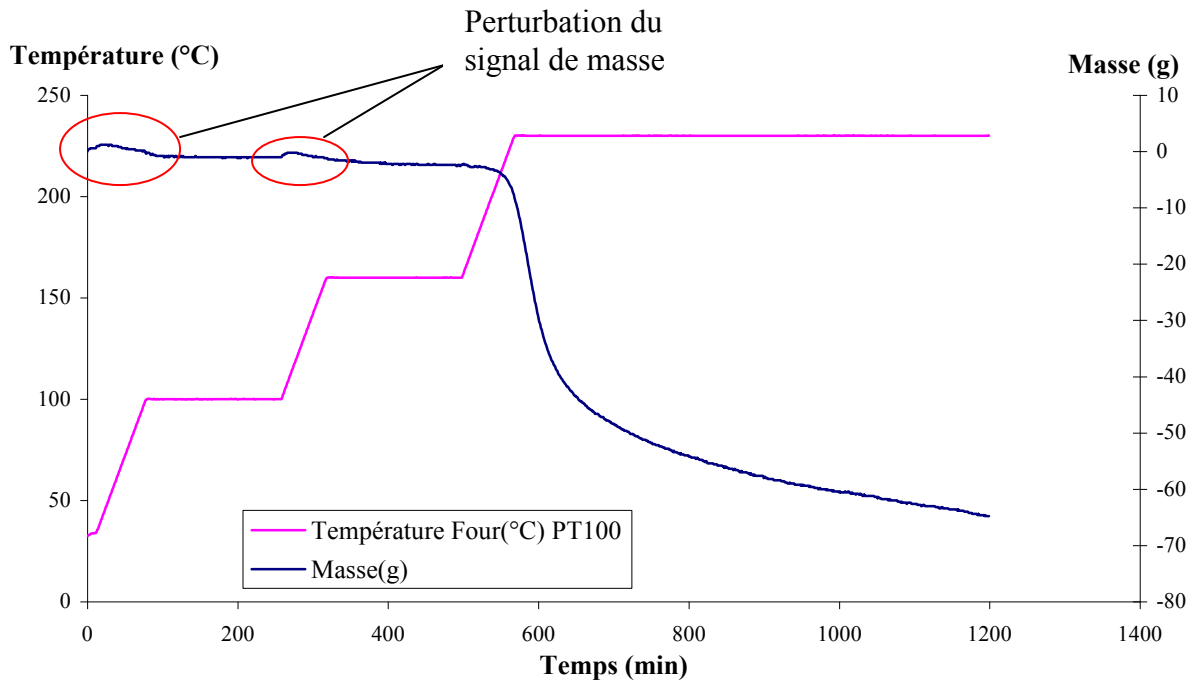


Figure 30. Perturbation du signal de masse durant le traitement du peuplier à 230°C

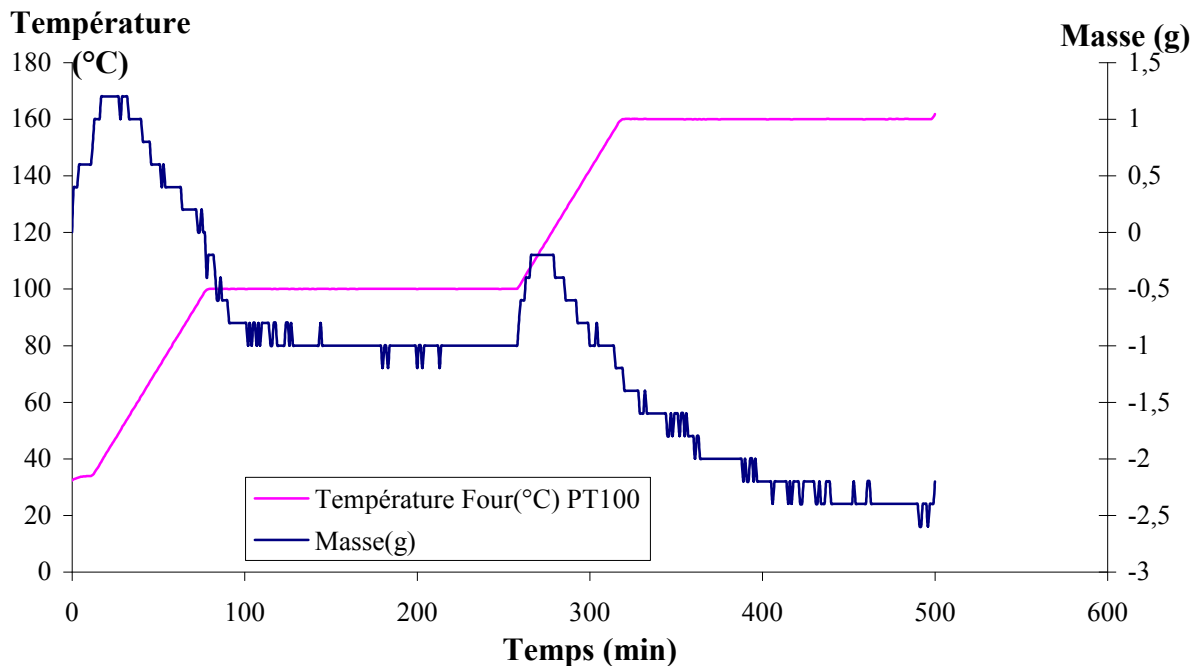


Figure 31. Agrandissement de la courbe de traitement du peuplier à 230°C dans la zone de perturbation

Dans cet exemple, la perturbation persiste toujours mais elle reste faible par rapport à la masse perdue au cours du traitement thermique. La reprise de la masse est limitée à +1g à chaque rampe de température avec un retour du signal de masse vers 0g. On voit bien sur la figure 31 que la

perturbation est minimale et que le suivi du signal de masse est tout à fait acceptable. Plus tard dans notre étude, nous traiterons ce signal pour faire disparaître ces légères perturbations.

II.4.2. Problème de balayage d'azote mal maîtrisé

A la fin de certaines séries de mesure, le bois traité thermiquement est friable et présente de nombreuses fissures ainsi qu'une couleur noire caractéristique du charbon. Les courbes d'enregistrement de l'évolution de la masse font clairement apparaître un profil très différent des enregistrements souhaités (figure 32). Le bois traité dans ces conditions est inutilisable : propriétés mécaniques très fortement dégradées (matériau friable), couleur noire.

Nous en avons conclu qu'un mauvais balayage d'azote pouvait être à l'origine de ce phénomène. Une circulation "cheminée" non désirée s'est mise en place au niveau des gaines thermocouples et cordons chauffant. Ainsi la sortie d'azote prévue par le bas du pilote est court-circuitée par les orifices d'entrée des différentes gaines (figure 33). Ce phénomène rend possible l'entrée d'oxygène et donc la combustion du bois.

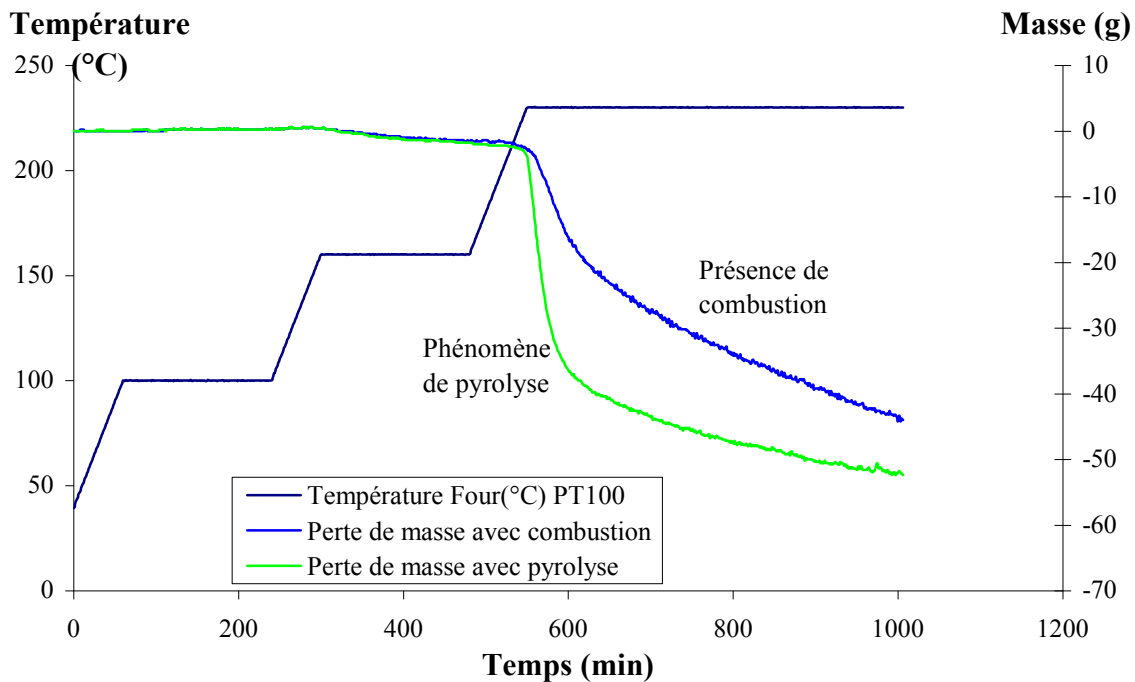


Figure 32. Perturbation de l'enregistrement de la masse en raison d'une mauvaise maîtrise du balayage d'azote, provoquant une combustion partielle du matériau

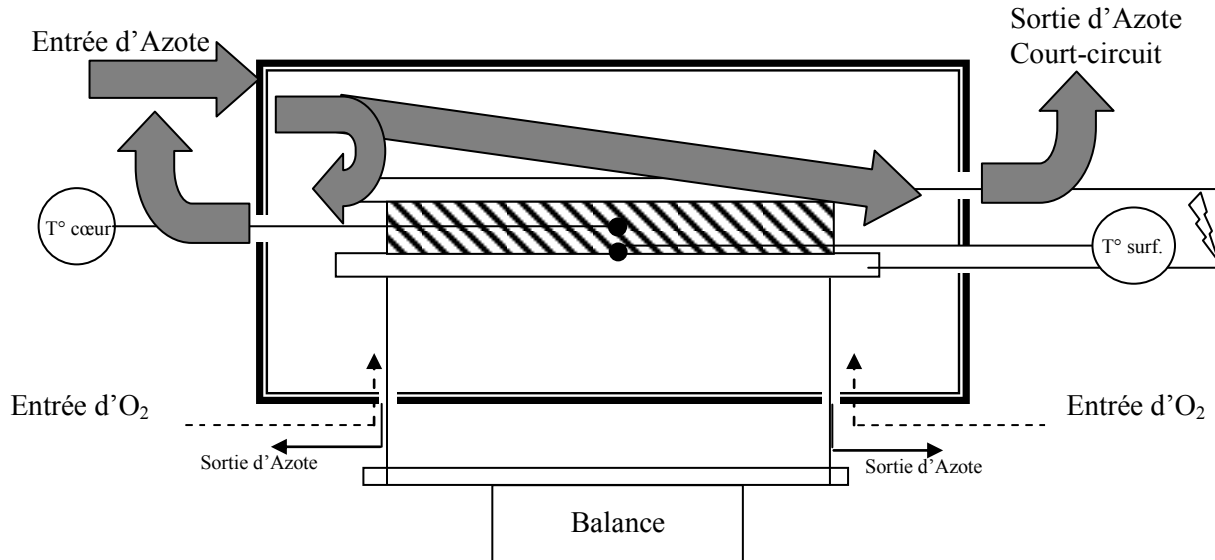


Figure 33. Court-circuitage du courant d'azote

Sur la figure 32 sont présentés la courbe des paliers isothermes de consigne du four, ainsi que 2 enregistrements de masse. La courbe "perte de masse avec combustion" présente un profil très différent de la courbe "perte de masse avec pyrolyse". La première a généré un matériau fissuré et "charbonneux", la seconde un bois, de couleur brun, traité thermiquement de qualité. Les évolutions des masses sont des données brutes, pour des masses initiales de planche proches (environ 300g). Pour remédier à ce défaut nous avons modifié le système d'alimentation en azote (photo 3) localisé dans le plan horizontal supérieur du pilote de façon à faire cheminer l'azote vers tous les points du four. Les orifices de passage des gaines ont été obturés au maximum. Une obturation totale génère trop de perturbation sur le signal de masse. Après modification, le bois traité n'est plus altéré : absence de fissure, coloration brune. Le problème de combustion non désiré est donc maintenant maîtrisé.

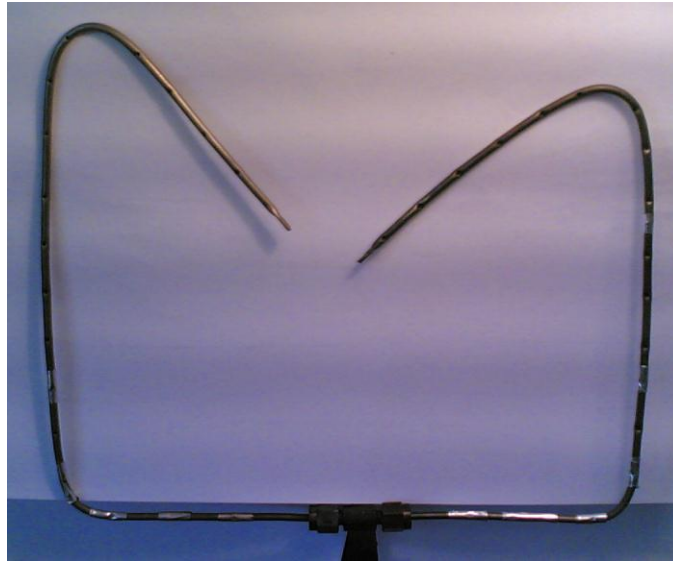


Photo 3. Modification de distribution d'azote dans le plan supérieur du pilote

II.5. Acquisition de la température et de la masse

II.5.1. Enregistrement des températures durant le traitement thermique

II.5.1.1. Homogénéité du chauffage

La figure 34 montre les courbes de température des 2 plaques métalliques supérieure et inférieure de notre système de traitement thermique (voir figure 22 et 23), programmée pour une même température.

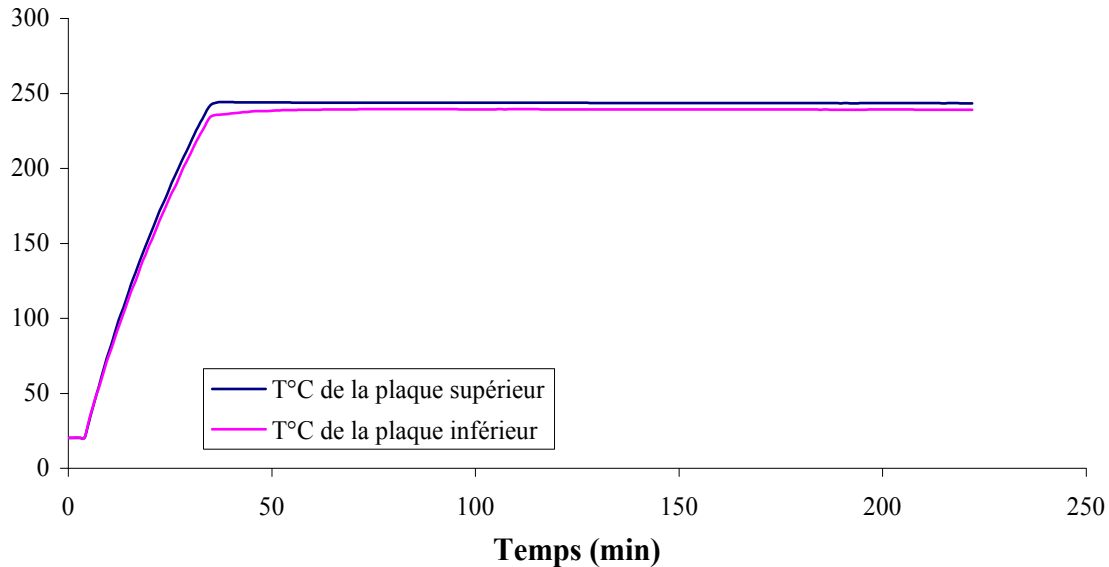
Température (°C)

Figure 34. Courbes de température des 2 plaques de traitement thermique par conduction

Les 2 plaques présentent, lors d'un palier de traitement à 230°C, une différence de températures de 4°C. Cette différence peut être expliquée par la technologie des deux plaques.

Le cordon chauffant d'une longueur de 4m est réparti à égalité entre les deux plaques. Mais cette répartition de moitié génère des flux de chaleur très légèrement différents. La température étant régulée sur une seule plaque et le cordon de chauffage pas exactement répartie au millimètre près sur les deux plaques, on observe un écart régulier de 4°C. Ecart que nous avons considéré comme acceptable pour la précision du traitement.

II.5.1.2. Enregistrement durant un traitement thermique

La figure 35 présente un exemple d'acquisition de la température durant un traitement thermique du peuplier à 230°C avec deux paliers intermédiaires à 105°C et 170°C, pour une vitesse de montée en température de 1°C.mn⁻¹.

Sur le graphique 35, on peut observer 3 courbes :

- la courbe de consigne : T°C PT100,
- la courbe de la température en surface de la planche (interface planche-plaque) : Ts (°C) et
- la courbe de la température au cœur de la planche (épaisseur 1/2) : Tc (°C).

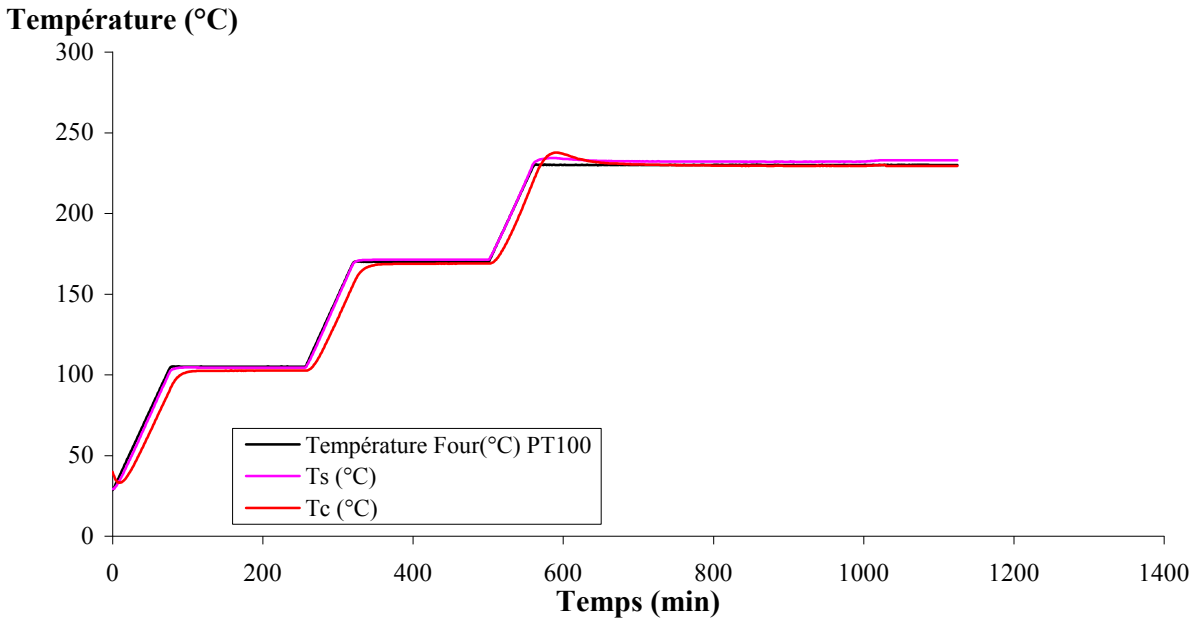


Figure 35. Acquisition des températures

Le décalage entre la température de surface et la température à cœur, surtout en phase de montée en température, caractérise la non isothermicité du bois pendant le traitement thermique. On observe également la présence d'un pic d'exothermicité au début du dernier palier. Il est caractéristique d'une réaction de dégradation exothermique. Ce pic n'est pas observé en surface en raison du rôle de régulateur thermique des plaques.

II.5.2. Détermination de la perte de masse en dynamique

La figure 36 présente un exemple d'acquisition de la perte de masse en dynamique, sur laquelle on peut observer 2 courbes :

- la courbe de consignes : température PT 100
- la courbe de perte de masse : ML (%)

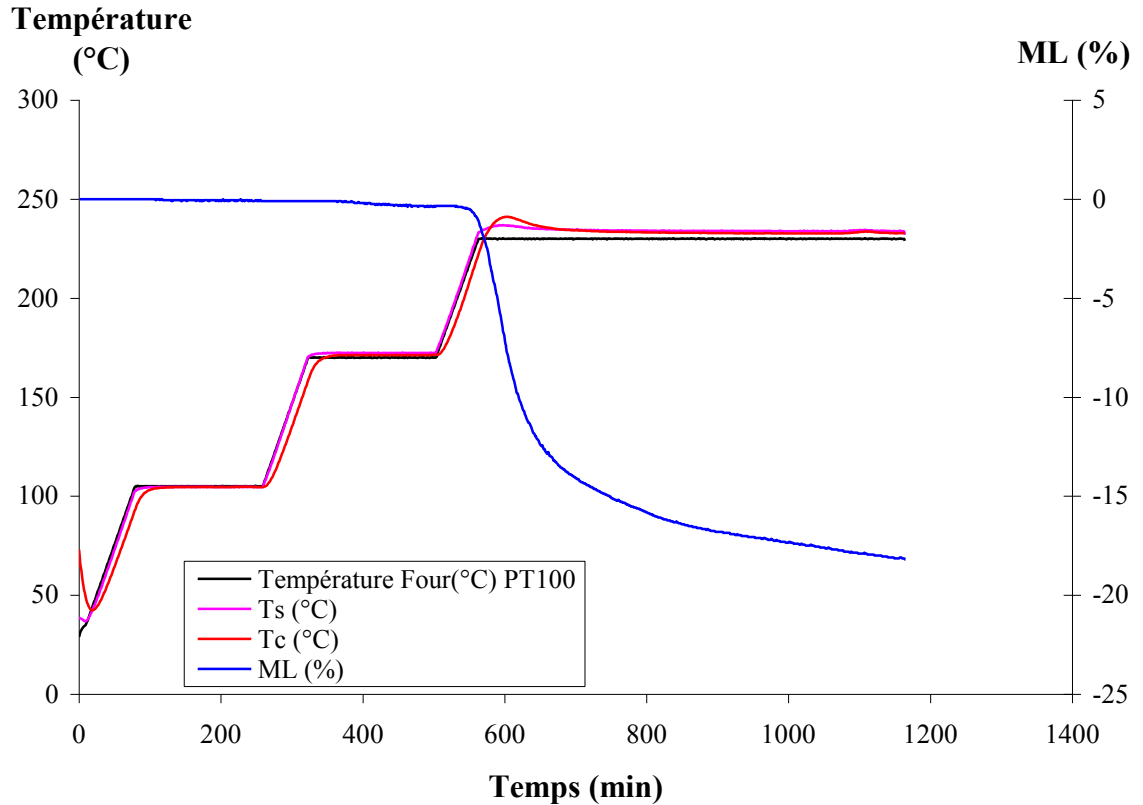


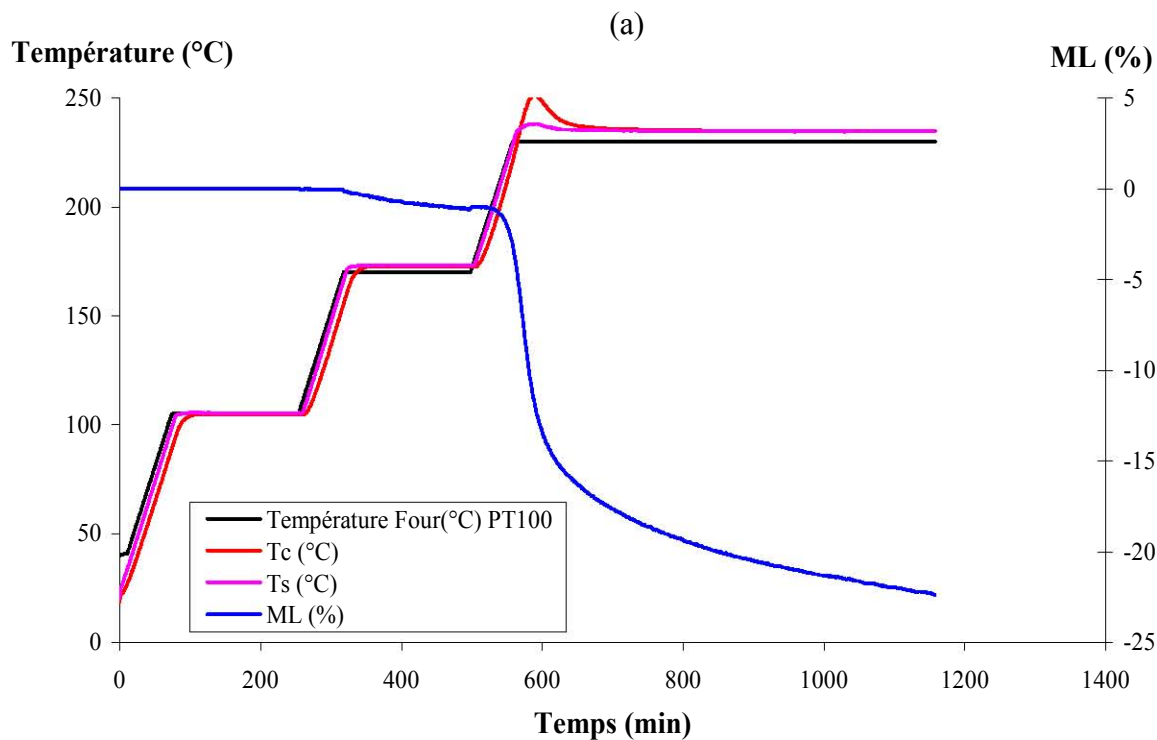
Figure 36. Acquisition de la perte de masse en dynamique lors du traitement thermique du hêtre à 230°C et à 1°C.min⁻¹

En analysant la courbe de perte de masse, nous observons une perte de masse nulle durant la phase de séchage, ce qui est normal car nous avons utilisé des planches de bois anhydre sortant de l'étuve, ce qui explique également le départ de la courbe de température à cœur proche de 100°C. Durant le plateau à 170°C, il y a une légère perte de masse qui peut correspondre à la volatilisation des extractibles légers, ainsi que l'élimination de l'eau de constitution. Enfin durant la phase de pyrolyse à 230°C, la perte de masse démarre bien à une température de consigne avoisinant 200°C.

II.5.3. Test de reproductibilité

Maintenant que nous avons validé l'acquisition en masse et en température, nous allons valider la reproductibilité du dispositif expérimental en réalisant des séries d'expériences à l'identique et en comparant les enregistrements et notamment ceux en masse.

Sur les figures 37, 38 et 39, nous présentons des exemples d'acquisition de la température et de la perte de masse en dynamique au cours du traitement thermique d'un feuillu : le frêne à 230°C [$1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$], d'un résineux : le pin à 230°C [$1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$] et d'un autre feuillu : le peuplier traité à 230°C [$0,25^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$].



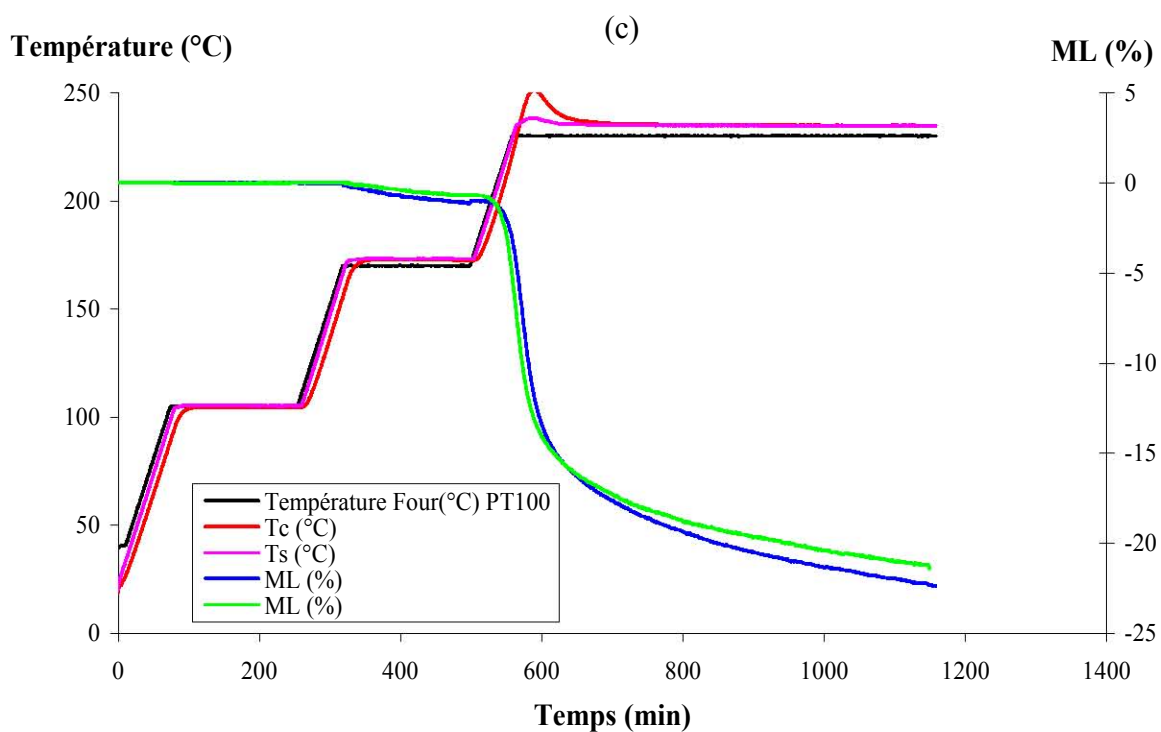
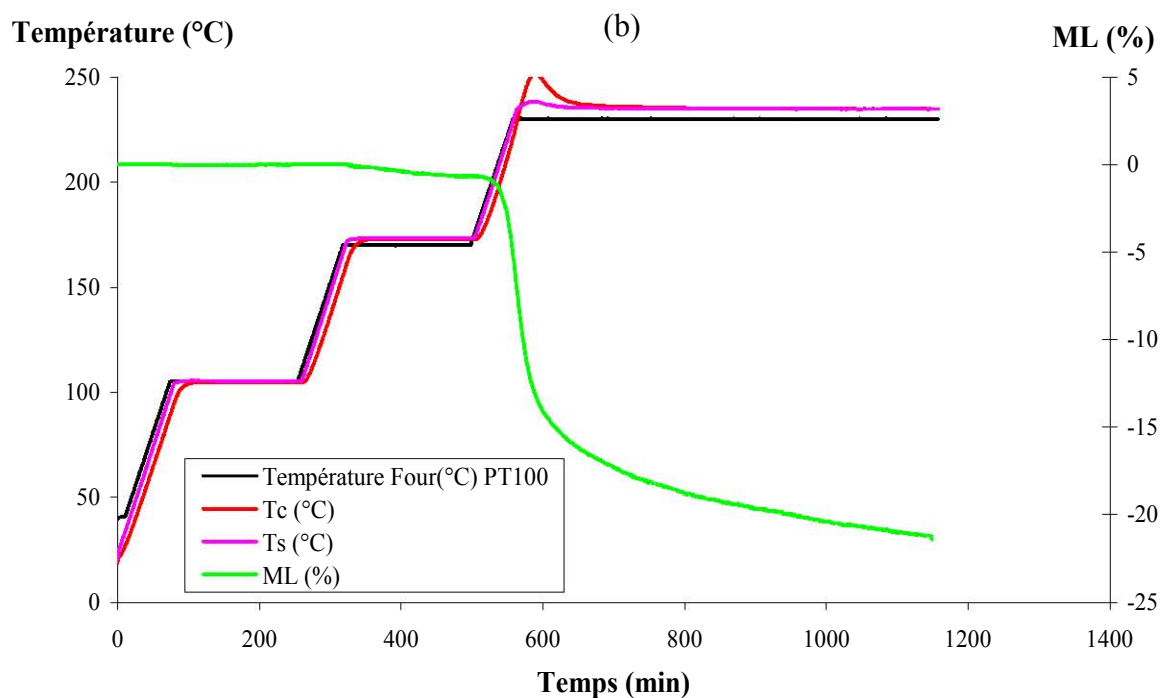
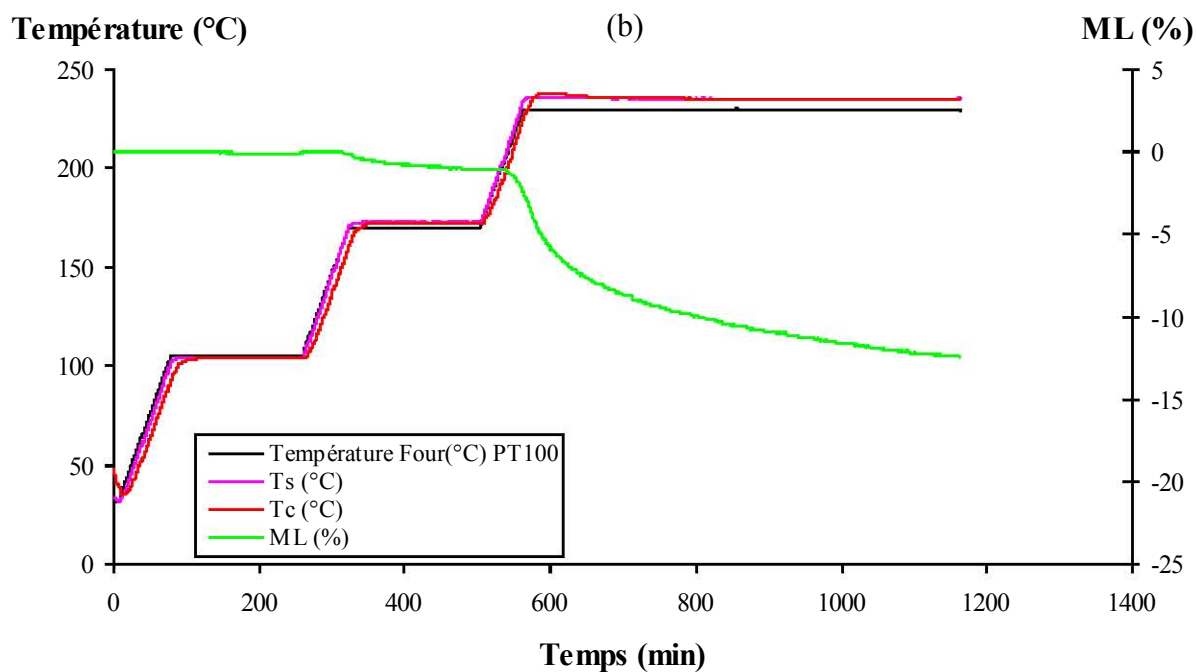
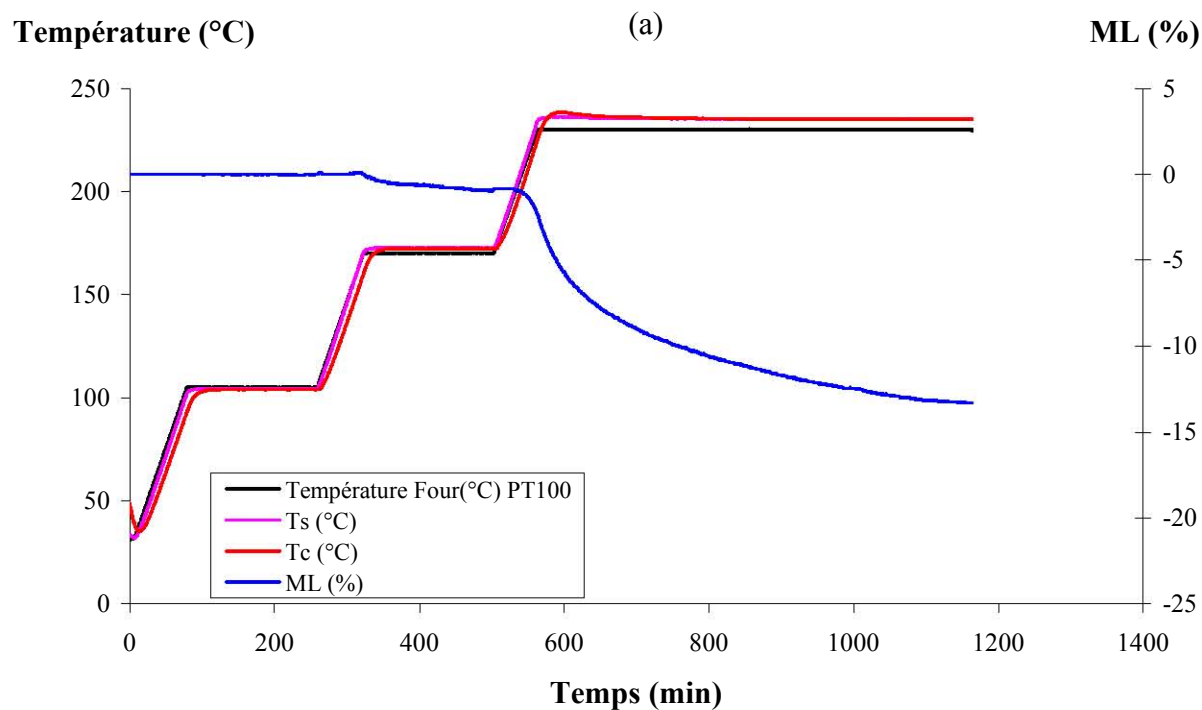


Figure 37. Courbes d'acquisition de la température et de la perte de masse en dynamique lors du traitement thermique du frêne à 230°C et 1°C.min⁻¹

(a) Frêne 1 traité à 230°C, 1°C.min⁻¹

(b) Frêne 2 traité à 230°C, 1°C.min⁻¹

(c) Superposition des 2 traitements



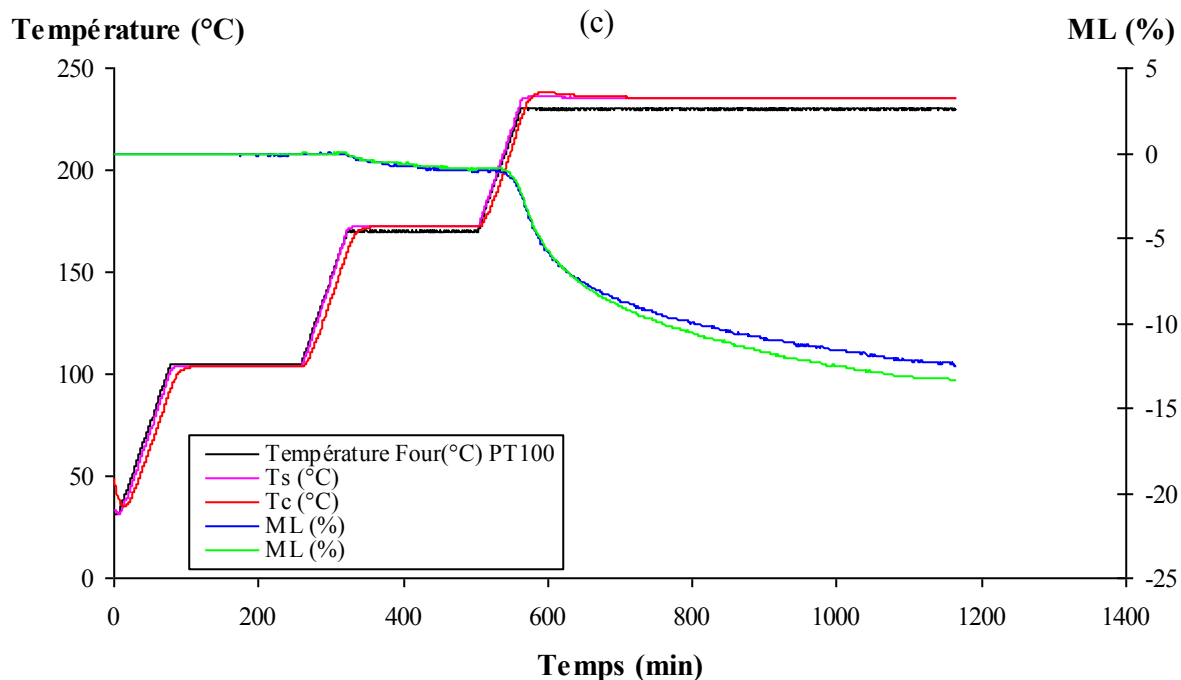
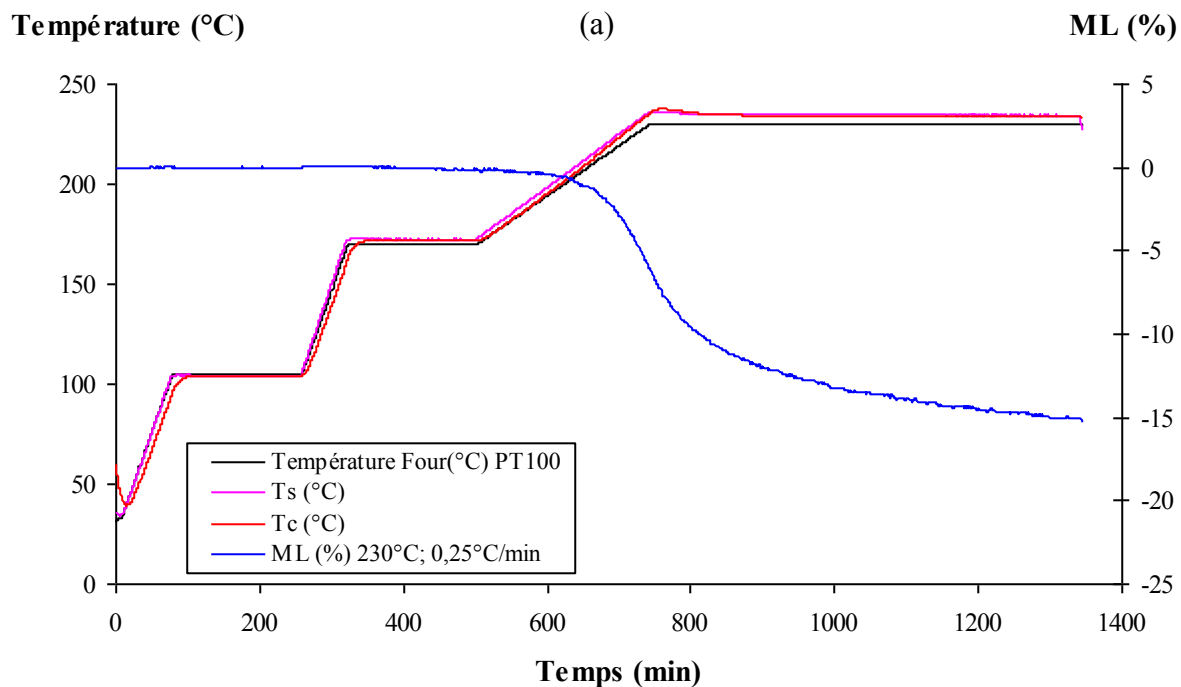


Figure 38. Courbes d'acquisition de la température et de la perte de masse en dynamique lors du traitement thermique du pin à 230°C et 1°C.min⁻¹

- (a) Pin 1 traité à 230°C, 1°C.min⁻¹
 (b) Pin 2 traité à 230°C, 1°C.min⁻¹
 (c) Superposition des 2 traitements



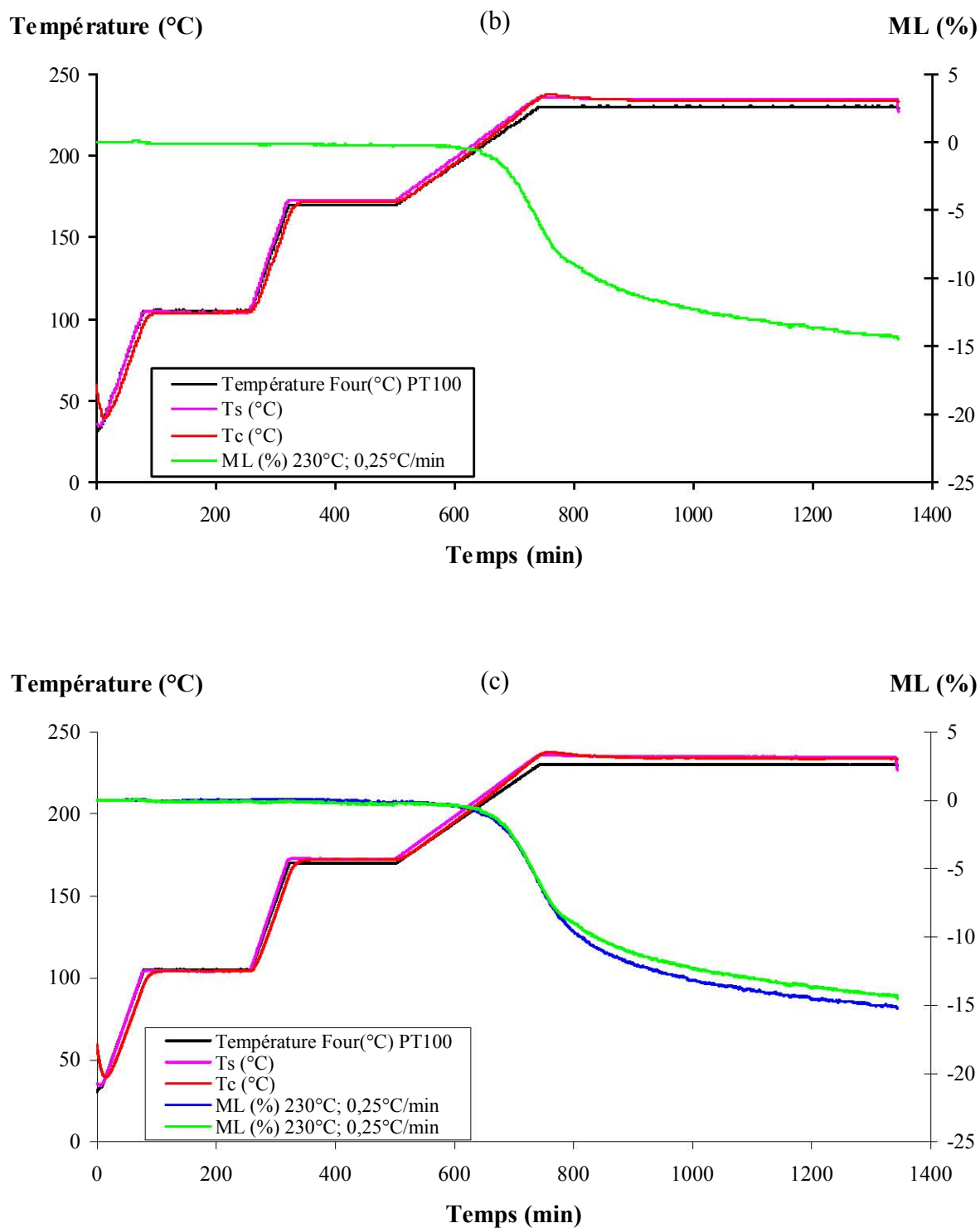


Figure 39. Courbes d'acquisition de la température et de la perte de masse en dynamique lors du traitement thermique du peuplier à 230°C et 0,25°C.min⁻¹

(a) Peuplier 1 traité à 230°C, 0,25°C.min⁻¹

(b) Peuplier 2 traité à 230°C, 0,25°C.min⁻¹

(c) Superposition des 2 traitements

Dans tous les cas, l'enregistrement du signal de la température est le même que se soit pour la température de consigne ou la température à la surface et au cœur du bois. L'acquisition du signal de masse présente une différence de 4% dans le cas du frêne, 6% dans le cas du pin et 5% dans le cas du peuplier au temps final de l'expérience.

Cet écart de masse relativement faible, pour des expériences similaires faites sur des planches différentes issues du même lot de bois, nous indique que le dispositif offre une bonne reproductibilité de la mesure.

Nous rappelons ici que nos mesures sont faites dans des conditions proches des conditions industrielles. Ainsi la dimension des planches (400g) peut induire une légère hétérogénéité qualitative des essences bois (présence légère d'aubier, de défaut mineur, etc.). Cette hétérogénéité bien maîtrisée associée à la précision du dispositif expérimental incluant l'enregistrement ne génère pas plus de 6% d'écart entre les mesures au temps final de l'expérience. Nous considérons ici que cet écart est admissible pour valider la reproductibilité du dispositif.

Chapitre III. Cinétique de perte de masse durant le traitement thermique en fonction de l'essence et des conditions de traitement

Pour des valeurs élevées de température et de temps de traitement, la résistance fongique d'essences peu durables devient totale, la coloration change du clair au foncée et la résistance mécanique est fortement altérée. Des études ont montré la relation directe qui existe entre la perte de masse générée par la thermodégradation et les propriétés conférées (Hakkou et al. 2006, Welzbacher et al. 2007a), cette relation est également liée à la valeur de la température de traitement. Plusieurs auteurs ont étudié la perte de masse due au traitement thermique et ont conclu qu'elle dépend de l'espèce de bois, de l'atmosphère de traitement, de la température, de la vitesse de montée en température et du temps de traitement (Kim et al. 1998, Zaman et al. 2000, Alén et al. 2002, Esteves et al. 2007b).

Comme nous allons le voir dans les chapitres suivants, la perte de masse est pour nous le moyen le plus efficace de contrôler la durabilité conférée. Nous ferons la démonstration qu'il existe une perte de masse minimale à atteindre pour rendre un bois non durable résistant à certaines attaques fongiques. Le suivi et la prédiction de la perte de masse durant le traitement thermique est donc pour nous une nécessité si on veut pouvoir contrôler la durabilité conférée au nouveau matériau.

L'objectif de cette étude est de présenter les résultats de suivi de la perte de masse en dynamique de planches d'épaisseur et de largeur proches de celles de planches traitées dans l'industrie. L'étude portera aussi sur l'influence de l'essence bois, de la température de traitement et de la vitesse de montée en température sur les cinétiques de perte de masse. Nous montrerons l'influence de ces paramètres sur les temps de traitement industriels prévisibles. Nous tenterons également d'expliquer les relations entre ces paramètres et les différentes cinétiques observées par l'analyse des propriétés thermiques des essences bois. Enfin, les données expérimentales de ce chapitre seront, en dehors de ces travaux de thèse, modélisés à l'aide de code de calcul couplant les transferts thermiques et de masse. Ce dernier travail est en cours et les premiers résultats vont être publiés.

III.1. Influence de la nature des essences bois sur la thermodégradation

III.1.1. Traitement thermique de cinq essences européennes

Nous avons étudié le traitement de cinq essences européennes, deux résineux : pin et sapin et trois feuillus : peuplier, hêtre et frêne. Dans ces cinq essences, nous avons choisi des planches de masse volumiques voisines pour garantir la meilleure homogénéité qualitative possible.

Nous présentons tout d'abord l'acquisition de la perte de masse en dynamique pour chaque essence avec deux répétitions au minimum, et la moyenne des résultats des traitements (figure 40, 41, 42, 43 et 44).

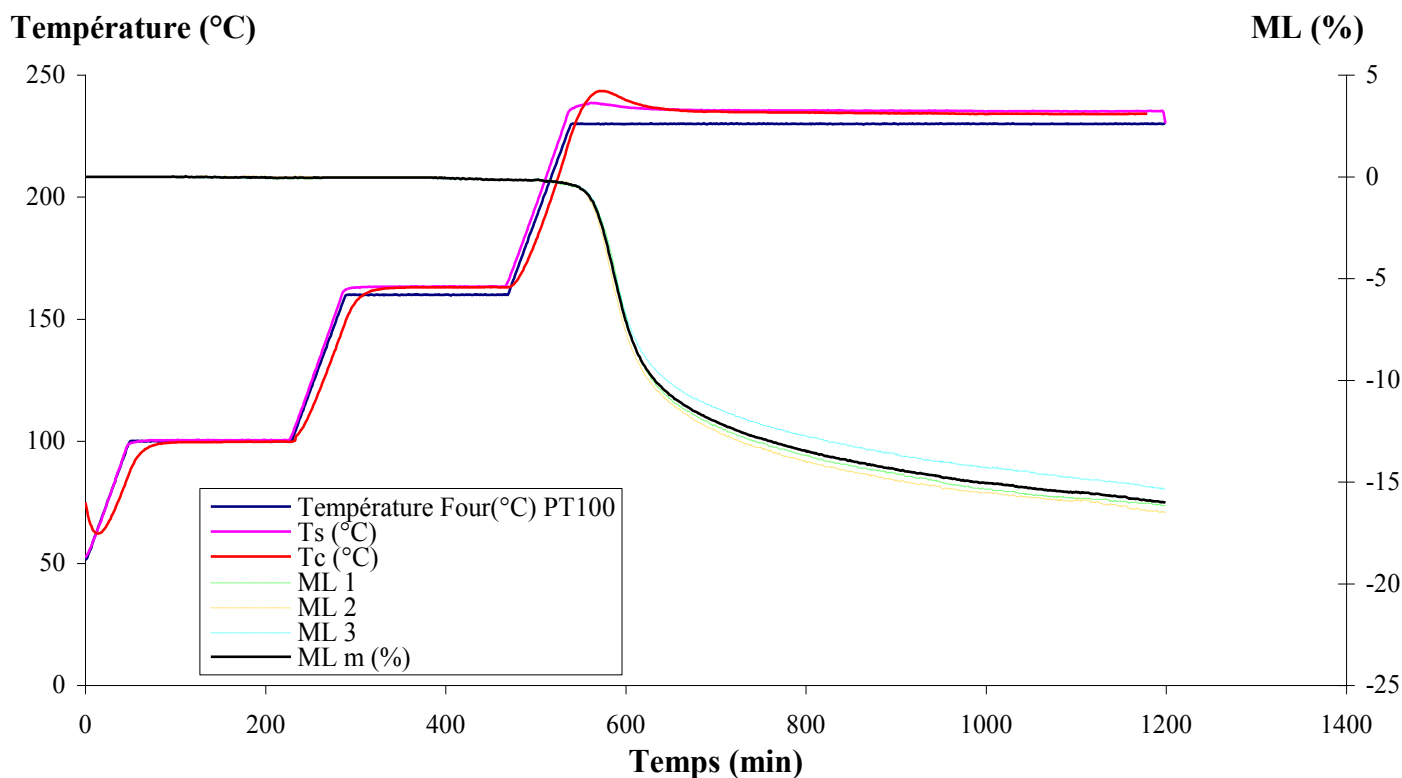


Figure 40. Thermodégradation du peuplier traité à 230°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 3 répétitions et la moyenne des 3

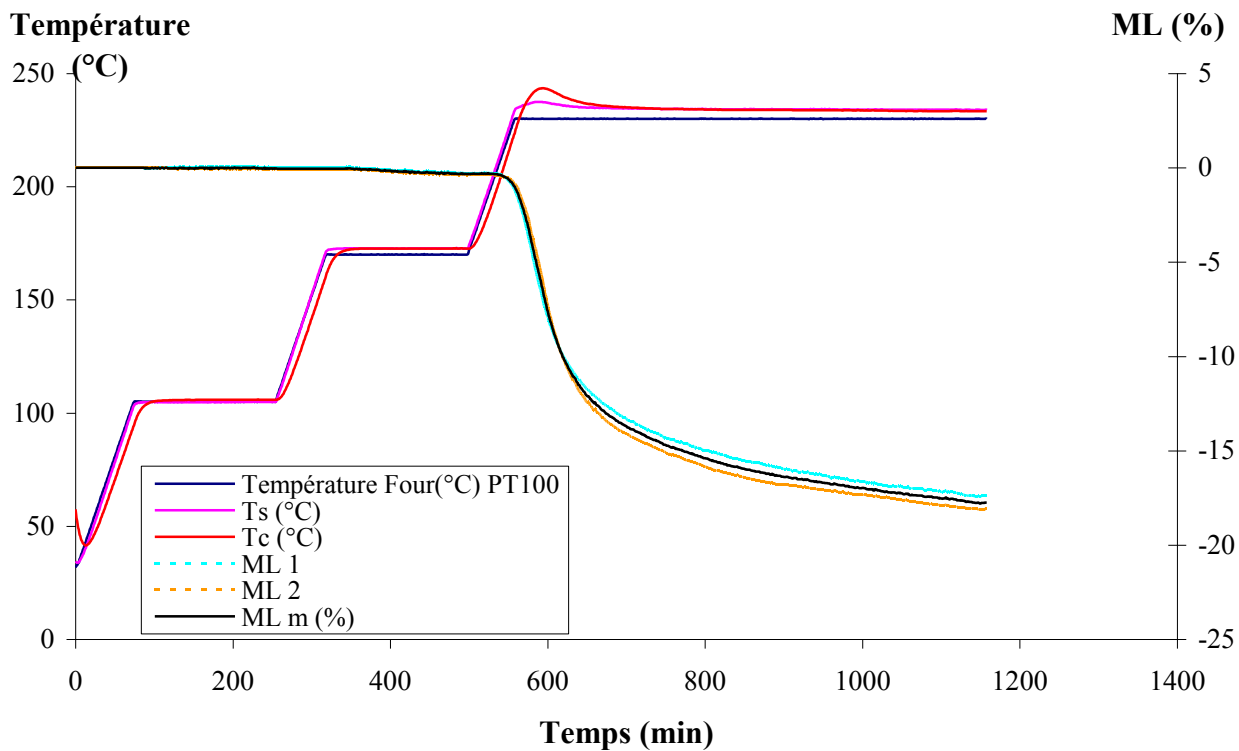


Figure 41. Thermodégradation du hêtre traité à 230°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

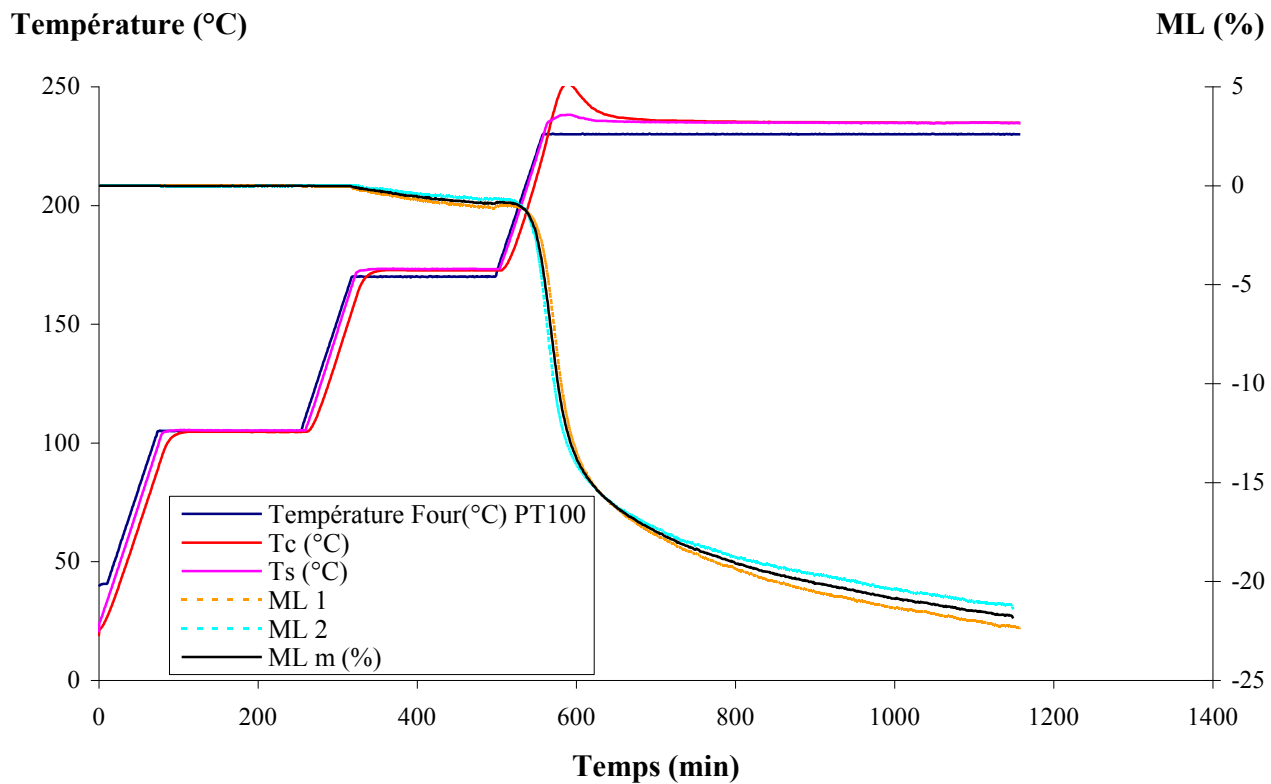


Figure 42. Thermodégradation du frêne traité à 230°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

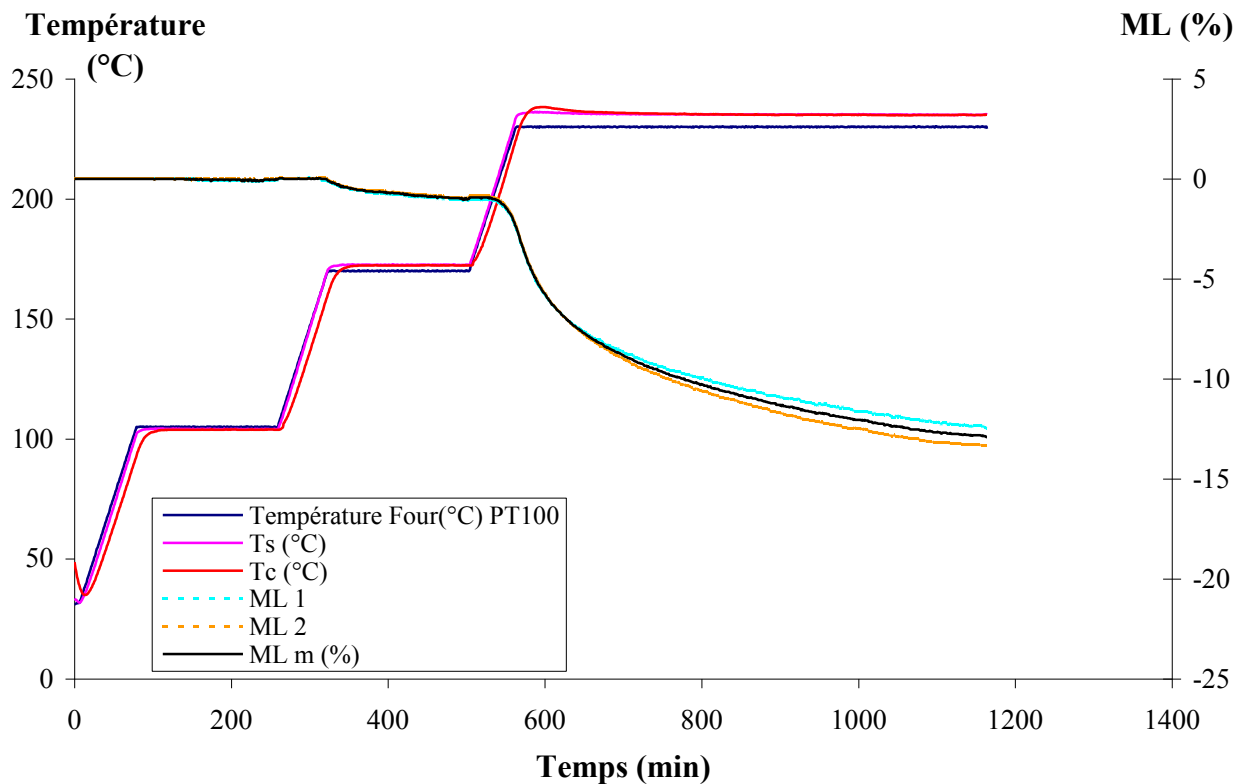


Figure 43. Thermodégradation du pin traité à 230°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

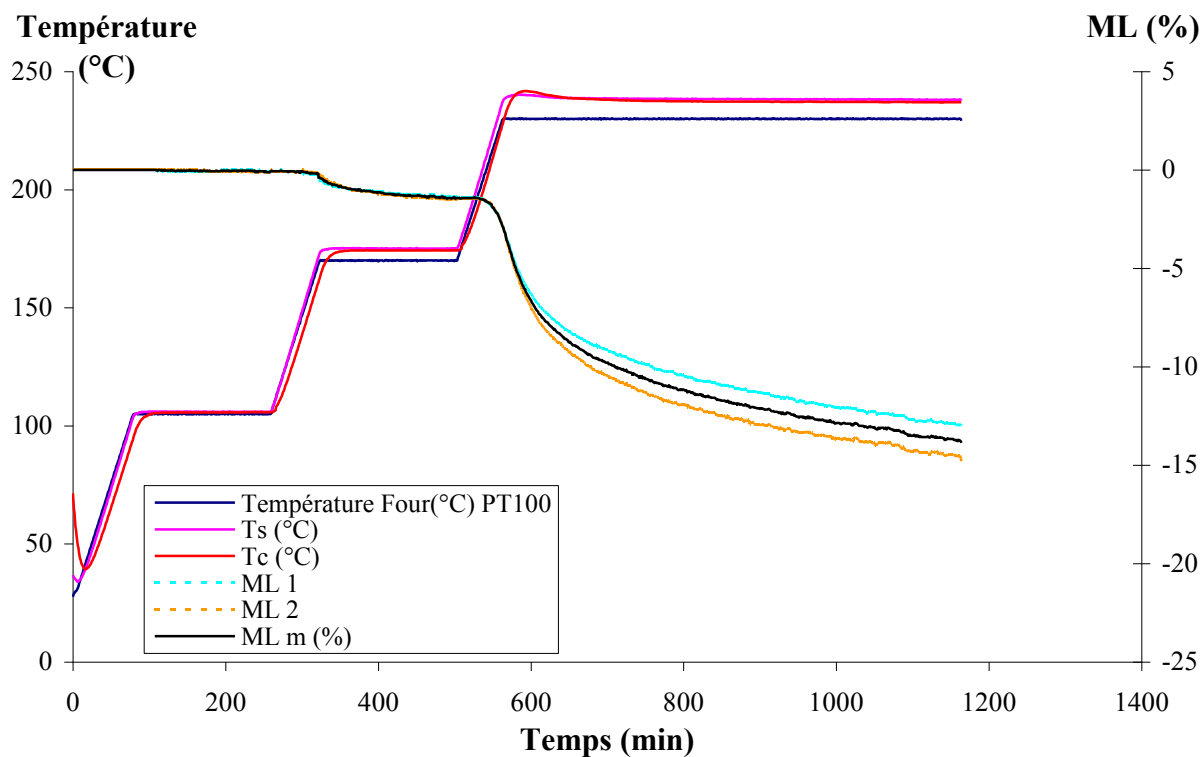


Figure 44. Thermodégradation du sapin traité à 230°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

A ce stade, nous nous sommes posé la question de justifier le fait de moyenner les résultats obtenus sur au moins deux expériences.

Pour chaque essence, nous allons raisonner sur la valeur de la perte de masse au temps final et pouvoir comparer ainsi les différentes courbes. Le tableau 7 montre les écarts au temps final entre les dernières valeurs de perte de masse due au traitement thermique des différentes essences.

Tableau 7. Ecart entre valeur de perte de masse (ML) maximale et minimale au temps final pour les différentes essences

Essence	Valeur minimale de ML (%)	Valeur maximale de ML (%)	Valeur moyenne (%)	Ecart (%)
Peuplier	-16,53	-15,33	-15,93	0,60
Hêtre	-18,09	-17,40	-17,75	0,35
Frêne	-22,34	-21,42	-21,88	0,46
Pin	-13,32	-12,48	-12,90	0,42
Sapin	-14,80	-12,91	-13,85	0,95

Comme l'écart moyen entre la courbe moyenne et les courbes des essais n'est pas trop grand <1%, nous pouvons considérer que la moyenne des courbes pour chaque essence est bien représentative des courbes des essais.

En utilisant les courbes moyennées, nous avons regroupé sur une même figure les thermogrammes pour les cinq essences, avec la masse volumique correspondante pour chaque essence (figure 45).

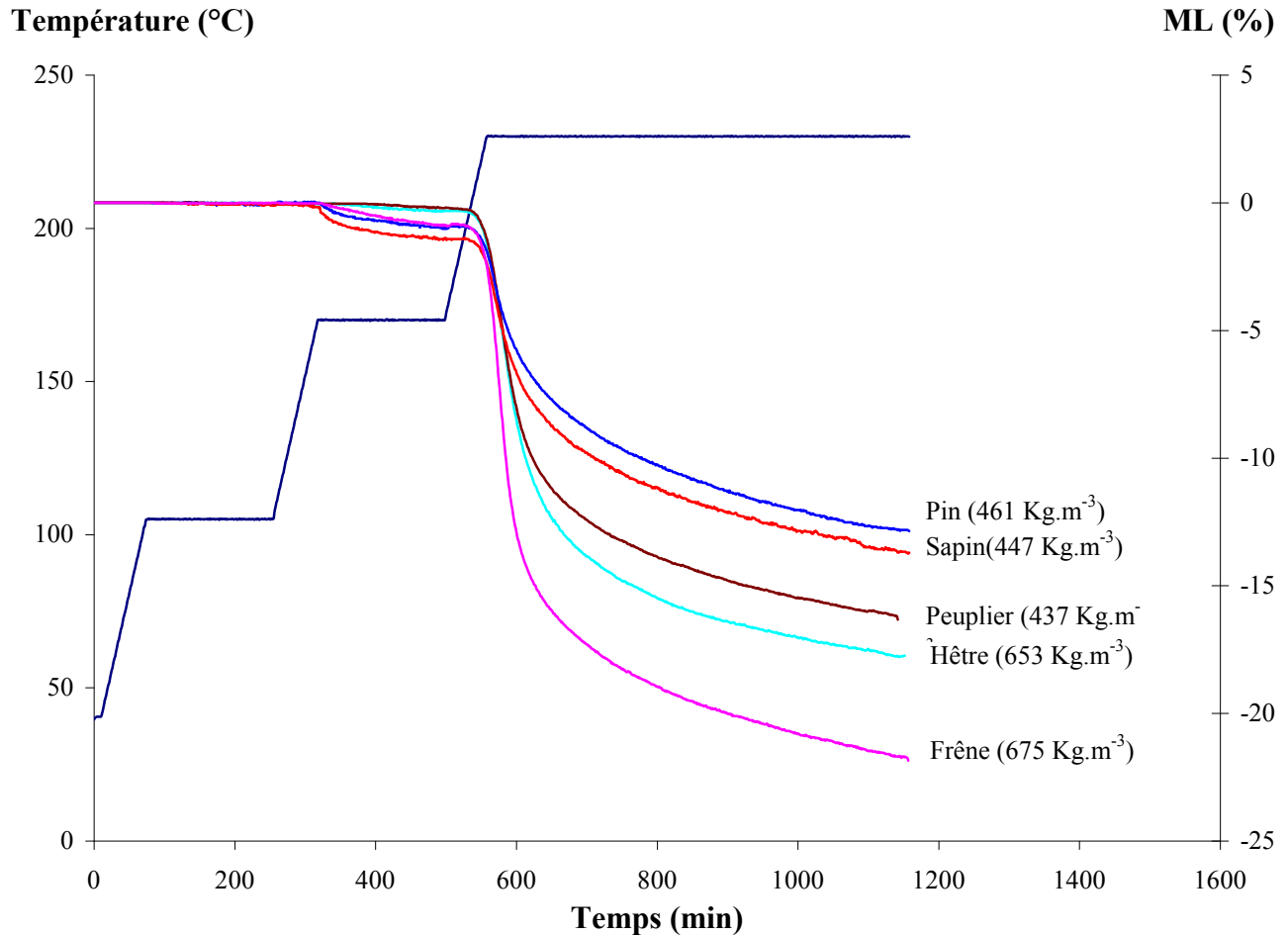


Figure 45. Evolution de la perte de masse pour différentes essences de bois traitées à 230°C

Les variations en masse présentées sur la figure 45 se décomposent en trois phases.

Durant la phase de séchage (105°C), la masse de l'échantillon bois ne varie pas car l'échantillon a été préalablement séché en étuve.

Durant la phase de stabilisation thermique (170°C) nous observons de légères baisses de la masse toujours inférieures à 1,2% qui peut être due à la vaporisation de l'eau de constitution et/ou à la dégradation ou la volatilisation des extraits naturels présents dans le bois. Ces variations de masse sont observées chez toutes les essences et plus particulièrement dans le cas du pin, du sapin et du frêne. Durant cette phase, bien que le processus de thermodégradation ne soit pas enclenché, tout ou partie des extractibles naturels disparaissent. La différence du comportement de ces essences à 170°C ne peut pas être expliquée par la quantité d'extraits mesurée pour chaque essence (tableau 8). En effet, nous n'observons pas de corrélation directe entre les masses perdues et le taux d'extraits mesuré. Ces pertes de masses peuvent s'expliquer par la nature des

extraits. Poncsak et al. 2009 ont en effet indiqué que les graisses et les cires non polaires s'évaporent du bois des résineux traité thermiquement à partir de 120 à 180°C. C'est probablement ce phénomène que nous observons sur le pin et le sapin.

Table 8. Taux d'extraits totaux obtenu après extraction des 5 essences au mélange toluène/éthanol puis à l'éthanol seul

Essence	Hêtre	Peuplier	Frêne	Pin	Sapin
Taux total d'extraits (%)	2,3	3,4	5,3	3,9	2,5

Pour une température égale à 230°C, nous observons le phénomène de thermodégradation pour les cinq essences étudiées. Le profil des cinq courbes est similaire : une forte perte de masse dans la première partie suivie d'une décroissance tendant vers l'infini et non vers une valeur asymptotique.

Pour vérifier cette dernière tendance, une expérience a été réalisée pour un temps très long : 167h sur du peuplier. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 46. Ils renforcent notre hypothèse : pour un temps très long, il n'y a pas stabilisation de la perte de masse confirmant ainsi que pour un temps infini, la valeur finale tend vers l'infini. L'existence d'une valeur asymptotique ne peut donc pas être retenue. Ce fait est particulièrement important pour la mise en place de modèle de thermodégradation.

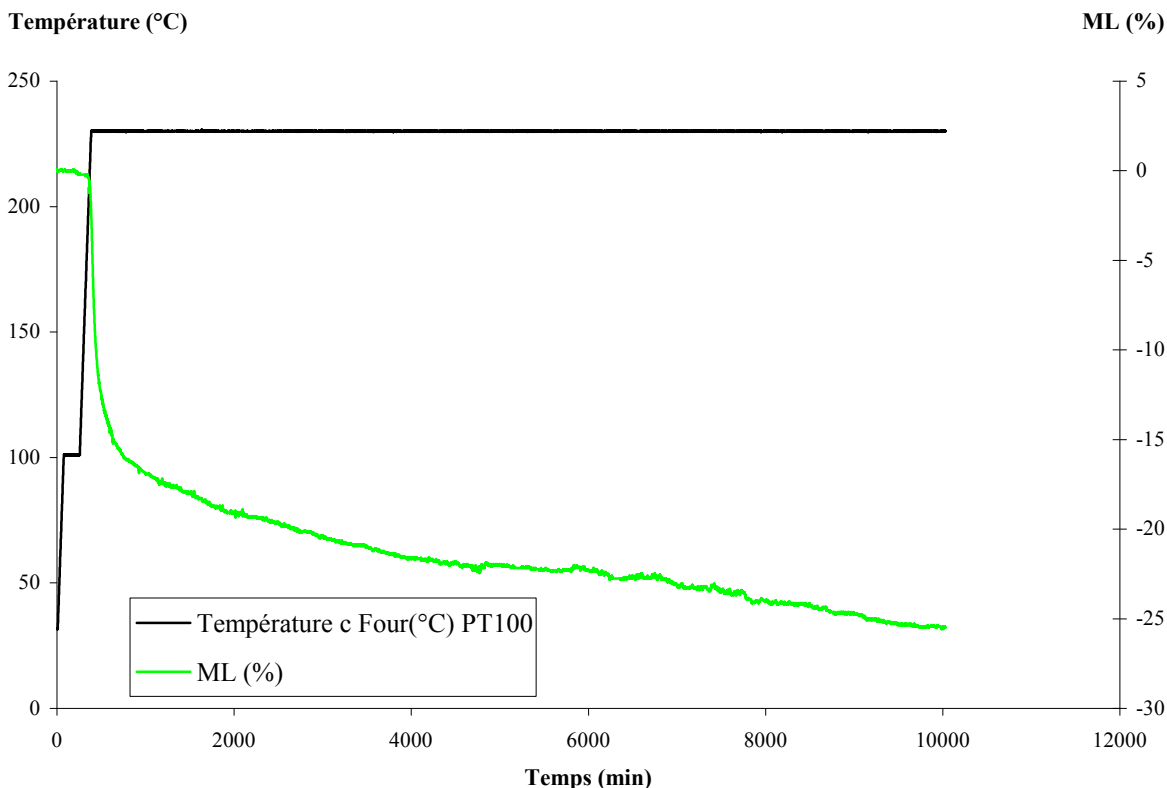


Figure 46. Evolution de la perte de masse du peuplier traité à 230°C (1°C/min) pour 167 heures

Concernant la figure 45, on note une forte ségrégation entre les essences. En effet, on observe de forte différence de comportement des cinq essences. Les thermodégradations les plus fortes sont observées pour le frêne suivi du hêtre et du peuplier qui sont les trois essences feuillues. Les plus faibles thermodégradations sont observées pour le sapin et le pin qui sont les essences résineuses. On constate donc une ségrégation entre feuillus et résineux. Sur la figure 45 sont également présentées les masses volumiques initiales des cinq essences. Il semblerait que la cinétique de thermodégradation soit fortement liée à la valeur de la masse volumique.

Une masse volumique élevée générant la thermodégradation la plus forte. Inversement une masse volumique faible génère une thermodégradation faible. Ainsi la cinétique de thermodégradation semble être fortement liée à la nature de l'essence, résineuse ou feuillue et à la valeur de la masse volumique de l'essence.

Pour étayer ces dernières observations, il est particulièrement intéressant d'observer les comportements différents du sapin et du peuplier. Ce sont des essences à masse volumique presque identiques qui par la nature de leurs essences résineuse ou feuillue génèrent des comportements différents. Le résineux se dégradant moins vite que le feuillue. Cette dernière

observation confirme donc le fait que la cinétique de thermodégradation est à la fois contrôlée par la nature (résineux ou feuillu) de l'essence et par la valeur de la masse volumique.

D'autre part une forte corrélation a également été observée entre le comportement thermique à cœur du bois et la cinétique de thermodégradation. Sur la figure 47 sont présentées les températures à cœur du bois, phénomène mieux observé sur l'agrandissement de la figure 48. Les cinétiques de thermodégradation fortes sont couplées à des pics exothermiques importants. De même, les faibles cinétiques de thermodégradation sont couplées à des pics exothermiques faibles. La cinétique de thermodégradation est donc fortement liée à une réaction exothermique générée dans le bois traité thermiquement.

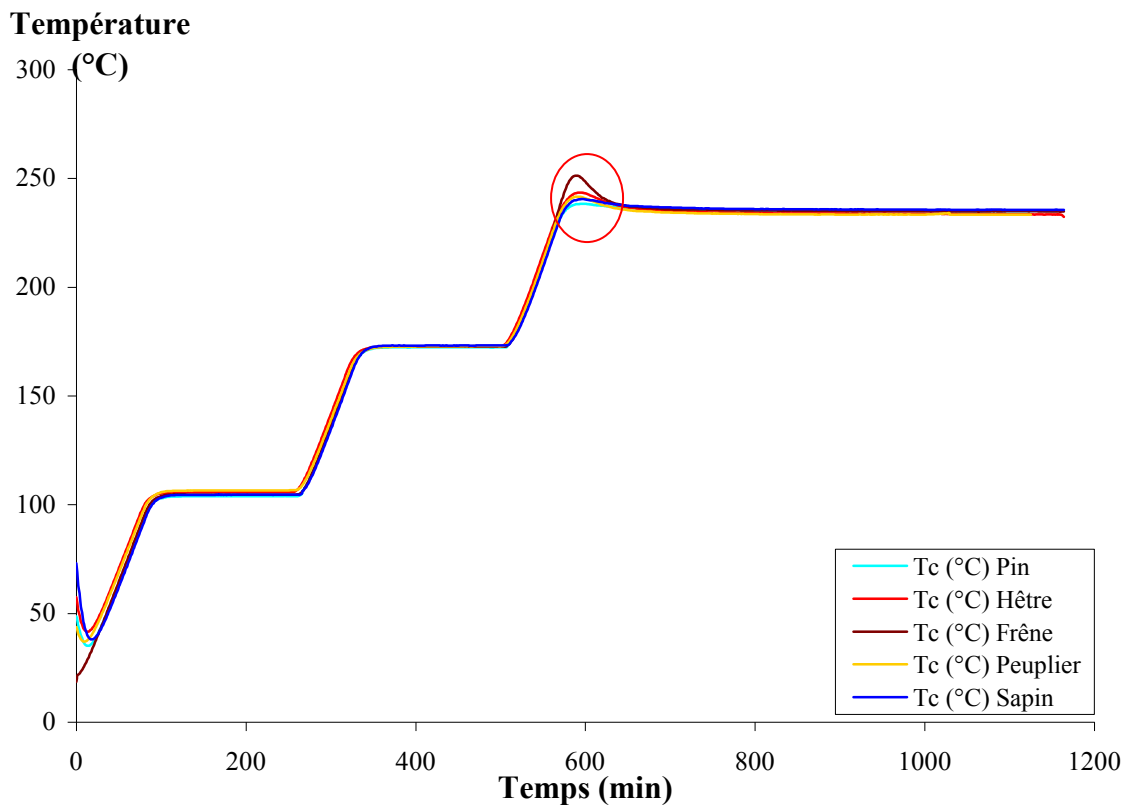


Figure 47. Comparaison entre les courbes de températures au cœur du bois pour les différentes essences

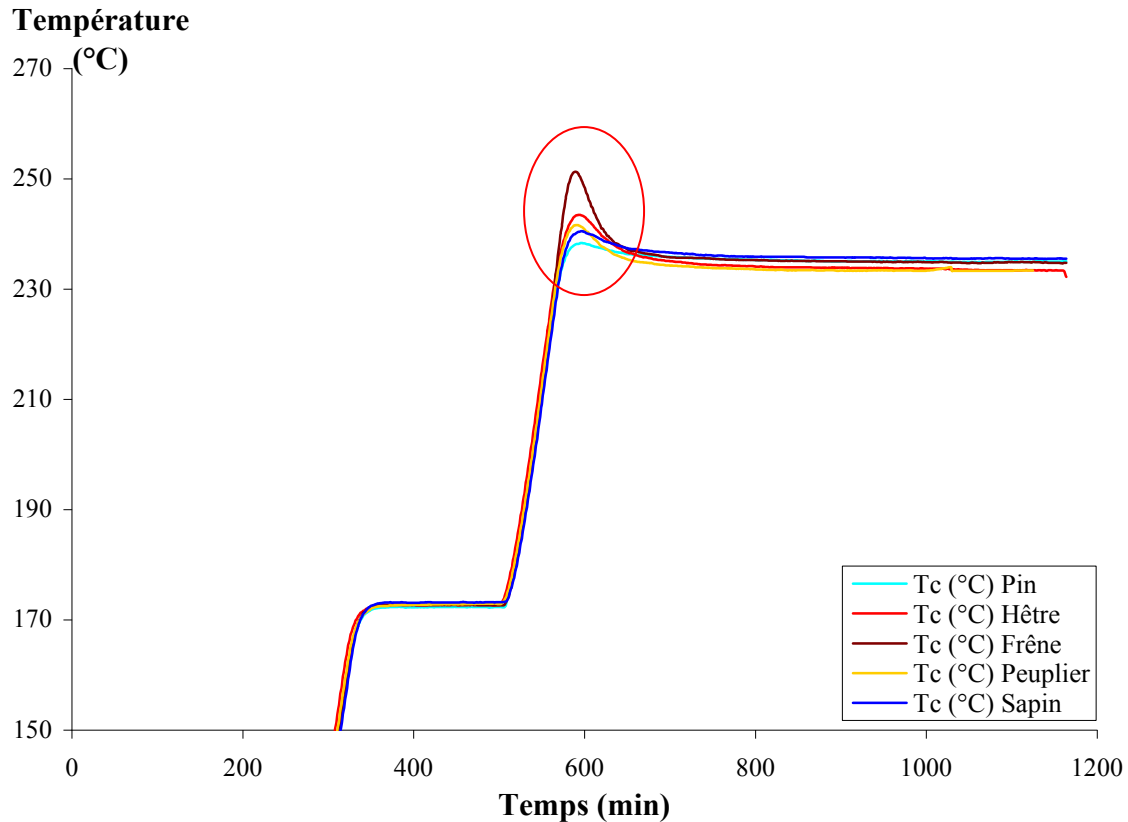


Figure 48. Agrandissement des courbes des températures au cœur du bois pour les cinq essences

Ces observations de cinétiques de thermodégradation ont déjà été observées par Esteves et al. (2007b) qui ont signalé une plus grande perte de masse pour les feuillus (*Eucalyptus globulus*) que pour les résineux (*Pinus pinaster*) dans les mêmes conditions de traitement.

III.1.2. Influence de la disparité des cinétiques de dégradation sur les temps de traitement thermique

Nous venons de voir que les cinétiques de dégradation sont très variables en fonction des essences et notamment du type de l'essence feuillue ou résineuse. Cette observation va avoir une incidence très forte sur le temps de cuisson d'une planche suivant sa nature. Un résineux sera beaucoup plus long à traiter qu'un feuillu.

Dans le tableau 9 sont représentées les valeurs de temps de cuisson pour une même perte de masse. La valeur de cette perte de masse générée par la thermodégradation a été choisie égale à 12%. Dans le chapitre V, nous verrons que cette valeur correspond à une durabilité aux attaques fongiques de très bonne qualité.

Table 9. Temps de traitement des différentes essences à 230°C pour obtenir 12% de perte de masse

Essence	Frêne	Hêtre	Peuplier	Sapin	Pin
Perte de masse (%)	12				
Temps de traitement*	3h 55mn	4h 40mn	5h 20mn	8h 40mn	10h 30mn

*durée totale du traitement sans phase de séchage ni phase de stabilisation thermique à 170°C

Ces temps de cuisson varient de 3h 55mn pour le frêne à 10h 30mn pour le pin. Dans une logique de production industrielle et de réduction des coûts de production, le choix de l'essence sera un paramètre prépondérant, surtout si l'on considère que ces deux essences ont les mêmes propriétés conférées en terme de durabilité à perte de masse volumique. En effet, les coûts d'exploitation et d'amortissement des fours seront très dépendants des débits de bois traités et donc des temps de cuisson. D'après nos observations, il semble être judicieux de privilégier le traitement des feuillus au détriment des résineux.

III.1.3. Explication de la différence de thermodégradation entre les différentes essences

Il serait intéressant de tenter de comprendre la raison des différences de cinétiques de thermodégradation entre les différentes essences traitées dans les mêmes conditions.

III.1.3.1. Effet de la masse volumique sur la cinétique de thermodégradation

Une première tentative d'explication peut être développée autour de la masse volumique des différentes essences. Le tableau 10 montre la variation de la perte de masse due au traitement thermique à 230°C en fonction de la masse volumique initiale des différentes essences étudiées.

Tableau 10. Relation entre la masse volumique et la perte de masse thermique

Essence	Masse volumique initiale (ρ_i)(Kg. m ⁻³)	Masse volumique finale (ρ_f)(Kg. m ⁻³)	Perte de masse (%)
Frêne	675	589	-21,9
Hêtre	653	591	-17,8
Peuplier	437	394	-16,3
Pin	461	439	-12,9
Sapin	447	410	-13,5

D'après les valeurs portées dans le tableau 10, une très forte corrélation entre la masse volumique et la valeur finale de la perte de masse est observée. Plus la masse volumique est élevée, plus la perte de masse est importante.

Pour tester la dépendance de la masse volumique et de la cinétique de dégradation, nous avons réalisé une nouvelle expérience. Il s'agit de traiter une même essence de bois pour des planches de masse volumique différente. Nous verrons ainsi si de la masse volumique ou de l'essence de bois, laquelle de ces deux variables influe le plus la cinétique de thermodégradation. Cette expérience a été réalisée sur deux planches de hêtre de masses volumiques respectivement égales à 647 et 655 Kg.m^{-3} (figure 49). La même expérience a été réalisée sur deux planches de peuplier de masses volumiques de 362 et 445 Kg.m^{-3} (figure 50).

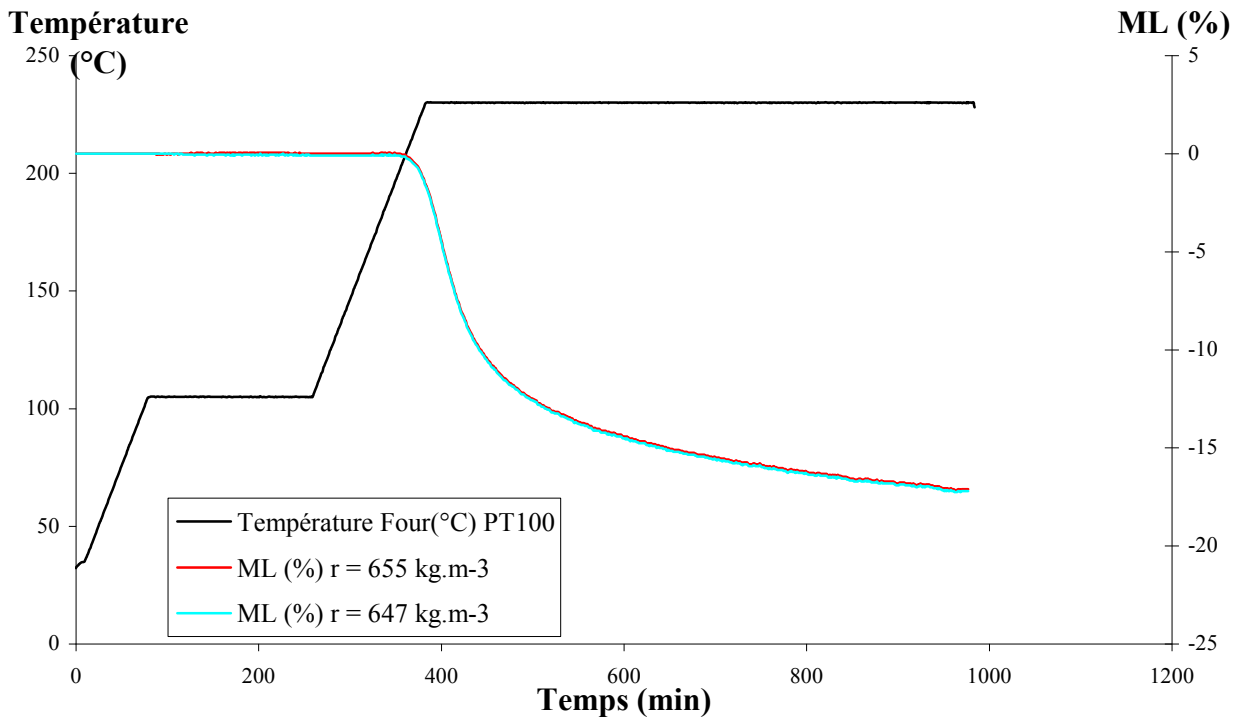


Figure 49. Comparaison entre la cinétique de perte de masse du hêtre traité à 230°C, avec 2 masses volumiques différentes.

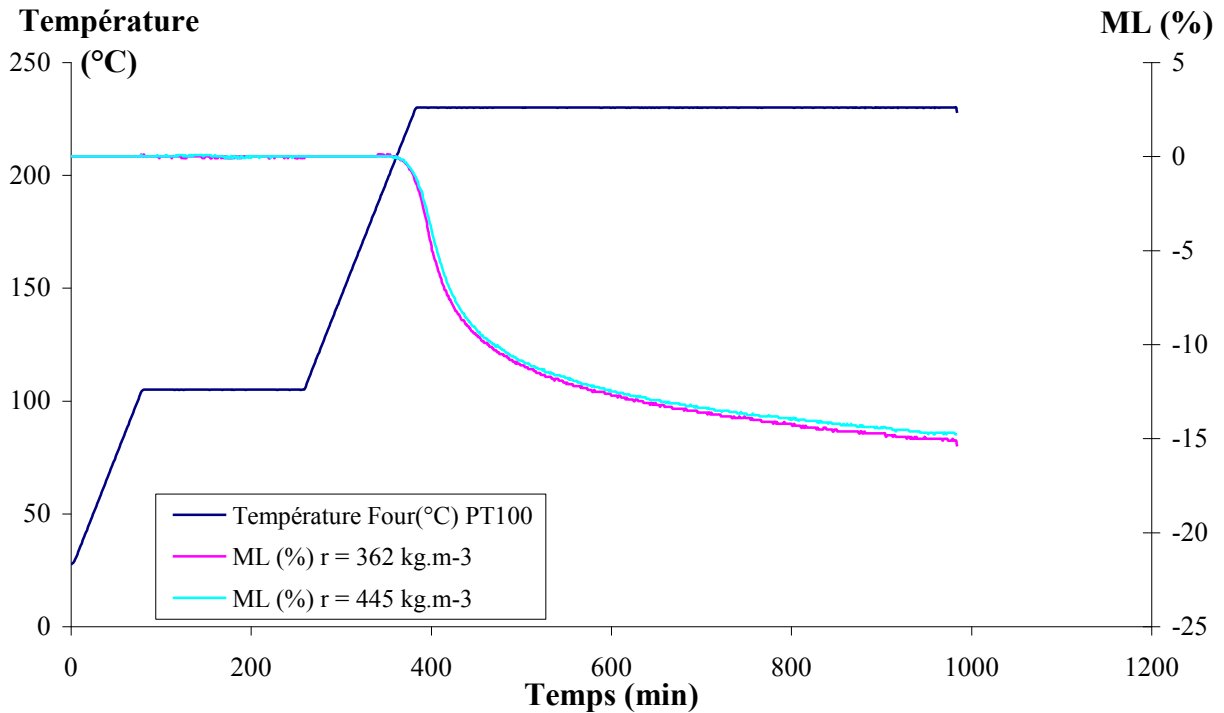


Figure 50. Comparaison entre la cinétique de perte de masse du peuplier traité à 230°C, avec 2 masses volumiques différentes.

Sur les figures 49 et 50, les cinétiques sont quasiment semblables malgré des masses volumiques différentes. Il apparaît clairement que le paramètre de contrôle de la cinétique est avant tout la nature de l'essence bois plutôt que la seule masse volumique.

III.1.3.2. Effet des propriétés thermiques sur la cinétique de thermodégradation

Une deuxième tentative d'explication peut être développée autour de la variabilité des propriétés thermiques des essences. Il est possible d'envisager que la phase limitante du processus de thermodégradation soit la phase de transfert thermique. Pour étudier cette hypothèse nous avons choisi de comparer les conductivités thermiques et les diffusivités thermiques des 5 essences. Nous avons calculé la diffusivité thermique et la conductivité thermique à l'aide des équations données dans la littérature.

La diffusivité α ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) peut être calculée à partir de la relation 1 (Simpson et al. 2002):

$$\alpha = \lambda / \rho \cdot C_p \quad (1)$$

Où λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la conductivité thermique, ρ (kg.m^{-3}) est la masse volumique mesurée expérimentalement, et C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la chaleur spécifique.

Nous avons choisi de calculer la diffusivité initiale et finale du bois à l'état anhydre avant et après la thermodégradation à partir des masses volumiques anhydres initiales et finales pour une chaleur spécifique constante, donnée par la relation 2 (Koufopoulos et al. 1991):

$$C_p = 1112 + 4,85 (T - 273) \quad (2)$$

Où T ($^{\circ}\text{K}$) est la température de traitement thermique. Dans notre cas, sa valeur est fixe et égale à 230°C .

La conductivité thermique est donnée par l'équation 3 (Bryden et al. 2002) :

$$\lambda = (0,0002 \times \rho) + 0,0238 \quad (3)$$

La conductivité thermique est très sensible à la microstructure du matériau. Elle est fortement influencée par la composition minérale, le degré de cristallinité, les impuretés dans la structure cristalline, la taille moyenne du grain, l'orientation des fibres ou encore la porosité (Bénichou et al. (2005). Selon Mayes et Oksanen (2002), la conductivité thermique du bois traité thermiquement est réduite de 20-25% par rapport au bois non traité des résineux, ce qui peut être un avantage pour certaines utilisations du matériau.

Dans notre étude, il semblerait que les valeurs de la conductivité thermique pour les cinq essences changent après traitement dans une plage d'environ $0,01 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Le tableau 11 présente les valeurs des différentes propriétés thermiques des 5 essences.

Table 11. Paramètres thermiques de 5 essences européennes

Essences	Masse Volumique initiale (ρ_i) kg.m ⁻³	Masse Volumique finale (ρ_f) kg.m ⁻³	Conductivité initiale (λ_i) W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité finale (λ_f) W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Diffusivité initiale (α_i) m ² .s ⁻¹	Diffusivité finale (α_f) m ² .s ⁻¹	Perte de Diffusivité thermique (%)
Frêne	675	589	0,1588	0,1416	1,47E-07	1,08E-07	26,74
Hêtre	653	591	0,1544	0,142	1,48E-07	1,08E-07	27,15
Peuplier	437	394	0,1112	0,1026	1,59E-07	1,17E-07	26,63
Pin	461	439	0,116	0,1116	1,58E-07	1,14E-07	27,57
Sapin	447	410	0,1132	0,1058	1,59E-07	1,16E-07	26,94

On observe des différences minimales entre les diffusivités initiales et finales. Les diffusivités thermiques du bois sont faiblement modifiées durant le traitement et montrent une baisse d'environ 27% après traitement thermique de toutes les essences.

Le pin qui est l'essence présentant la cinétique la plus faible, a la diffusivité thermique parmi les plus élevées. Le Frêne ayant la cinétique la plus forte, présente la diffusivité parmi les plus faibles. L'hypothèse selon laquelle le transfert thermique est un facteur limitant dans la thermodégradation des cinq essences bois ne peut donc pas être retenue.

Pour conclure sur ce paragraphe concernant l'influence de l'essence bois sur la cinétique, nous pouvons retenir que seule une explication chimique peut être conservée. En effet, les explications physiques : valeur de la masse volumique ou de la diffusivité thermique ne sont pas satisfaisantes.

Il est donc possible de conclure que les différentes cinétiques observées pour les cinq essences sont probablement engendrées par les compositions chimiques initiales qui génèrent des chemins réactionnels de thermodégradation à cinétiques différentes. La forte perte de masse observée chez les feuillus par rapport aux résineux, pour des conditions de traitement thermique identiques peut être expliquée par la nature des hémicelluloses qui sont connues pour leurs sensibilités thermiques ; et plus particulièrement à la teneur des glucoxyldes thermosensibles qui est proportionnellement plus importante chez les feuillus. D'autre part, la lignine présente en plus grande quantité chez les résineux peut également jouer un rôle du fait de sa moindre susceptibilité aux réactions de thermodégradation.

III.2. Influence de la température de traitement sur la thermodégradation

Un des paramètres clé du traitement thermique est le niveau de température du plateau de thermodégradation. Dans le cas d'une réaction chimique de dégradation activée par la chaleur, il est indispensable de connaître l'influence de la température sur la cinétique de dégradation. Pour cela nous avons développé l'étude suivante basée sur l'enregistrement de thermogramme pour une même essence de bois et pour différents niveaux de température.

III.2.1. Traitement thermique du peuplier à différentes températures

Nous présentons l'effet de la température de traitement pour des températures de 200-210-220-230-240°C sur la thermodégradation d'une même essence bois : le peuplier. La vitesse de montée en température est maintenue constante et égale à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Nous avons choisi de travailler sur le peuplier car c'est une essence bois qui est fortement valorisée par le traitement thermique (forte amélioration de la résistance fongique et forte valeur ajoutée).

Nous présentons d'abord l'acquisition de la perte de masse en dynamique du peuplier pour chaque température de traitement avec deux répétitions au minimum, et la moyenne des essais (figure 51, 52, 53, 54 et 55).

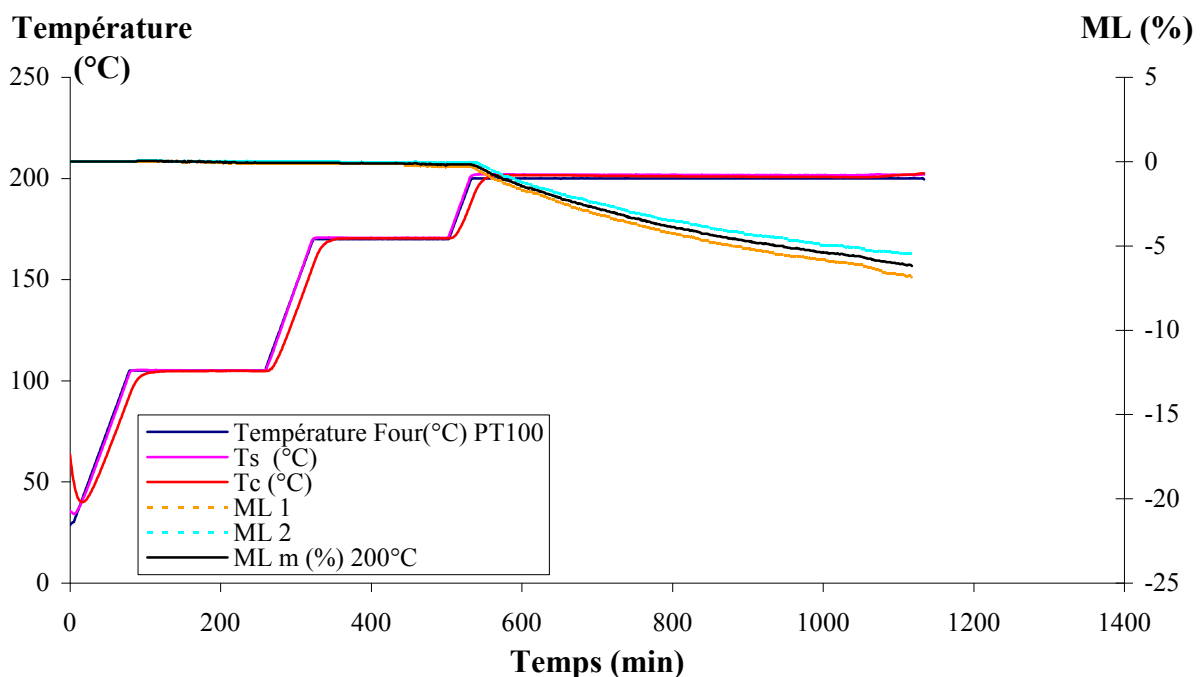


Figure 51. Thermodégradation du peuplier traité à 200°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

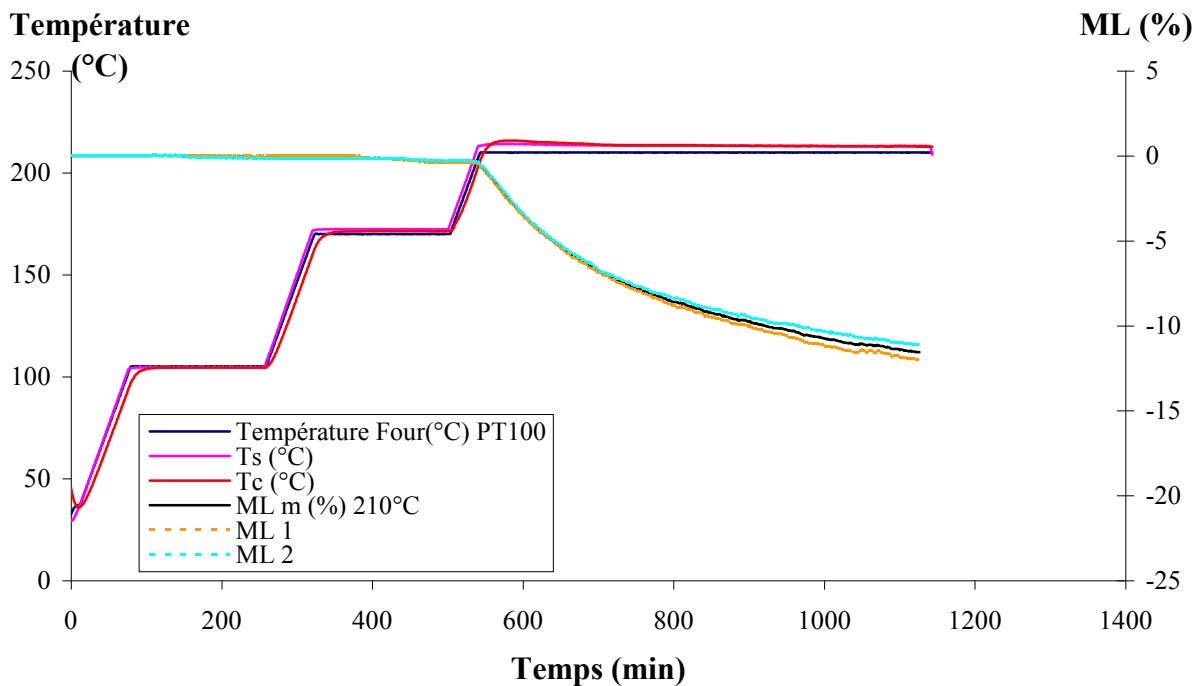


Figure 52. Thermodégradation du peuplier traité à 210°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

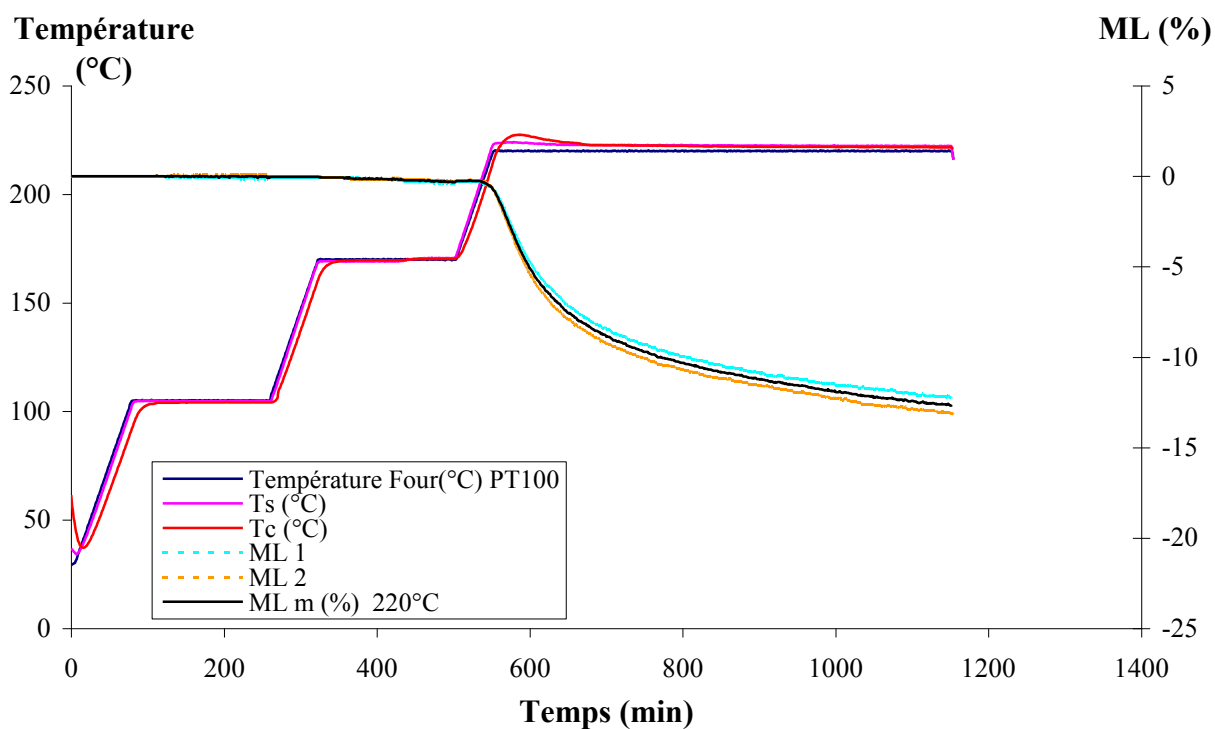


Figure 53. Thermodégradation du peuplier traité à 220°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

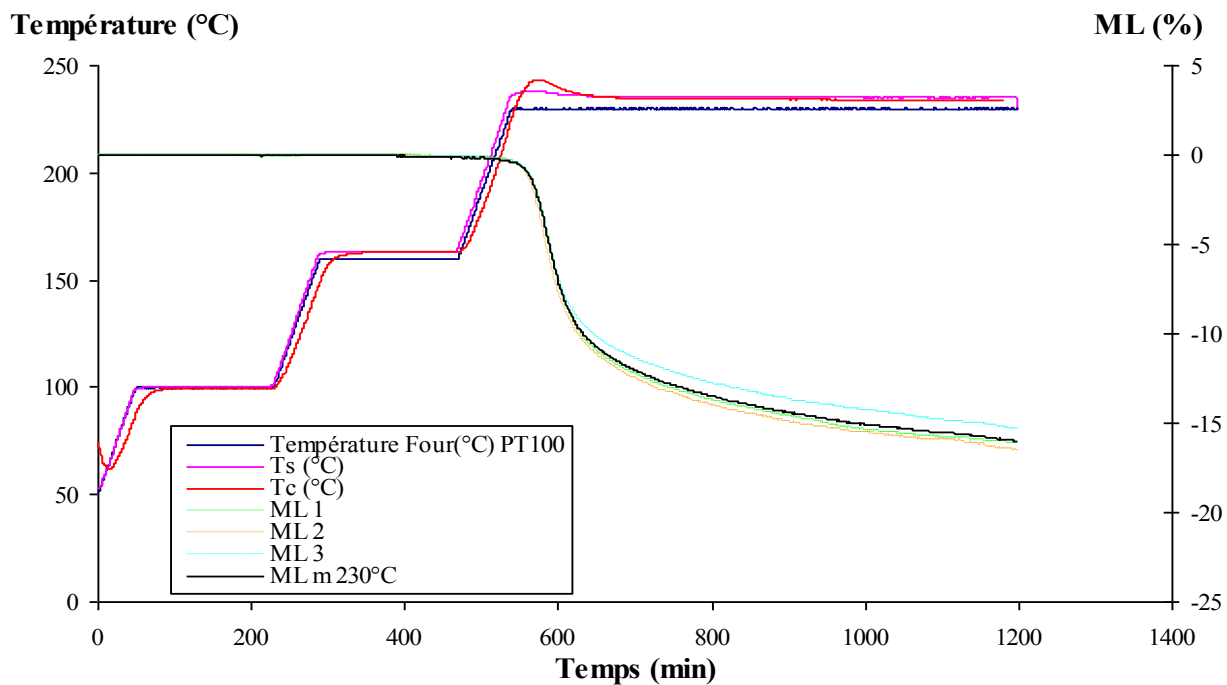


Figure 54. Thermodégradation du peuplier traité à 230°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 3 répétitions et la moyenne des 3

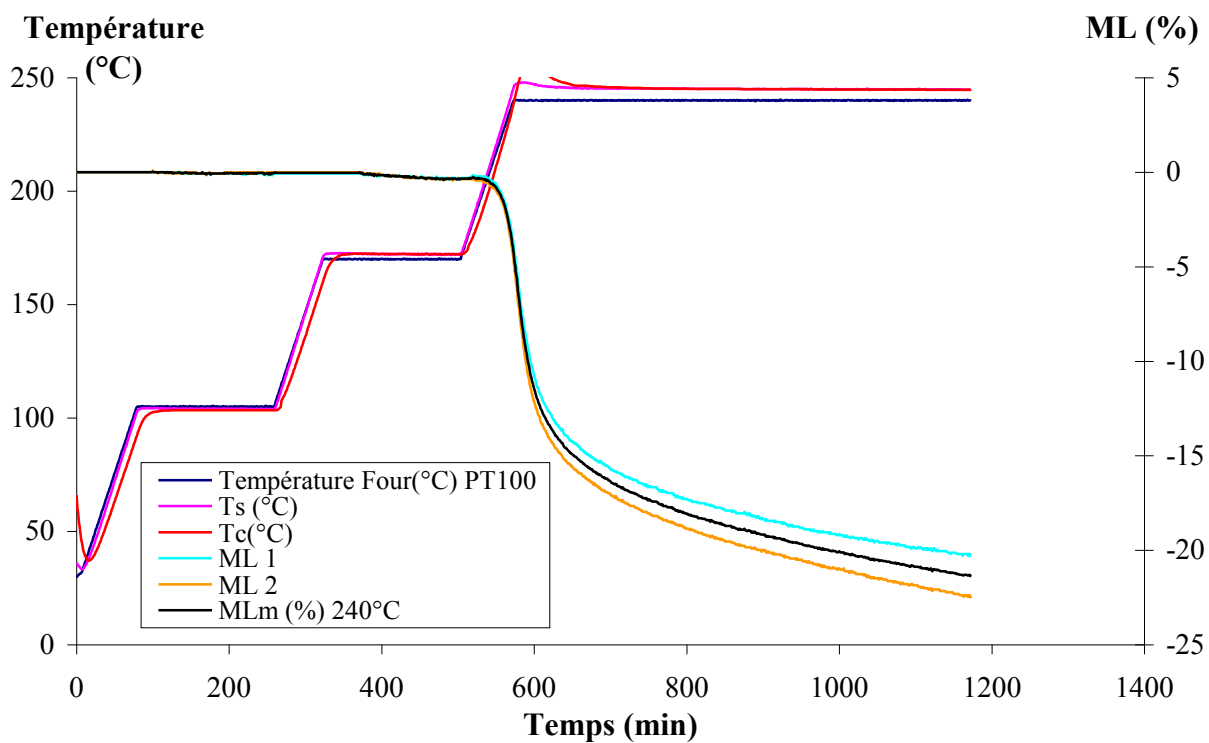


Figure 55. Thermodégradation du peuplier traité à 240°C ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) avec 2 répétitions et la moyenne des 2

Sur la figure 56, nous avons regroupé l'ensemble des expériences moyennées pour le peuplier traité à différentes températures pour une vitesse de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

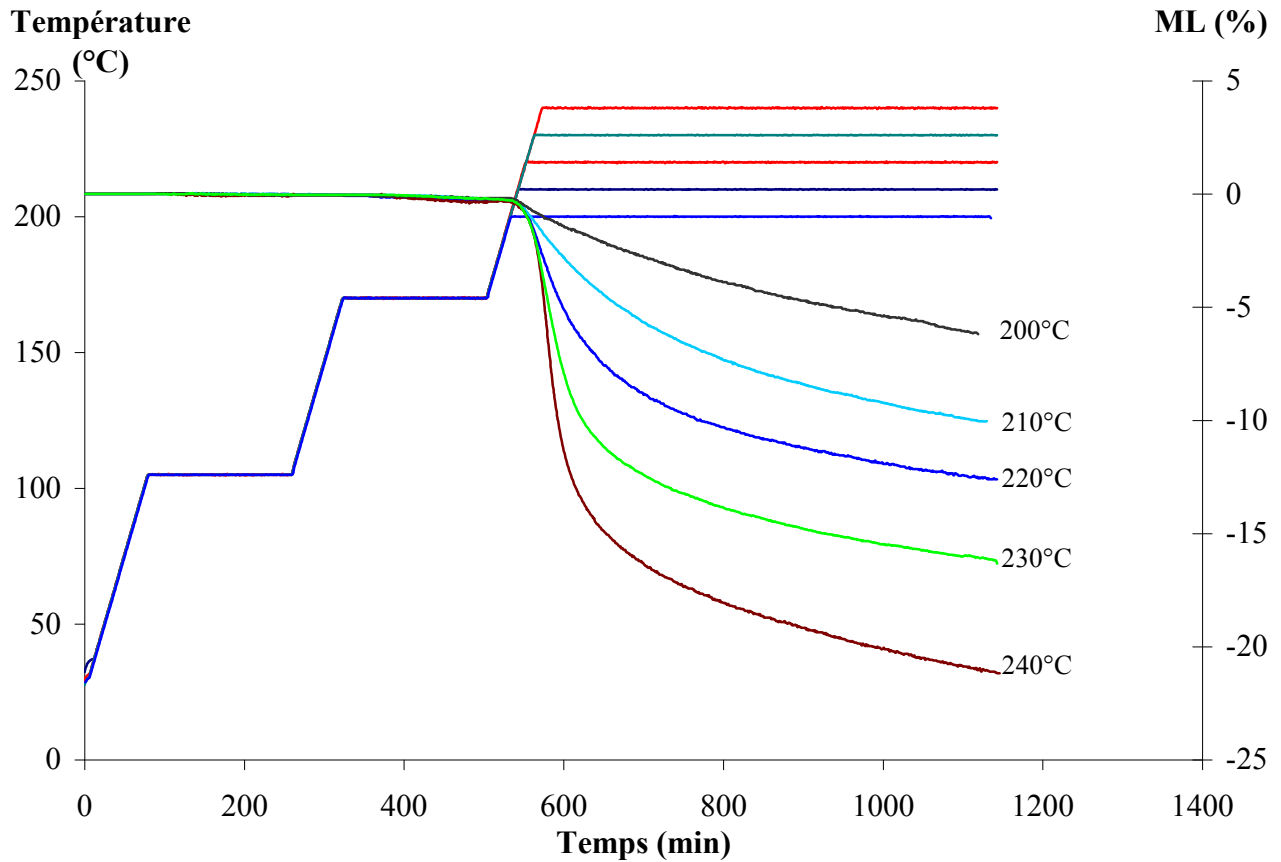


Figure 56. Evolution de la perte de masse du Peuplier pour différentes températures de traitement

Sur la figure 56, on voit très nettement que dans le cas du peuplier, le processus de thermodégradation ne s'enclenche qu'à partir du troisième plateau à 200°C . Sur le plateau à 170°C la masse ne varie quasiment pas. L'influence de la température appliquée concernant l'intensité du traitement (perte de masse) est significativement plus prononcée par rapport à l'influence du temps de traitement. Plus la température de traitement est élevée, plus la perte de masse est importante. En revanche, la vitesse de perte de masse décroît au cours du temps. Le profil des courbes est le même. Les cinétiques de perte de masse sont très fortement influencées par la température de traitement. Cette observation confirme le fait que la thermodégradation est bien un processus activé par la chaleur. De même, nous avons observé le phénomène d'exothermicité lié directement à la température appliquée. En effet, dans la plage de température

étudiée, les réactions exothermiques produites au cœur du bois sont très importantes avec une température élevée, par contre elles sont presque inexistantes avec une température faible (figure 57).

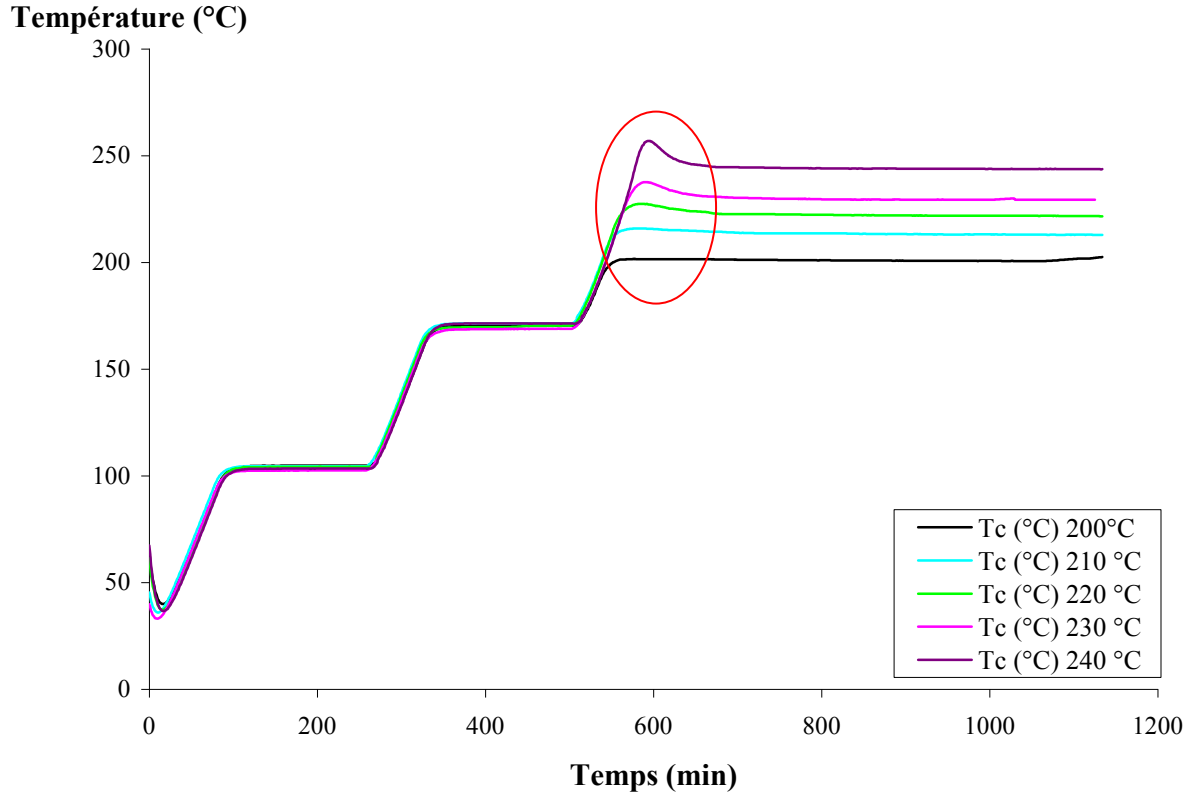


Figure 57. Comparaison entre l'évolution de la température au cœur du bois pour les différentes températures de traitement appliquées

D'un point de vue industriel on note également pour une même perte de masse de 12%, les temps de traitement sont très variables : de 1h 28mn pour un traitement à 240°C à plus de 28h pour un traitement à 200°C (Table 12).

Table 12. Temps de traitement pour obtenir 12% de perte de masse pour différentes températures de traitement

Température de traitement (°C)	200	210	220	230	240
Temps de traitement	> 36h	19h	11h	5h 20mn	4h 5mn

*durée totale du traitement sans phase de séchage ni phase de stabilisation thermique à 170°C

Travailler à haute température permet de minimiser les temps de traitement de façon très importante (réduction de 87% du temps). Ce choix est conforté par les uniques travaux de Welzbacher et al. (2007a) qui préconisent une température de traitement la plus élevée possible pour obtenir la résistance fongique la plus forte.

On observe une réaction chimique activée par la chaleur, mais peut-on affirmer que cette réaction est toujours la même pour des températures différentes ?

Pour répondre à cette question, nous avons analysé l'effet des différentes températures appliquées sur la cinétique de perte de masse au cours du traitement thermique.

III.2.2. Comparaison de l'effet de la température sur la cinétique de thermodégradation

Nous essayerons d'examiner si dans la gamme de température étudiée, la réaction chimique générée est la même avec une augmentation de la température de traitement ou avec une augmentation de la durée de traitement à basse température.

Si cette hypothèse est vérifiée, pour une même perte de masse, les réactions de thermodégradation seront les mêmes et par conséquent, le matériau final présentera des propriétés voisines quelque soit la température de traitement. Cela donc veut dire que le taux de transformation du bois est le même quelque soit la température de traitement.

Nous avons testé alors l'effet de la température appliquée sur la cinétique de thermodégradation du bois, grâce à l'étude de la vitesse de perte de masse.

Nous pouvons penser que l'effet de deux températures proches soit identique, cela veut dire que les vitesses de perte de masse restent proportionnelles entre elles, c'est-à-dire qu'elles suivent la même loi d'activation thermique et s'attaquent à la même zone réactionnelle. Nous ferons appel alors au test d'affinité en température.

III.2.2.1. Principe du test

Le test d'affinité en température consiste à tracer la vitesse de réaction (g/min) en fonction de l'avancement (perte de masse (g)) au cours de deux isothermes (Barret 1973).

Le test d'affinité permet de savoir si pour deux isothermes données, il existe un rapport d'affinité entre les deux vitesses considérées. Cela revient à dire que les vitesses sont proportionnelles quel

que soit l'avancement (dans notre cas la perte de masse). Autrement dit, il est possible de superposer les courbes isothermes par changement d'échelle.

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

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

Le but poursuivi par cette étude est de tester si cette affinité se vérifie sur un certain domaine de température.

III.2.2.2. Application au traitement thermique du bois

Le test sera appliqué sur le traitement thermique du bois de peuplier à différentes températures (200-210-220-230-240°C).

A partir des courbes de thermodégradation (figure 56), nous avons tracé les courbes : vitesse de perte de masse (dm/dt) en fonction de la perte de masse (dm) (figure 58). Ces deux grandeurs dépendent fortement des conditions expérimentales (vitesse de montée en température, débit d'azote, etc.), alors que nous avons gardé les mêmes paramètres.

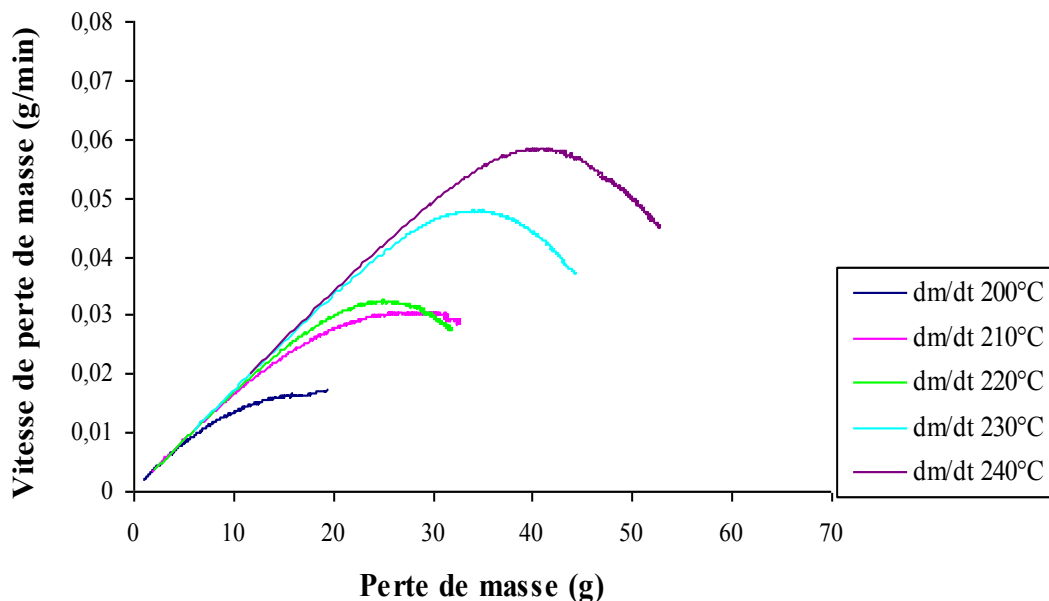


Figure 58. Test d'affinité en température du peuplier traité à différentes températures

La figure 58 montre que les courbes ne superposent pas parfaitement. Cela peut être attribué aux différentes réactions qui entrent en jeu au cours du traitement thermique, ainsi qu'à l'hétérogénéité du matériau. Nous nous attacherons simplement à noter les comportements qui se rapprochent de l'affinité.

Plus la température de traitement augmente, plus l'écart entre les courbes est grand (plus on s'éloigne de l'affinité).

En appliquant le test d'affinité en température, c'est-à-dire après changement d'échelle, à la même vitesse de conversion, nous essayerons de vérifier si les courbes se superposent ou non (figure 59).

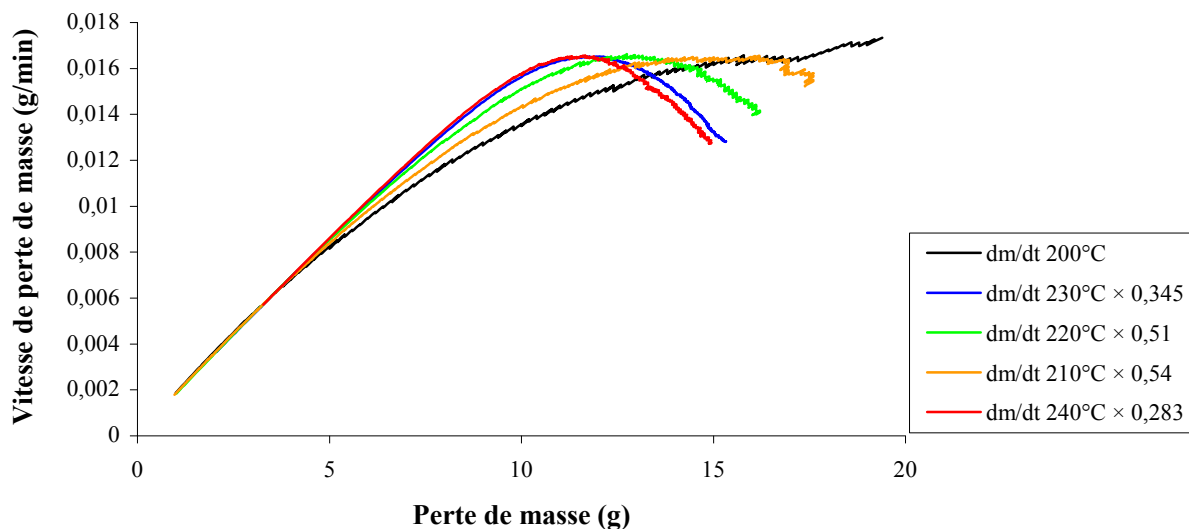


Figure 59. Résultats du test d'affinité en température après changement d'échelle

Il est évident que toutes les courbes ne se superposent pas parfaitement, cela revient à dire que l'affinité n'est plus vérifiée, alors les cinétiques de perte de masse suivent des réactions différentes, à l'exception des courbes à 230 et à 240°C où il paraît qu'il existe une bonne affinité. Dans ce cas là, les réactions qui entrent en jeu sont supposées presque les mêmes.

Nous nous attendons à ce que les propriétés conférées des échantillons du bois traités à 230 et 240°C soient presque les mêmes.

III.3. Influence de la vitesse de montée en température sur la thermodégradation

III.3.1. Traitement thermique du peuplier à 230°C et à différentes vitesses de montée en température

Nous avons étudié l'effet de la vitesse de montée en température sur la thermodégradation du peuplier traité à une même température : 230°C. Les vitesses de montée en température sont variables : 0,25 - 0,5 - 1 - 2°C.mn⁻¹.

Nous présentons tout d'abord l'acquisition de la perte de masse en dynamique pour chaque traitement avec 2 répétitions au minimum, et la moyenne des traitements (figure 60, 61, 62 et 63).

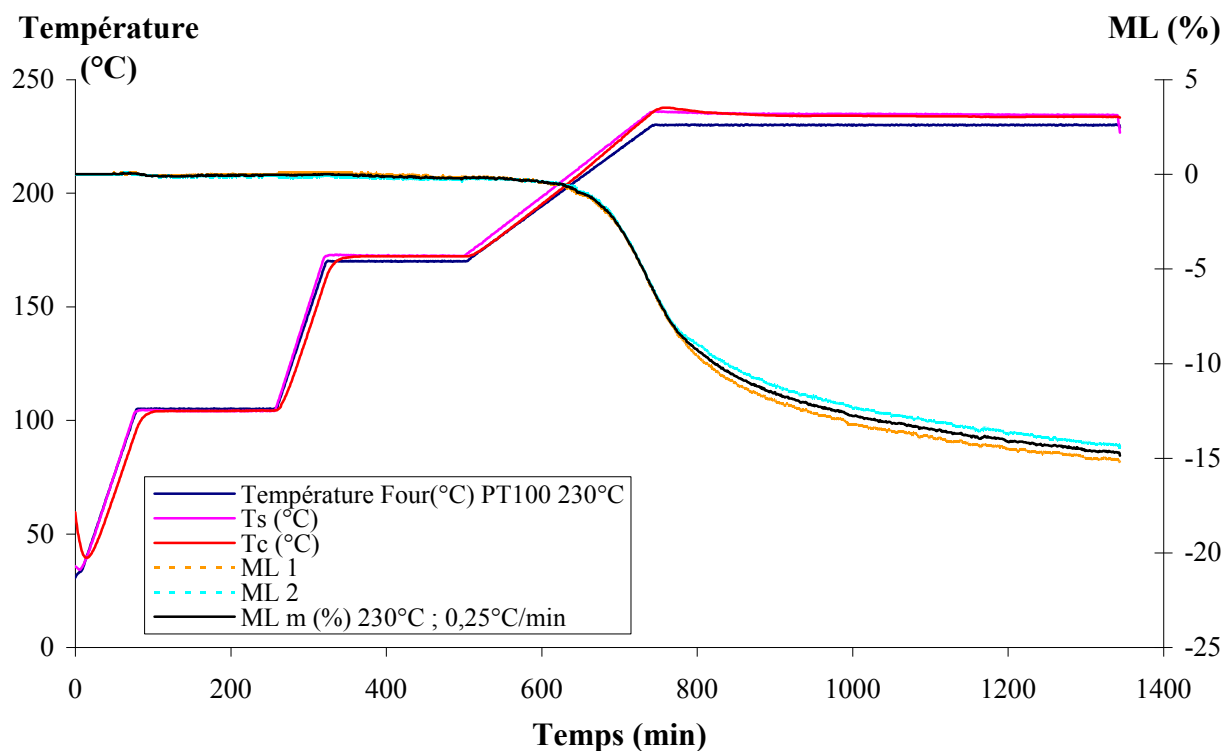


Figure 60. Thermodégradation du peuplier traité à 230°C et à 0,25°C.min⁻¹ avec 2 répétitions et la moyenne des 2

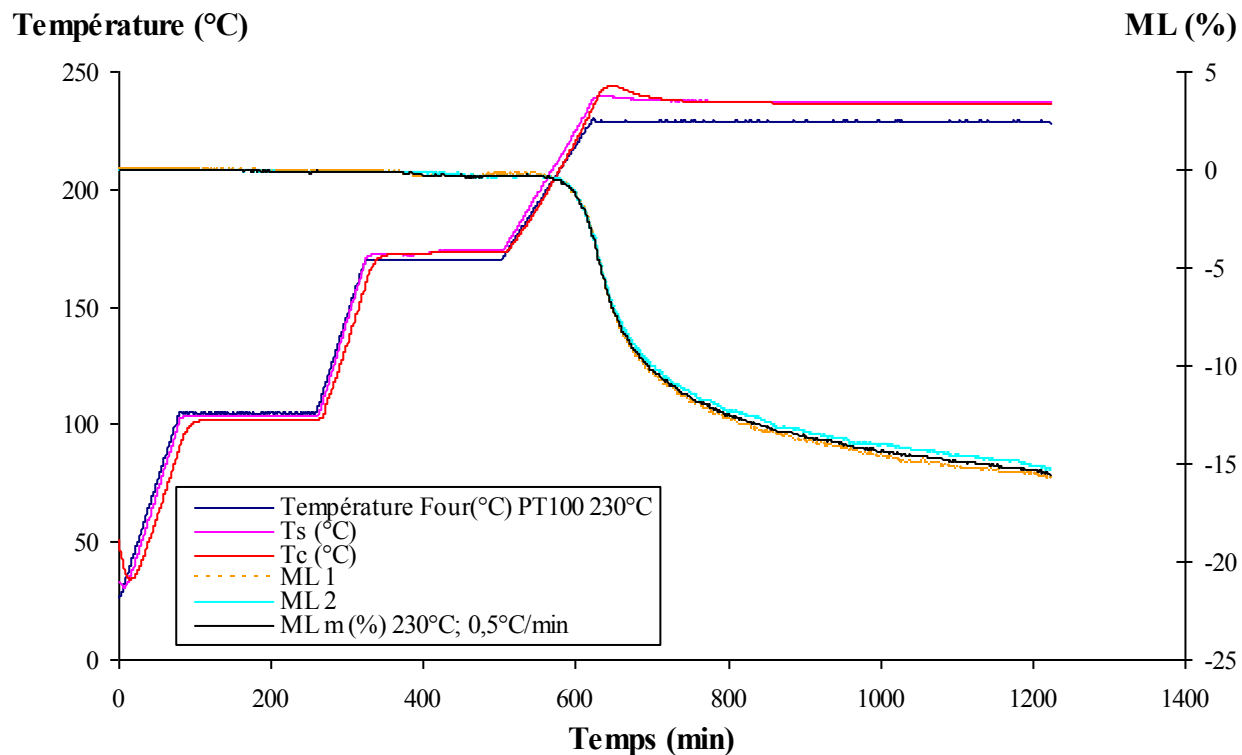


Figure 61. Thermodégradation du peuplier traité à 230°C et à 0,5°C.min⁻¹ avec 2 répétitions et la moyenne des 2

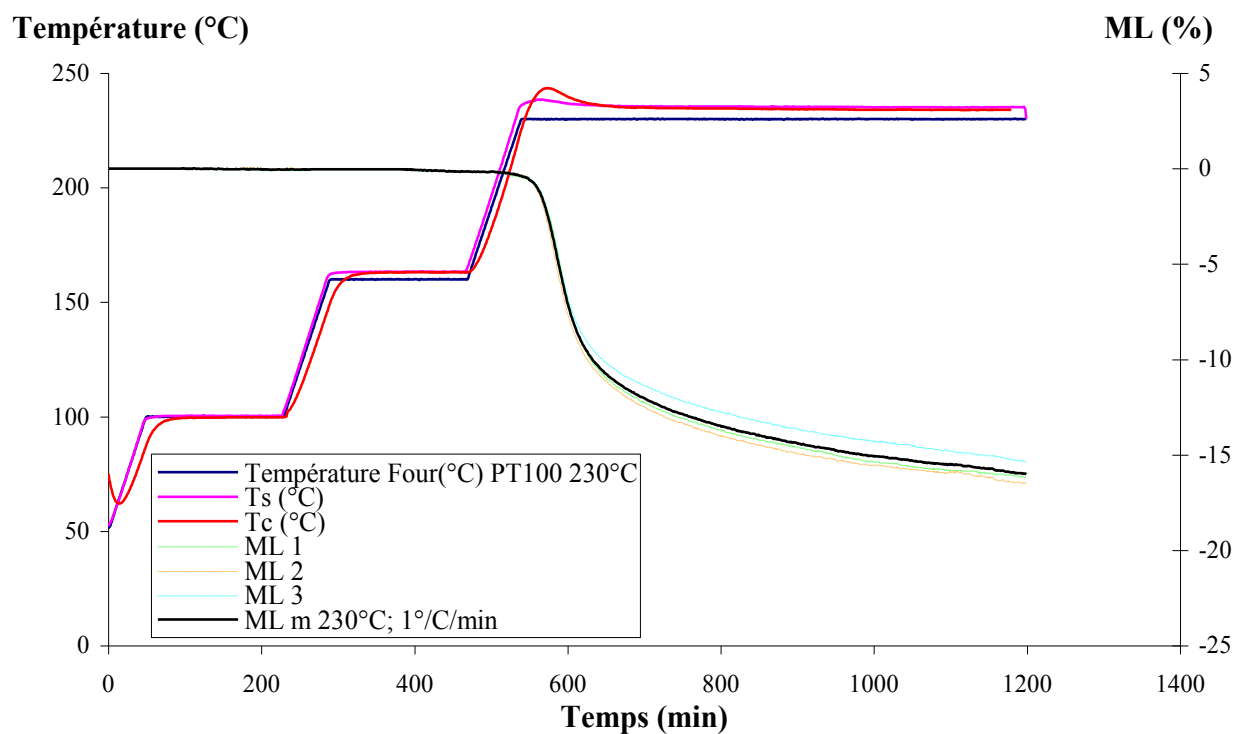


Figure 62. Thermodégradation du peuplier traité à 230°C et à 1°C.min⁻¹ avec 3 répétitions et la moyenne des 3

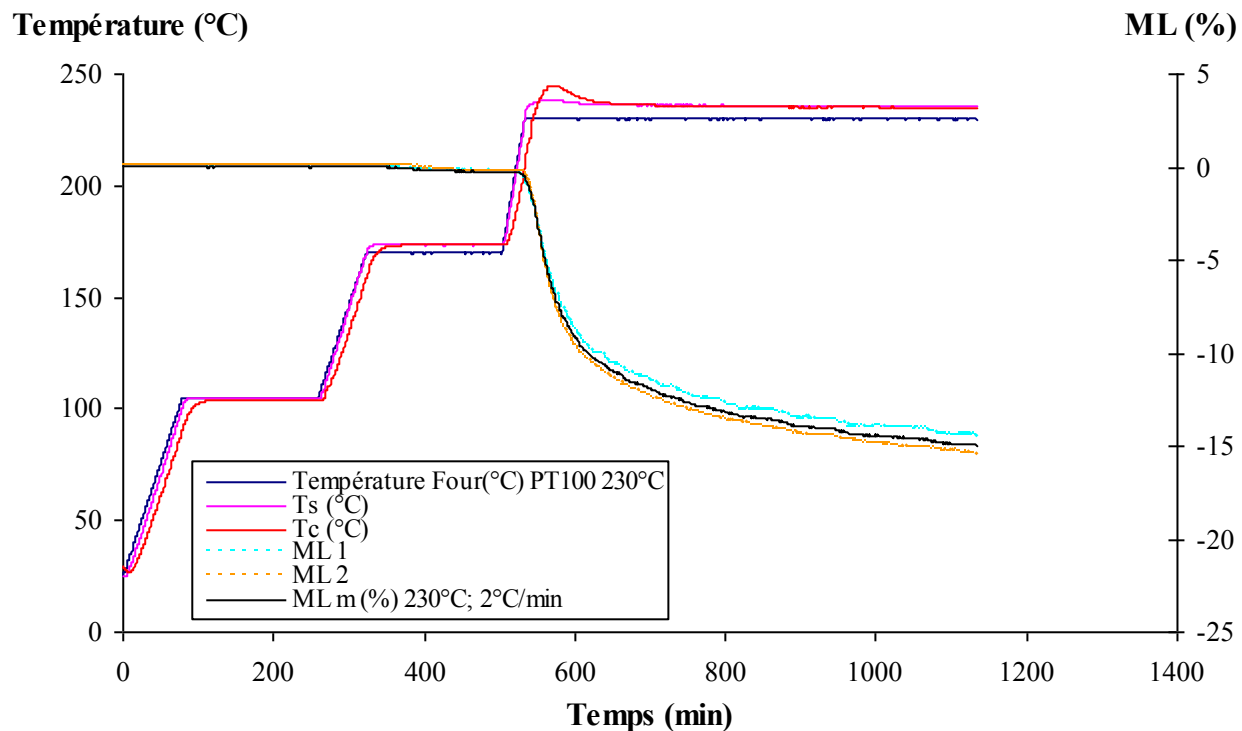


Figure 63. Thermodégradation du peuplier traité à 230°C et à 2°C.min⁻¹ avec 2 répétitions et la moyenne des 2

Sur la figure 64, nous avons regroupé l'ensemble des expériences moyennées pour le peuplier traité à 230°C pour différentes vitesses de montée en température.

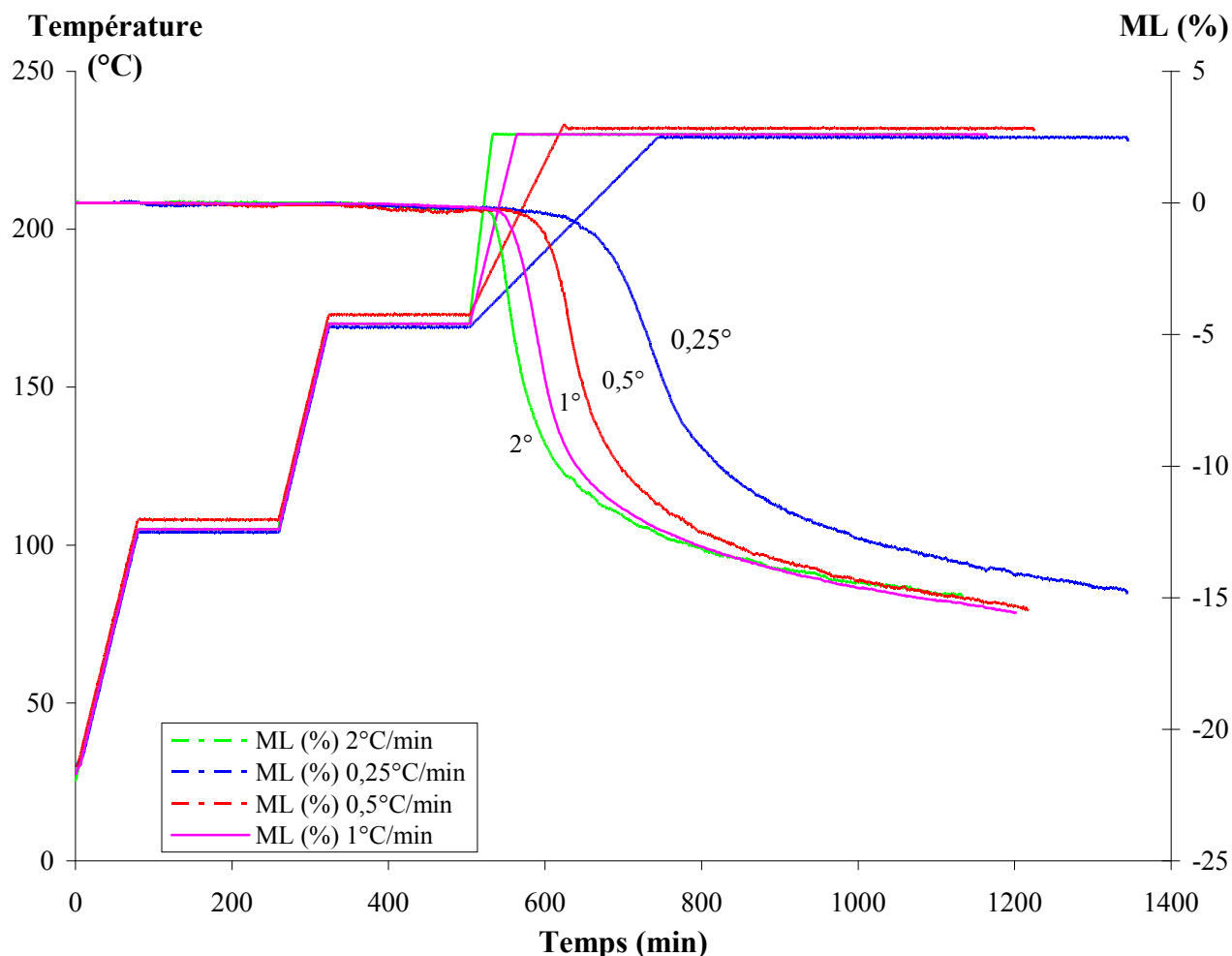


Figure 64. Evolution de la perte de masse pour différentes vitesses de montée en température

Les courbes présentées sur la figure 64 sont inédites et très intéressantes. La vitesse de montée en température joue un rôle important sur la cinétique de perte de masse. Cette influence peut probablement être expliquée d'un point de vue thermique et énergétique.

Avec une montée en température de $2^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$, la puissance thermique et donc l'énergie apportée à la planche est plus importante que pour une montée en température de $0,25^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$, ce qui peut expliquer l'accélération du processus de thermodégradation. Cela est encore en accord avec les réactions exothermiques produites avec les fortes vitesses de montée en températures (figure 65).

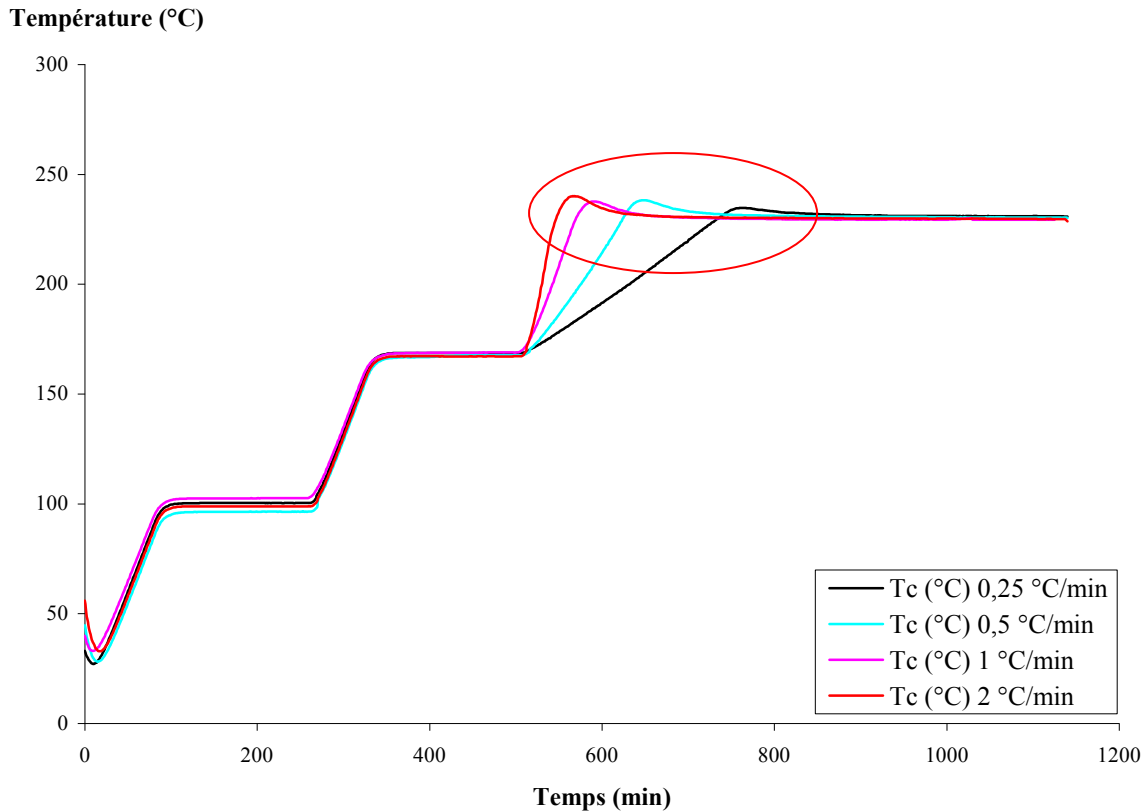


Figure 65. Comparaison entre les courbes de températures au cœur du bois pour les différentes vitesses de montée en température

Sur le plan industriel la figure 64 est particulièrement intéressante, une stratégie de traitement peut être mise en place. En effet pour des faibles pertes de masse, de l'ordre de 5-10 %, pour réduire les temps de traitement il vaut mieux travailler avec une vitesse de montée élevée. Tandis que pour une perte de masse de 15% la vitesse de montée n'a aucune influence sur le temps de traitement. Dans ce cas, la vitesse la plus faible, qui correspond également à la consommation énergétique la plus faible, sera choisie.

Néanmoins quelque soit la vitesse de montée en température choisie les courbes se raccordent à la même valeur. Ce qui peut permettre de penser que, pour une même essence, la vitesse de montée en température ne modifie pas le chemin réactionnel de thermodégradation. Cette hypothèse mériterait d'être confirmée par la comparaison de l'influence de la vitesse de montée en température sur la cinétique de thermodégradation en faisant appel au test d'affinité en température.

III.3.2. Comparaison de l'effet de la vitesse de montée en température sur la cinétique de perte de masse

En appliquant le test d'affinité en température, nous essayons de comparer l'effet de la vitesse de montée en température sur la cinétique de thermodégradation du peuplier.

A partir des courbes de thermodégradation (figure 64), nous avons tracé les courbes : vitesse de perte de masse en fonction de la perte de masse (figure 66).

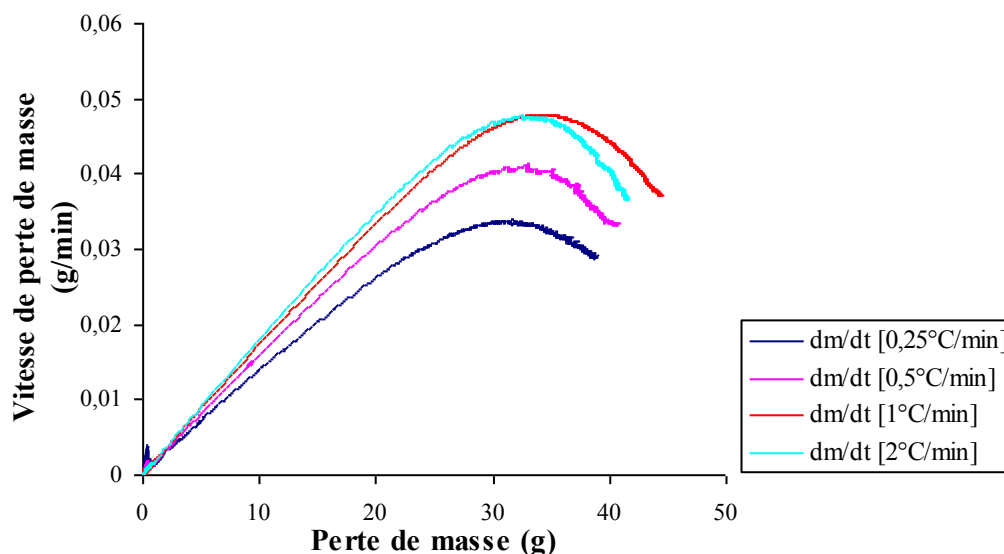


Figure 66. Test d'affinité en température du peuplier traité à différentes vitesses de montée en température

La figure 66 montre que les courbes ne superposent pas parfaitement. Cela peut être attribué aux différentes réactions qui entrent en jeu au cours du traitement thermique.

En appliquant le test d'affinité en température, c'est-à-dire après changement d'échelle, à la même vitesse de conversion, nous essayerons de vérifier si les courbes se superposent ou non.

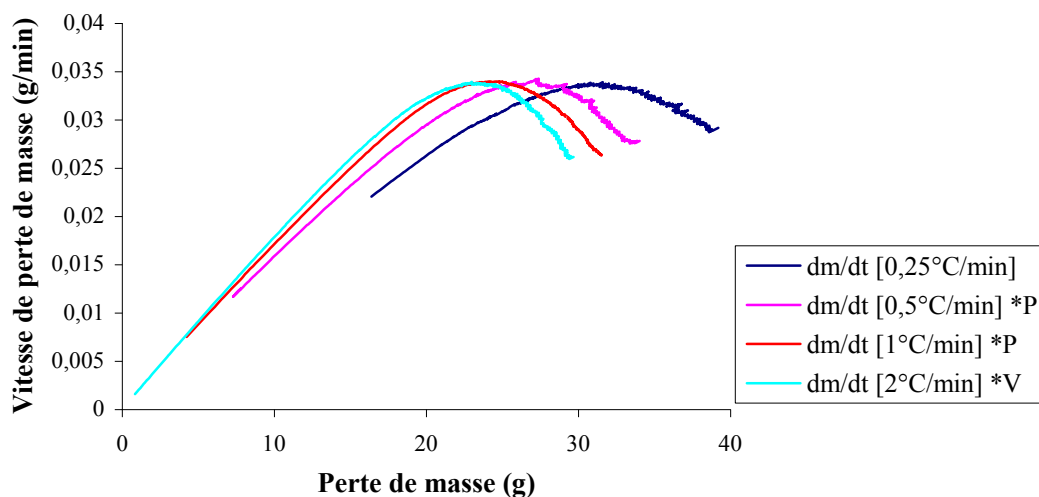


Figure 67. Résultats du test d'affinité en température après changement d'échelle

Il est évident que toutes les courbes ne se superposent pas parfaitement, cela revient à dire que l'affinité n'est plus vérifiée, alors les cinétiques de perte de masse suivent des réactions différentes, à l'exception des courbes à $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ et $2^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ où il y a une bonne affinité. Dans ce cas là, les réactions qui entrent en jeu sont supposés être les mêmes.

Nous nous attendrons à ce que les propriétés conférées des échantillons du bois traités à $1^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ et $2^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ soient les mêmes.

III.4. Conclusion

La perte de masse est un paramètre important du contrôle du traitement thermique puisque c'est elle qui caractérise certaines propriétés conférées du bois traité thermiquement et non pas les paramètres du traitement.

Dans cette étude nous avons présenté les résultats obtenus sur le suivi en dynamique de cette perte de masse pour des conditions industrielles. Nous avons étudié l'influence de la nature de l'essence bois, de la température de traitement et de la vitesse de montée en température.

La nature de l'essence joue un rôle important sur la cinétique de perte de masse. Cette influence ne peut pas être expliquée par les propriétés thermiques des différentes essences. Seules les pistes de l'influence de la composition chimique naturelle des essences (composition différente entre feuillus et résineux) ou de la présence de différents chemins réactionnels peuvent être retenues.

La température de traitement influe également de façon importante la cinétique de perte de masse confirmant le fait que la thermodégradation est un processus activé par la chaleur. Enfin la vitesse de montée en température influe dans une moindre mesure les cinétiques de perte de masse. En effet le raccordement des différentes courbes à une même valeur de la perte de masse fait émettre l'hypothèse que le chemin réactionnel est le même quelque soient le choix des vitesses.

L'ensemble de cette étude permet de suggérer qu'il est possible de mettre en place une stratégie de choix des essences, des températures de traitement et des vitesses de montée en température pour optimiser les coûts de production du bois traité thermiquement.

Chapitre IV. Evolution de la composition chimique du bois lors du traitement thermique et corrélation avec l'intensité du traitement

Pendant le traitement thermique, une multitude de réactions chimiques se produisent dans le bois, aboutissant à la modification chimique de ses principaux composants. Le réseau de la lignine est modifié (Alén et al. 2002, Tjeerdsma et al. 2005, Nguila et al. 2006, Nguila et al. 2007, Esteves et al. 2008b), le ratio entre la cellulose amorphe et cristalline est également changé (Fengel et Wegener 1989, Sivonen et al. 2002, Yildiz et al. 2006) et les hémicelluloses sont fortement dégradées (Sivonen et al. 2002, Nuopponen et al. 2004) conduisant à la formation de précurseurs de produits de carbonisation dans le bois (Nguila et al. 2007). Ces modifications changent la couleur du bois (Mitsui et al. 2001, Ayadi et al. 2003, Bekhta et Niemz 2003) et confèrent au matériau des propriétés nouvelles telles que l'amélioration de la stabilité dimensionnelle (Mouras et al. 2002, Esteves et al. 2007b), l'amélioration de la résistance aux champignons (Kamdem et al. 2002, Hakkou et al. 2006, Li Shi et al. 2007) et la diminution de l'affinité vis-à-vis de l'eau due à l'augmentation de l'hydrophobicité de la surface du bois (Kamdem et al. 2002, Pétrissans et al. 2003, Hakkou et al. 2005, Gérardin et al. 2007, Kocaefe et al. 2008).

Les réactions chimiques intervenant au cours du traitement thermique ainsi que les propriétés finales du matériau dépendent fortement de l'intensité du traitement qui est fonction de la température et de la durée (Welzbacher et al. 2007a, González-Peña et al. 2009a). Des études récentes menées au LERMAB ont également mis en évidence une bonne corrélation entre la perte de masse due à l'attaque fongique et le niveau de thermodégradation du bois après traitement (Šušteršic et al. 2010). Par ailleurs, il est relativement bien établi que la forte dégradation des hémicelluloses lors du traitement thermique implique de nombreuses réactions de dépolymérisation et de déshydratation conduisant à la formation de furfural, d'hydroxyméthylfurfural et d'autres produits (Peters et al. 2008, Peters et al. 2009). Ces réactions

sont à l'origine de la diminution de la réactivité du bois traité thermiquement avec l'anhydride acétique observée par Nguila et al. (2007) lors d'une étude sur la réactivité chimique du bois traité thermiquement ou encore de la diminution du rapport O/C observée par les mêmes auteurs par XPS (Nguila et al. 2009). Devant l'importance des réactions de déshydratation survenant pendant le traitement thermique (Fengel et Wegener 1989, Sivonen et al. 2002, Yildiz et al. 2006), l'évolution des teneurs en carbone et en oxygène apparaît comme un bon indicateur du taux de dégradation du bois.

Le but de ce chapitre est d'évaluer les relations entre les pertes de masse induites par le traitement thermique du bois et sa composition élémentaire pour pouvoir valider un outil de prédiction de l'intensité de traitement. L'étude a été menée sur différentes espèces de résineux et de feuillus, pour lesquelles nous nous sommes successivement intéressés à l'influence de l'essence sur les réactions de thermodégradation pour des conditions de traitement similaires, à l'effet de la température de traitement ainsi que de la vitesse de montée en température pour une même essence (le peuplier).

IV.1. Effet de l'essence sur la composition chimique pour des conditions identiques de traitement thermique

IV.1.1. Evolution de la composition élémentaire

Les échantillons des différentes essences ont été traités à 230°C selon le programme de four décrit dans la figure 45 (page 98) comportant une phase de séchage à 103°C (3 h) et une autre de stabilisation thermique à 170°C (3 h). La vitesse de montée en température entre les différents paliers est maintenue constante à 1°C.min⁻¹. Dans ces conditions, le temps total pour atteindre la température de 230°C est de 560 min. Afin d'obtenir des pertes de masse de l'ordre de 5, 10 et 15% pour chaque essence, les durées de traitement appliquées sont variables.

La composition élémentaire des échantillons des différentes essences en fonction de la perte de masse est présentée dans le tableau 13.

Tableau 13. Composition élémentaire des 5 essences en fonction des pertes de masses pour des durées de traitement variables à 230°C

Durée de traitement* (min)	Perte de masse (%)	%C	%H	%O	O/C**	H/C**
Peuplier non traité	0	49,0	6	45,0	0,69	1,48
580	6,3	51,5	6	42,4	0,62	1,41
625	10,3	52,6	6	41,5	0,59	1,36
930	14,3	53,5	5,9	40,6	0,57	1,33
Hêtre non traité	0	48,8	6	45,2	0,69	1,48
580	5,5	51,4	6,1	42,4	0,62	1,43
610	10,9	52,9	6	41,0	0,58	1,37
765	15,2	54,1	5,9	40,0	0,56	1,31
Frêne non traité	0	49,4	6	44,6	0,68	1,45
570	6,6	52,2	6,2	41,6	0,60	1,42
585	10,2	52,7	6,1	41,2	0,59	1,38
625	15,4	54,2	5,9	39,9	0,55	1,31
Pin non traité	0	50,9	6	43,1	0,63	1,41
590	5,4	52,4	6,2	41,4	0,59	1,42
780	9,8	53,6	6,1	40,3	0,56	1,37
2375	14,5	56,2	6,1	37,7	0,50	1,31
Sapin non traité	0	48,9	5,7	45,4	0,70	1,40
580	4,8	52,3	6,2	41,5	0,59	1,41
720	10,3	54,3	6	39,6	0,55	1,34
1640	14,7	55,7	5,6	38,7	0,52	1,21

*durée totale du traitement

** rapport atomique

Les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont obtenus directement par l'analyse élémentaire. Le pourcentage d'oxygène a été obtenu en soustrayant les pourcentages de carbone et d'hydrogène du pourcentage total.

Les résultats indiquent une forte augmentation de la teneur en carbone pour tous les échantillons traités thermiquement. Cette augmentation est directement liée à la perte de masse de l'échantillon et peut atteindre une hausse de 5% de la teneur initiale en carbone dans le cas des échantillons traités pour des pertes de masses de 15%.

Dans le même temps, le pourcentage d'oxygène diminue alors que celui d'hydrogène reste plus ou moins constant. La diminution de la teneur en oxygène peut s'expliquer par les réactions de dégradation des hémicelluloses impliquant entre autre la formation d'acide acétique catalysant différentes réactions de déshydratation (Tjeerdsma et al. 1998). Ces résultats sont également en accord avec ceux rapportés par Bourgois et Guyonnet (1988) et Alén et al. (2002). Cette diminution de la teneur en oxygène induit indirectement une augmentation de la teneur en carbone du bois traité thermiquement conduisant à une diminution des rapports O/C et H/C. Des résultats similaires ont été rapportés par Baldock et Smernik (2002) lors d'une étude sur la composition chimique de différents échantillons de pin rouge ayant subi des altérations thermiques. L'utilisation d'un diagramme de Van Krevelen (1950) rapportant l'évolution du rapport O/C en fonction de celui de H/C, a permis à ces auteurs de mettre en évidence différents types d'altérations thermiques : décarboxylation, déshydratation et oxydation (figure 68).

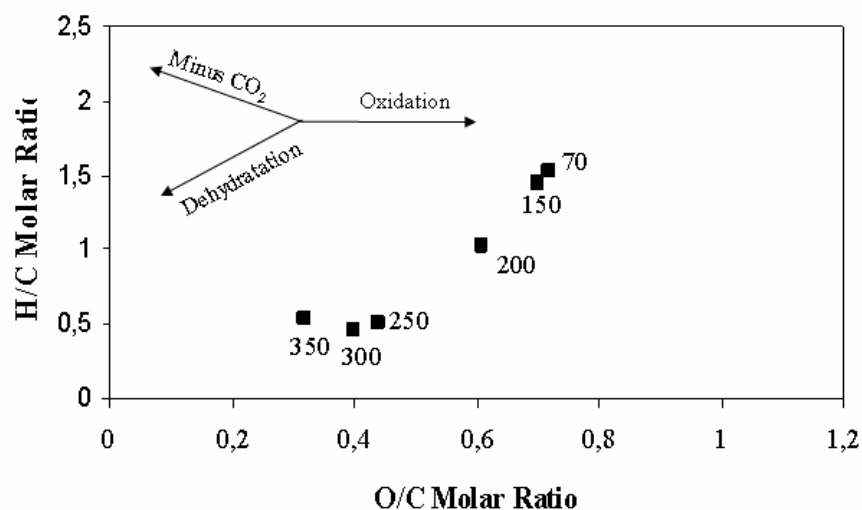


Figure 68. Diagramme de Van Krevelen de différents échantillons de pin rouge pyrolysés à différentes températures d'après Baldock et Smernik (2002)

De façon similaire, nous avons tracé un diagramme de Van Krevelen pour les différents échantillons de peuplier traités à 230°C pour des pertes de masse différentes (figure 69). Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence une diminution des rapports O/C et H/C lorsque la perte de masse augmente traduisant l'implication de réactions de déshydratation.

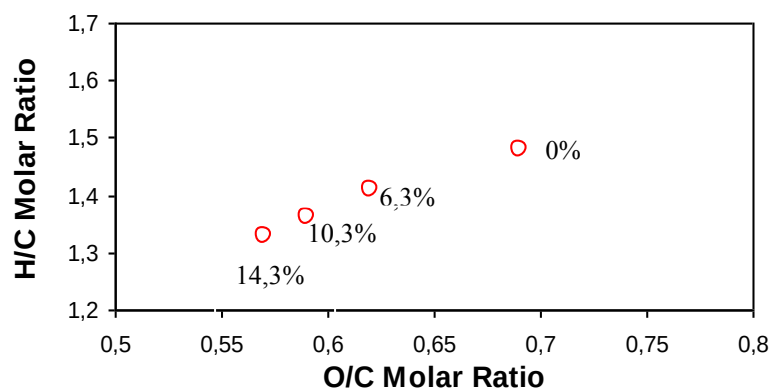


Figure 69. Diagramme de Van Krevelen du peuplier en fonction de la perte de masse à 230°C

En nous basant sur les résultats précédents et différentes études de la littérature rapportant une bonne corrélation entre la variation de la composition élémentaire et la perte de masse (Zaman et al. 2000, Nguila et al. 2009, Šušteršič et al. 2010), nous nous sommes alors intéressés aux corrélations existant entre la teneur en carbone, la teneur en oxygène ou le rapport O/C et la perte de masse.

La figure 70 représente l'évolution du pourcentage de carbone en fonction de la perte de masse.

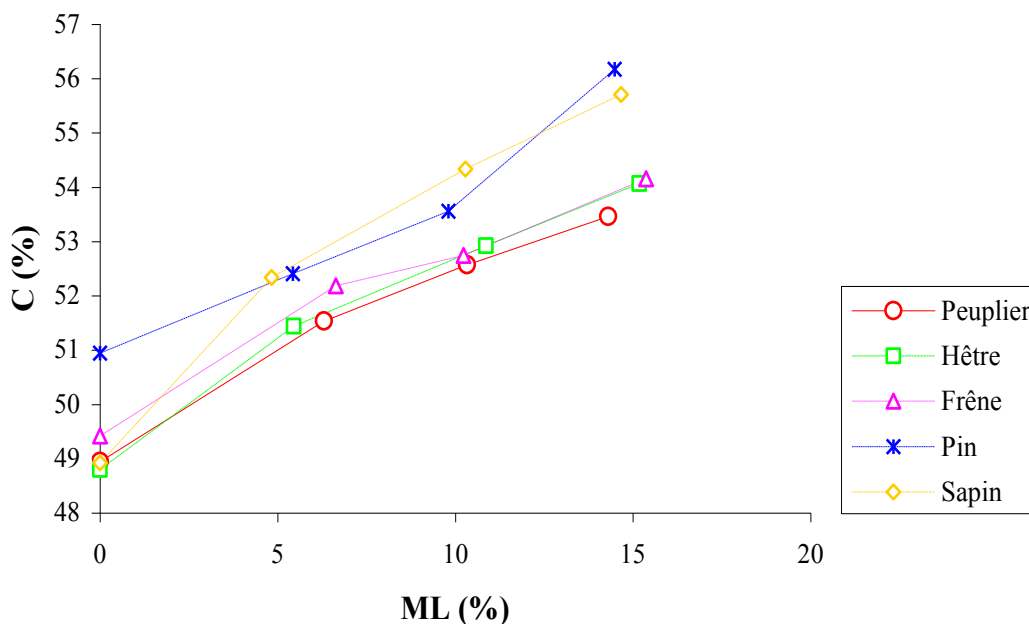


Figure 70. Corrélation entre la perte de masse et le pourcentage de carbone pour les 5 essences traitées à 230°C

La composition chimique initiale du bois varie légèrement en fonction de l'essence. En règle générale, la teneur en carbone est de l'ordre de 49% à l'exception du pin qui présente une valeur un peu plus élevée. Même si la relation entre la composition élémentaire et la perte de masse n'est pas entièrement linéaire, on observe une relativement bonne corrélation entre ces deux valeurs. Cette corrélation semble meilleure dans la deuxième partie du graphique pour des pertes de masse comprises entre 5 et 15%. Ceci peut s'expliquer par la présence d'extractibles dans ces différentes essences pouvant affecter de façon plus ou moins importante la perte de masse dans la première phase de traitement. Au début de la phase de thermodégradation à 230°C, le pourcentage de carbone montre une forte augmentation du fait de la forte vaporisation et dégradation des extractibles. Une fois ces derniers éliminés, l'évolution de la perte de masse principalement liée à la dégradation des hémicelluloses devient moins rapide et plus homogène.

La figure 71 représente l'évolution du pourcentage d'oxygène en fonction de la perte de masse.

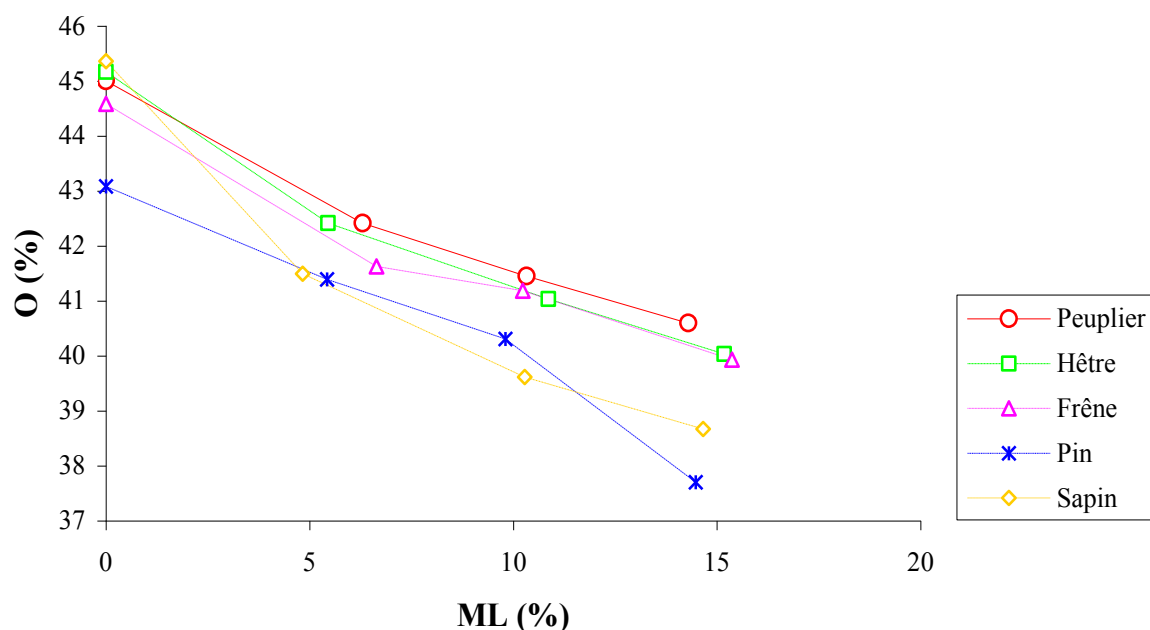


Figure 71. Corrélation entre la perte de masse et le pourcentage d'oxygène pour les 5 essences traitées à 230°C

L'évolution de la teneur en oxygène est également relativement bien corrélée à la perte de masse et confirme les observations faites précédemment avec le pourcentage de carbone. Ces deux valeurs peuvent être utilisées indifféremment pour prédire la perte de masse. Toutefois, de manière à mieux prendre en compte les interactions possibles entre l'évolution du pourcentage de carbone et celui d'oxygène au cours des réactions de thermodégradation, il nous a semblé intéressant d'utiliser le rapport O/C comme indicateur de la perte de masse.

La relation entre la perte de masse et le ratio O/C est illustrée dans la figure 72.

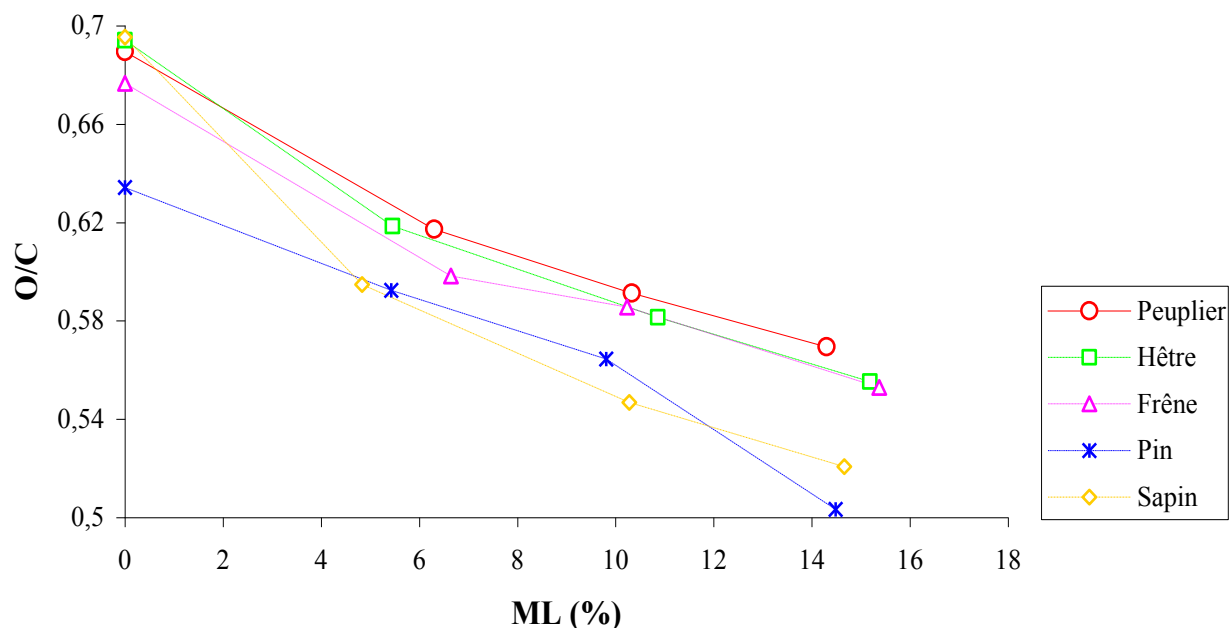


Figure 72. Corrélation entre la perte de masse et le rapport O/C des 5 essences étudiées

Quelque soit l'essence, le rapport O/C diminue de façon plus ou moins linéaire avec l'augmentation de la perte de masse. Cette diminution est, une fois de plus, en accord avec les réactions de thermodégradation impliquées dans la dégradation du bois. De façon similaire à ce qui avait été observé par Nguila et al. (2009), la forte diminution du rapport O/C en fonction de l'intensité du traitement indique que des quantités non négligeables de produits de déshydratation résultant de la formation de furfural ou d'hydroxyméthylfurfural (Boonstra et Tjeerdsma 2006, Nguila et al. 2006, Nguila et al. 2007) se recombinaient avec la matrice lignocellulosique du bois.

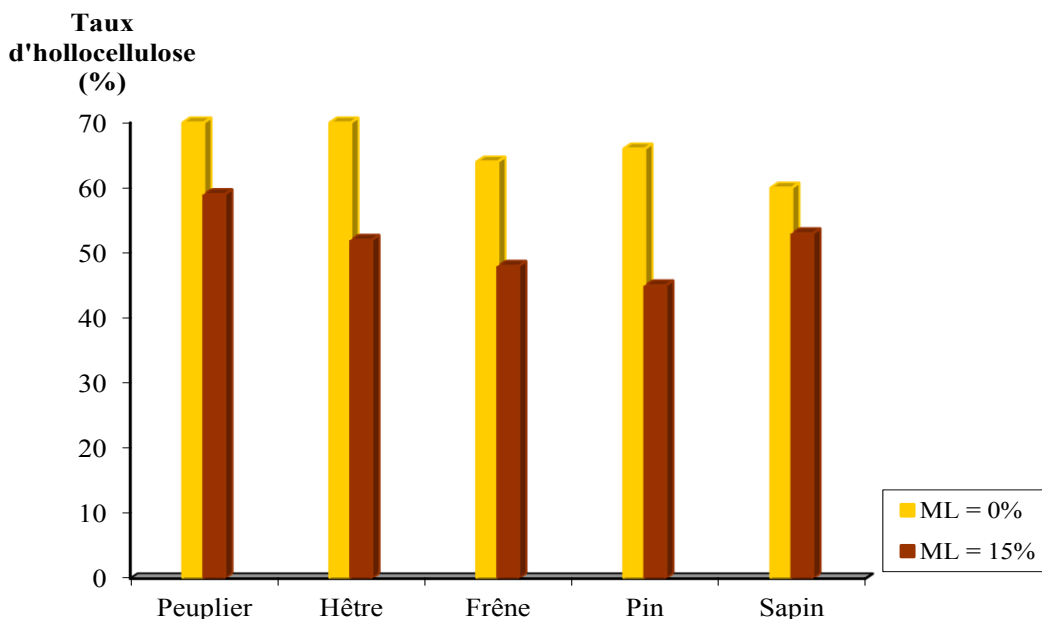
La bonne corrélation observée entre la perte de masse et le rapport O/C confirme la possibilité d'utiliser ce dernier comme un indicateur potentiel de l'intensité du traitement (Nguila et al. 2009, Šušteršič et al. 2010). Il est toutefois nécessaire d'effectuer un étalonnage pour chaque essence, ces dernières présentant des compositions chimiques différentes.

Pour améliorer nos connaissances sur les réactions à l'origine de ces changements de composition élémentaire, nous avons complété nos résultats en effectuant différents types d'analyses pour mieux cerner les réactions de thermodégradation.

IV.1.2. Analyse des polysaccharides

Pour analyser les polysaccharides, nous nous sommes intéressés successivement à la détermination du taux d'hollocellulose réalisée par la méthode de délignification au chlorite de sodium puis à l'analyse des sucres simples obtenus après hydrolyse acide lors de la détermination de la lignine de Klason.

La figure 73 présente l'évolution du taux d'hollocellulose pour les différentes essences ayant subi un traitement thermique à 230°C et ayant perdu environ 15% de leur masse.



Figures 73. Evolution du taux d'hollocellulose après traitement thermique des différentes essences traitées à 230°C

Quelque soit l'essence, le taux d'hollocellulose diminue après traitement thermique. Cette baisse est légèrement plus prononcée chez les feuillus que chez les résineux, à l'exception du pin. La diminution du taux d'hollocellulose est due principalement aux hémicelluloses qui se dégradent plus rapidement que la cellulose en raison de leur nature amorphe et de leurs masses moléculaires inférieures (Fengel et Wegener 1989, González-Peña et al. 2009a).

L'analyse des sucres simples après hydrolyse a été réalisée par chromatographie ionique et les résultats sont rapportés sur le tableau 14.

Tableau 14. Pourcentage des différents monosaccharides dans le bois avant et après traitement thermique à 230°C pour une perte de masse d'environ 15%

essence	Perte de masse (%)	Arabinose (%)	Galactose (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)
peuplier	0	0,84	1,04	35,59	18,04	4,86
	14,3	0,26	0,72	36,15	5,05	2,02
hêtre	0	0,89	1,21	40,73	23,27	3,73
	15,2	0,53	0,83	41,76	9,44	0,74
frêne	0	0,81	0,84	40,24	18,73	6,10
	15,4	0,60	0,80	40,26	10,94	1,31
pin	0	1,16	1,70	39,92	7,40	14,07
	14,5	0,28	1,04	38,29	2,04	7,72
sapin	0	1,07	2,28	44,77	6,69	14,68
	14,7	0,30	1,15	42,06	0,99	5,25

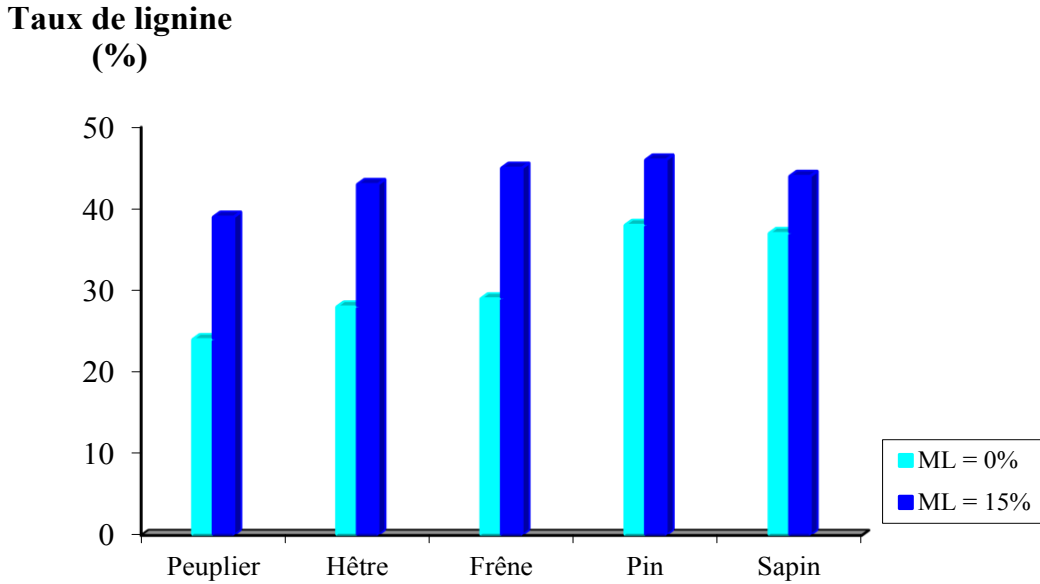
L'analyse des sucres avant et après traitement thermique indique une forte diminution de tous les monosaccharides à l'exception du glucose qui reste pratiquement stable au cours du traitement. Les valeurs de glucose sont légèrement inférieures aux valeurs attendues plus proches de 45% que de 40% probablement du fait d'une moindre accessibilité de la cellulose dans les échantillons conduisant à une hydrolyse incomplète.

Les principales différences concernent les taux des autres monosaccharides analysés qui diffèrent en fonction des essences. En effet, les feuillus contiennent principalement des glucuronoxylanes et de faibles quantités du glucomannanes, alors que les résineux contiennent des galactoglucomannanes et des arabinoglucuronoxylanes (Fengel et Wegener 1989) expliquant les différentes valeurs mesurées dans nos essais. La forte diminution des taux de xylose, de mannose, de galactose et d'arabinose confirme sans ambiguïté la dégradation sélective des hémicelluloses alors que la cellulose semble peu affectée dans nos conditions de traitement. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Bourgois et al. (1989), Jämsä et Viitaniemi (2001), Boonstra et Tjeerdsma (2006), Yildiz et al. (2006), Nguila et al. (2007), Windeisen et al. (2007). La perte de masse est donc directement liée à la dégradation des hémicelluloses.

IV.1.3. Analyse de la lignine

IV.1.3.1. Analyse de la lignine de Klason

La figure 74 présente l'évolution du taux de lignine de Klason pour les cinq essences traitées thermiquement à 230°C et ayant perdu environ 15% de leur masse.



Figures 74. Evolution du taux de la lignine après traitement thermique des différentes essences à 230°C

Dans tous les cas, nous observons une forte augmentation du taux de lignine de Klason après traitement thermique. Cette augmentation est généralement plus prononcée dans le cas des feuillus que dans le cas des résineux et ne seulement peut s'expliquer que par la simple disparition des hémicelluloses. En effet, si on considère que le bois contient approximativement 25% de lignine, 50% de cellulose et 25% d'hémicellulose et que ce dernier perd 15% de sa masse après traitement thermique attribuée à la dégradation des hémicelluloses en produits volatiles, le produit bois final devrait après traitement thermique, et en faisant l'hypothèse de la non dégradation de la lignine, être constitué de lignine, cellulose et hémicelluloses dans des rapports 25 / 50 / 10 correspondant à des pourcentages de 29,4 / 58,8 / 11,8.

Les valeurs de lignine de Klason supérieures à 40% obtenues dans nos mesures sont très probablement dues à la présence de sous-produits issus de la dégradation des hémicelluloses dans le bois pouvant ou non se recombinaient avec la lignine. Ce phénomène de recondensation et de

thermoréticulation des lignines a été rapporté par plusieurs auteurs (Bourgois et Guyonnet 1988, Dirol et Guyonnet 1993, Zaman al. 2000, Tjeerdsma et Militz 2005, Boonstra et Tjeerdsma 2006, Esteves et al, 2008c).

La condensation de ces produits, issus de la dégradation des polysaccharides, avec la lignine est en accord avec l'augmentation du contenu de carbone rapporté précédemment.

Windeisen et Wegener (2009) ont déterminé le taux de lignine par la thioacidolyse qui est une méthode destructive d'analyse de la lignine provoquant le clivage des liaisons arylglycerol- β -arylethers et autres liaisons C-O des chaînes latérales conduisant à la formation de monomères analysables par chromatographie. Ils ont constaté que la lignine des échantillons traités thermiquement n'est pas décomposée par thioacidolyse de la même manière que la lignine des échantillons non traités confirmant ces réactions de réticulation.

Pour essayer de mettre en évidence ces réactions de thermoréticulation intervenant lors du traitement thermique, nous avons effectué une analyse approfondie de la lignine avant et après traitement par différentes techniques RMN. Pour des raisons de temps, cette étude n'a été réalisée que sur du bois de hêtre.

IV.1.3.2. Analyse RMN de la lignine de hêtre avant et après traitement thermique

La partie suivante concerne l'étude approfondie réalisée sur la lignine du bois de hêtre après traitement thermique. Pour cela nous avons traité du hêtre à 230°C de façon à obtenir une perte de masse d'environ 15%, puis extrait l'holocellulose, la lignine de Klason et la Milled Wood Lignin (MWL). Chacune de ces fractions a été ensuite analysée par RMN du solide pour l'holocellulose et la lignine de Klason et par RMN en phase liquide avec ou sans dérivatisation pour la MWL (figure 75).

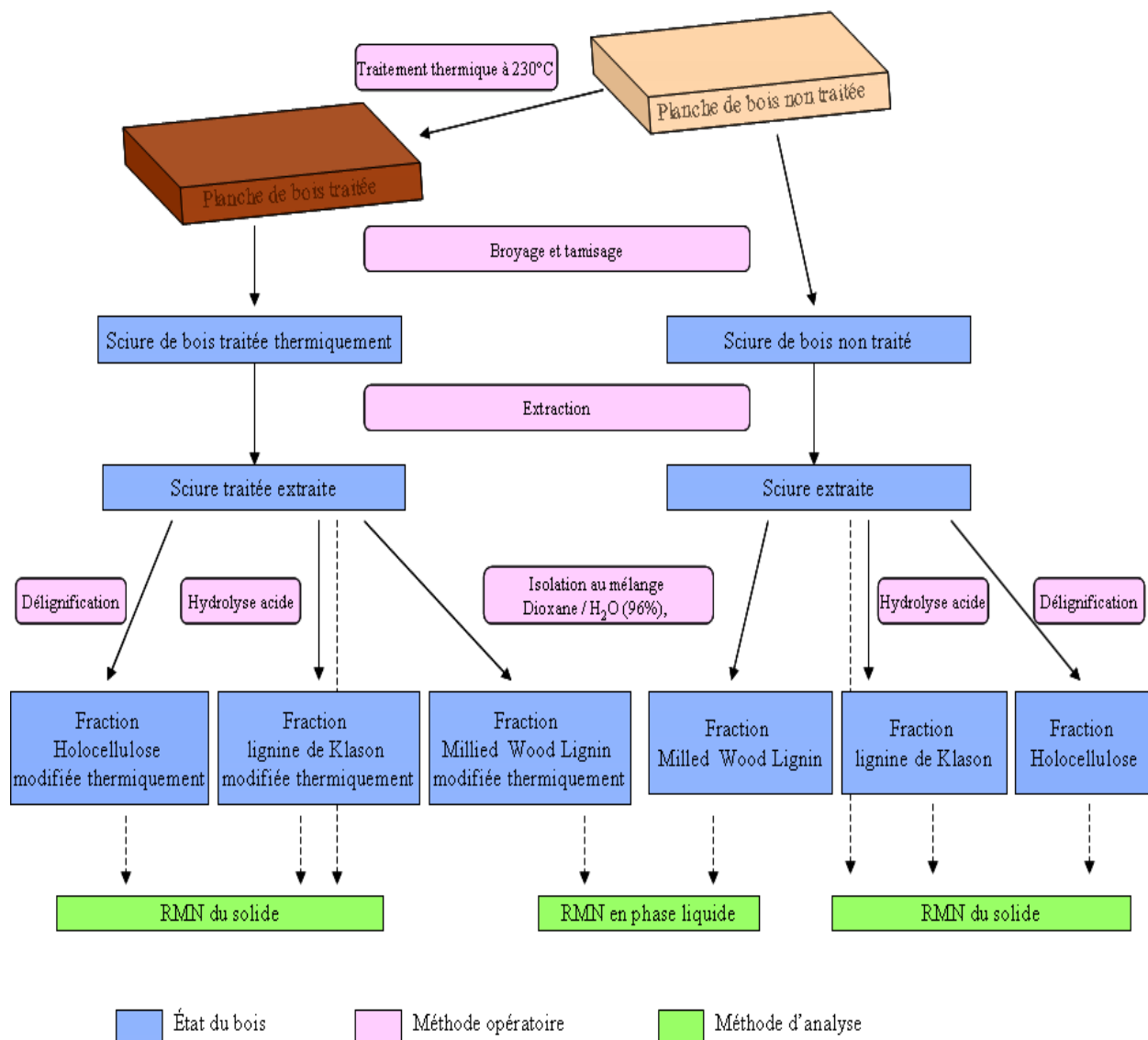


Figure 75. Fractionnement du bois en vue de son analyse RMN

IV.1.3.2.1. Analyse par RMN du solide

Les spectres RMN CP/MAS ^{13}C de la sciure de hêtre traité ou non, de la fraction hollocellulose traitée ou non et de la fraction lignine traitée ou non sont présentés dans les figures 76, 77 et 78 respectivement.

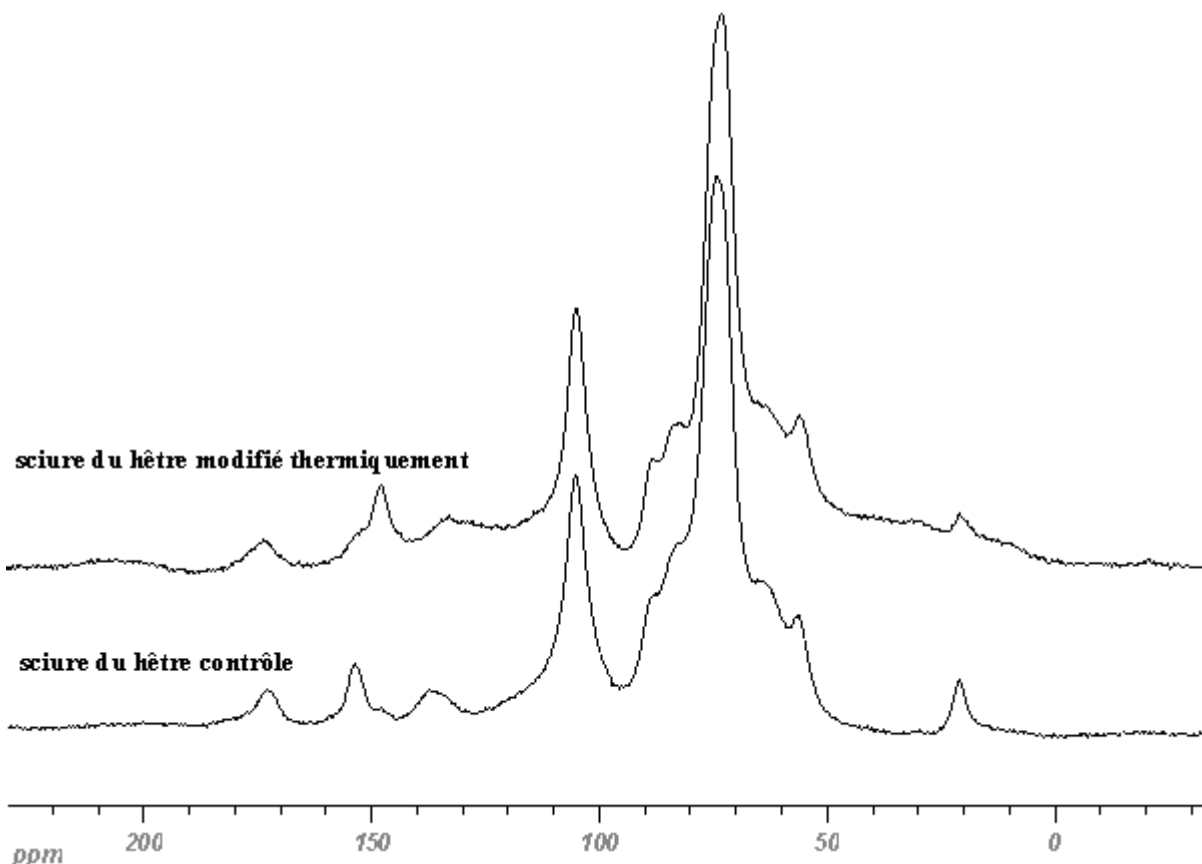


Figure 76. Spectres CP/MAS ^{13}C RMN de la sciure de hêtre modifiée thermiquement ou non

Les spectres RMN ^{13}C du solide de la sciure de hêtre traitée ou non montrent des changements significatifs. L'analyse du spectre de l'échantillon non traité indique des signaux caractéristiques imputables aux principaux polymères du bois. Le signal à 65 ppm est attribué au carbone C-6 de la cellulose, tandis que le signal à 70 ppm est attribué aux carbones C-2, C-3 et C-5. L'épaule à 82 et 89 correspond à la position C-4 de la cellulose amorphe et cristalline, respectivement. Le signal à 105 ppm est imputable au C-1 du carbone anomérique (Vander Hart et Attala 1984, Wikberg et Mannu 2004). Les signaux à 20 et 175 ppm sont caractéristiques des groupes méthyle et carbonyle des groupements acétyle des hémicelluloses. Les groupes méthoxyle des unités syringyle et guaiacyle de la lignine apparaissent à 56 ppm, tandis que les carbones aromatiques apparaissent entre 110 et 160 ppm. Les carbones aliphatiques des unités phénylpropane de la lignine sont partiellement masqués par les signaux des carbones polysaccharidiques, alors que les signaux aromatiques apparaissent entre 110 et 160 ppm.

Après traitement thermique, la dégradation des hémicelluloses est particulièrement évidente du fait de la diminution de l'intensité des signaux à 20 et 175 ppm, imputable au méthyle et au carbonyle des groupes acétyle.

L'apparition des signaux à 35 ppm et entre 125 et 135 ppm peut être imputable à la réticulation thermique de la lignine (Tjeerdsma et al. 1998, Sivonen et al. 2002, Wikberg et Maunu 2004, Hakkou et al. 2006). Le décalage du signal de 154 ppm dans le cas de l'échantillon non traité à 147 ppm dans le cas de celui traité indique des modifications dans les structures aromatiques.

La figure 77 présente les spectres CP/MAS ^{13}C RMN de la fraction d'holocellulose du hêtre traité thermiquement ou non.

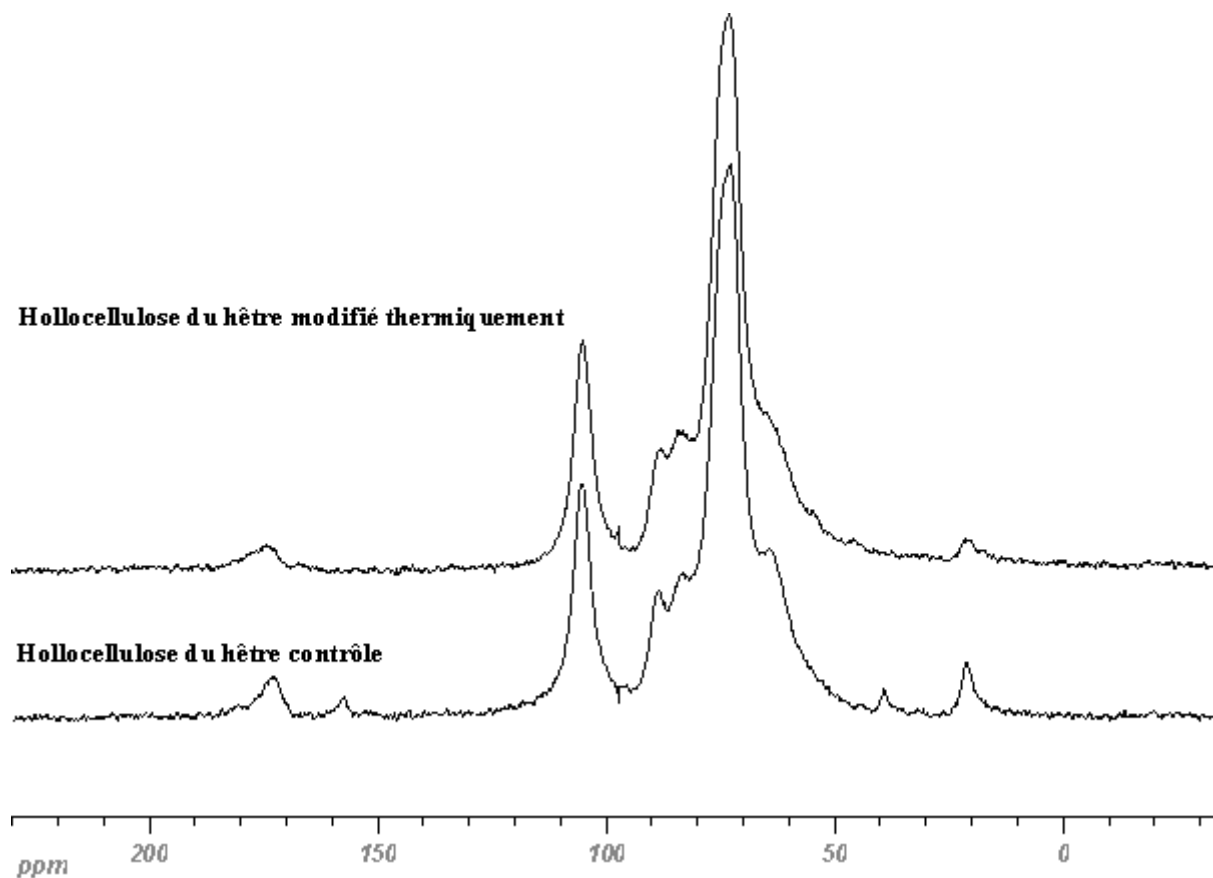


Figure 77. Spectres CP/MAS ^{13}C NMR de la fraction d'holocellulose modifiée thermiquement ou non

Les spectres RMN de la fraction d'holocellulose non modifiée thermiquement indiquent les signaux caractéristiques des polysaccharides du bois.

Contrairement aux résultats obtenus par Nguila et al. (2007) lors du traitement thermique d'holocellulose préalablement extraite, la formation de produits de déshydratation après le

traitement thermique de la fraction holocellulose est moins évidente. En effet, le spectre RMN de la fraction d'holocellulose obtenue à partir de la sciure du bois traité thermiquement indique une diminution des signaux correspondant aux groupements acétyle, mais ne présente pas les signaux à 35 et aux alentours de 135 ppm attribués aux produits de carbonisation. Plusieurs explications peuvent être à l'origine de ces différences.

- ces produits sont éliminés lors de l'extraction de l'holocellulose,
- ces produits formés en présence de lignine sont fixés à cette dernière et éliminés lors de la délignification,
- le taux de dégradation moins important obtenu dans notre étude ne permet pas la visualisation de ces produits (ML = 18% du bois utilisé dans notre étude comparée à des pertes de masse de 37 à 41% dans le cas du traitement de l'holocellulose dans les travaux de Nguila et al (2007).

La figure 78 montre les spectres RMN de la lignine de Klason du hêtre avant et après traitement thermique.

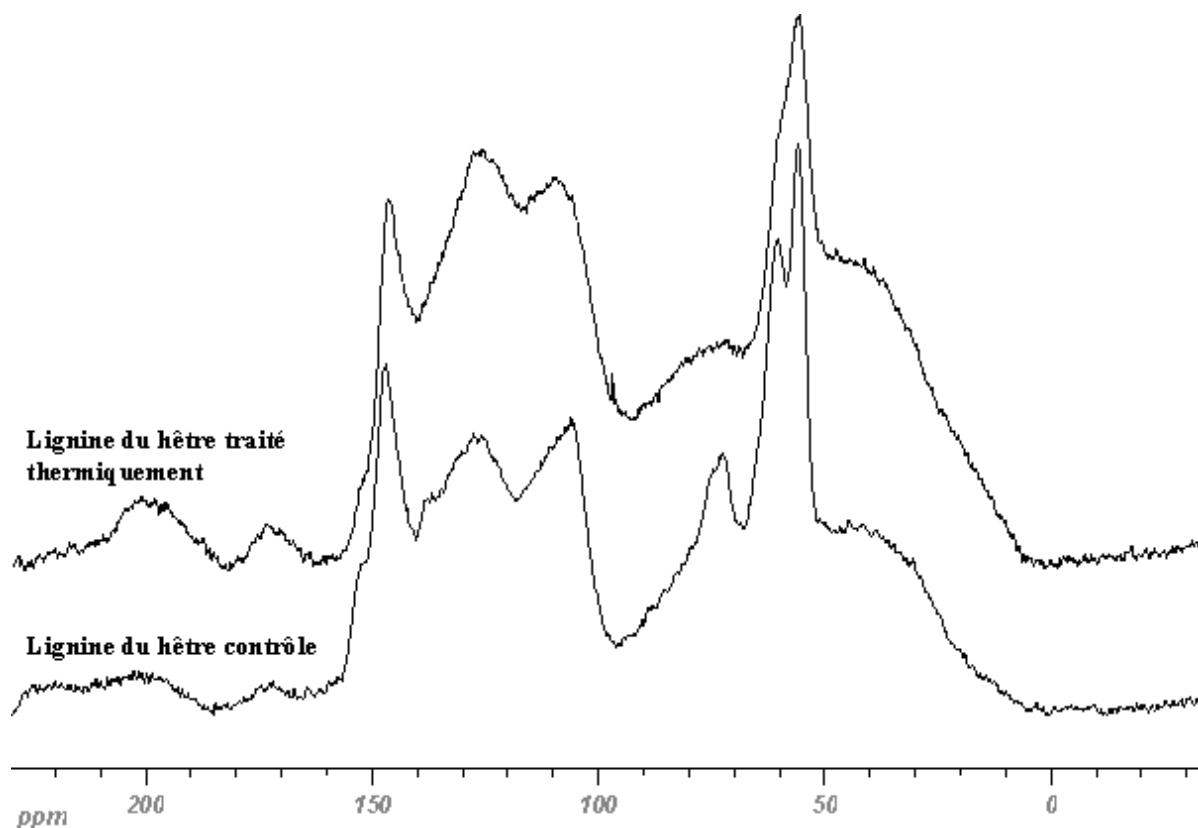


Figure 78. Spectres CP/MAS ^{13}C NMR de la fraction de la lignine de Klason modifiée thermiquement ou non

Les échantillons non traités présentent des signaux caractéristiques de la lignine indiquant l'efficacité de la procédure d'hydrolyse des polysaccharides. La principale différence après le traitement thermique concerne la disparition du large signal à 75 ppm attribuée à la présence d'unités saccharidiques résiduelles pouvant être ou non liées à la lignine.

Dans le même temps, une légère augmentation des signaux dans la région des carbones aliphatiques (10-50 ppm) et des carbones aromatiques ou vinyliques (110-160 ppm) est observée suggérant des réactions de réticulation. La formation des produits de déshydratation associés à la lignine est soutenue par les pourcentages de lignine de Klason et d'hollocellulose obtenus après traitement thermique. En effet, le rendement de la lignine de Klason augmente après traitement thermique tandis que celui de l'hollocellulose diminue.

Pour compléter nos analyses, nous nous sommes ensuite intéressé à l'analyse de la MWL (Milled Wood Lignin) extraite avant et après traitement thermique.

IV.1.3.2.2. Analyse RMN ^{13}C de la MWL

Les spectres RMN ^{13}C en phase liquide de la MWL de hêtre avant et après traitement thermique sont présentés sur la figure 79.

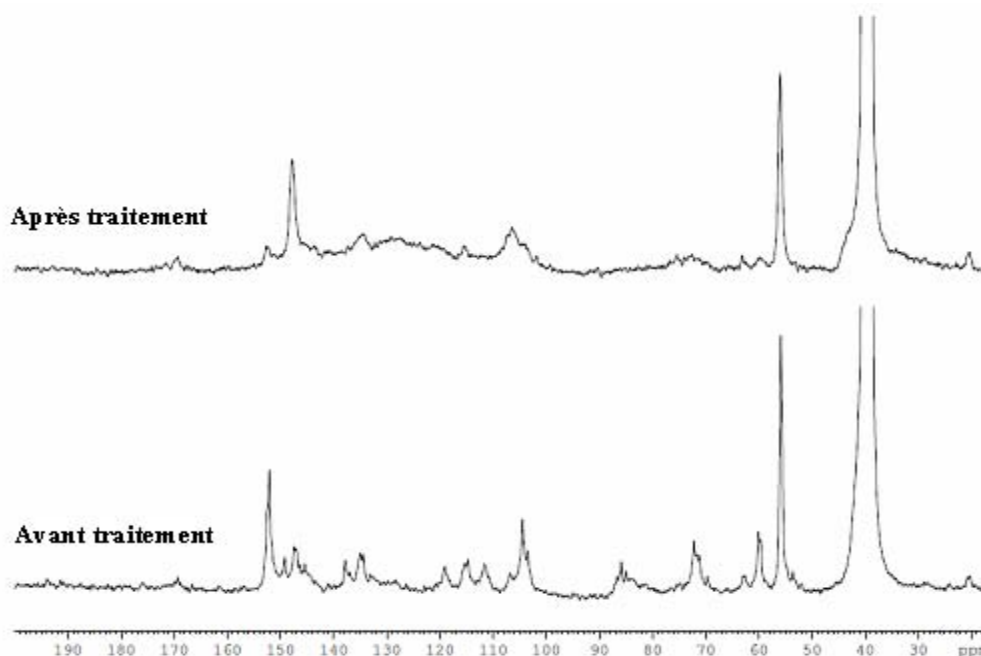


Figure 79. Spectres RMN ^{13}C quantitatifs de la MWL du bois de hêtre avant et après traitement thermique

L'absence des signaux entre 90 et 102 ppm indique une faible teneur en sucres résiduels dans la MWL. L'intégration des signaux entre 102 et 160 ppm a été utilisée comme référence en faisant l'hypothèse qu'elle correspondait à 6,12 carbones aromatiques (représentant tous les carbones aromatiques plus une contribution de 0,12 de la chaîne latérale non saturée des motifs coniferylques et coumaryliques). L'intégration des autres carbones peut alors être exprimé en nombre de carbone par cycle aromatique.

La région aromatique du spectre RMN peut être subdivisée en trois régions permettant d'obtenir différentes informations sur la substitution du cycle: les aromatiques protonés entre 102 et 123 ppm, les aromatiques condensés entre 123 et 140 ppm et les aromatiques oxygénés entre 140 et 160 ppm.

La région des aromatiques liés à un atome d'oxygène correspond aux carbones C-3, C-4 et C-5 du noyau aromatique (figure 80). La région des aromatiques condensés se compose des carbones C-1 ainsi que tous les carbones du cycle impliqués dans la réticulation, tels que les sous-structures β -5 ou 5-5. Par conséquent, une comparaison des valeurs d'intégration de ces 3 régions peuvent fournir des informations relatives au degré de condensation des fractions de la lignine (El Hage et al. 2009).

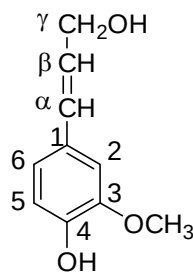


Figure 80. Numérotation des différents carbones du motif guaiacyl de la lignine

Le tableau 15 rapporte l'attribution des signaux et leur quantification dans les spectres de la MWL avant et après traitement thermique.

Tableau 15. Quantification et attribution des signaux présents dans les spectres RMN ^{13}C de la MWL de hêtre avant et après traitement thermique des groupes fonctionnels.

δ (ppm)	Distribution	Intensité	quantité/unité aromatique	
			avant	après
169	OCOCH ₃	moyenne	0,21	0,10
153-151	C3/C5 S étherifié	forte	1,12	0,22
150,5-149,5	C3 G étherifié	moyenne		
148-147	C4 G étherifié, C3C5 S non étherifié	moyenne	0,35	0,94
146	C3 G et C4 G non étherifié	moyenne		
145	C4 G non étherifié	faible		
138,5	C4 S	faible		
136	C1 G	moyenne		
134	C1 S	faible		
119	C6 G	moyenne	0,35	
115	C5 G	moyenne	0,35	
111	C2 G	moyenne	0,35	
106-102	C2/C6 S	moyenne	1,15	
89-78	C β dans $\beta\text{O}4$, C α dans $\beta 5$ et $\beta\beta$	moyenne	0,37	0,05
73-71	C α dans $\beta\text{-O-}4$	moyenne	0,76	0,37
64	C γ avec C α =O	faible	0,14	0,06
61	C γ dans $\beta\text{-O-}4$	forte	0,60	0,11
56	OCH ₃ dans G et S	forte	1,87	1,08
20	CH ₃ dans le groupe acétyle	moyenne	0,19	0,10
Attribution par type de carbone				
155-142	Aromatic C-O		2,47	1,67
142-124	Aromatic C-C		1,30	2,53
124-102	Aromatic C-H		2,08	1,92
90-58	Alk-O		1,87	0,59

La MWL de la sciure non traitée présente un signal intense à 151-153 ppm correspondant aux carbones C-3 et C-5 étherifiés (1,12/Ar), un signal à 147-148 ppm correspondant aux carbones C-3 et C-5 non étherifiés (0,35/Ar), des signaux à 111, 115 et 119 ppm correspondant aux carbones aromatiques liés à un atome d'hydrogène (0,35/Ar pour chaque), différents signaux entre 61 et 89 ppm correspondant aux carbones de la chaîne propyle et un signal intense à 56 ppm correspondant au groupement méthoxy (1,87/Ar). On observe également deux signaux à 169 ppm et 20 ppm correspondant à des motifs acétyle.

Après traitement thermique, le spectre de la MWL présente de fortes modifications. Les signaux des carbones aromatiques étherifiés diminuent fortement, alors que les carbones aromatiques liés à un hydroxyle phénolique augmentent. Dans le même temps, on observe selon les cas une

disparition ou une diminution des signaux des carbones aromatiques liés à des atomes d'hydrogène ainsi qu'aux carbones de la chaîne latérale. Ces modifications sont associées à une augmentation du bruit de fond du spectre de la MWL du bois traité thermiquement indiquant des modifications de la structure de la lignine similaires aux observations faites précédemment par RMN du solide sur les spectres du bois traité thermiquement. Le taux de groupements méthoxy diminue également après traitement thermique.

Ces différents résultats corroborent les observations faites précédemment en confirmant la dépolymérisation de la lignine et la participation des intermédiaires formés dans de nouvelles réactions de polymérisation et de réticulation, qui peuvent avoir lieu soit avec la lignine, soit avec les produits furaniques résultant de la dégradation des sucres.

IV.1.3.2.3. Analyse RMN ^{31}P de la MWL

Pour compléter nos résultats, les deux fractions de la MWL modifiée thermiquement ou non ont été phosphorylées avec le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane en présence de cyclohexanol comme étalon interne et analysés avec RMN ^{31}P selon une méthode décrite par Granata et Argyropoulos (1995). Les spectres sont présentés dans la figure 81.

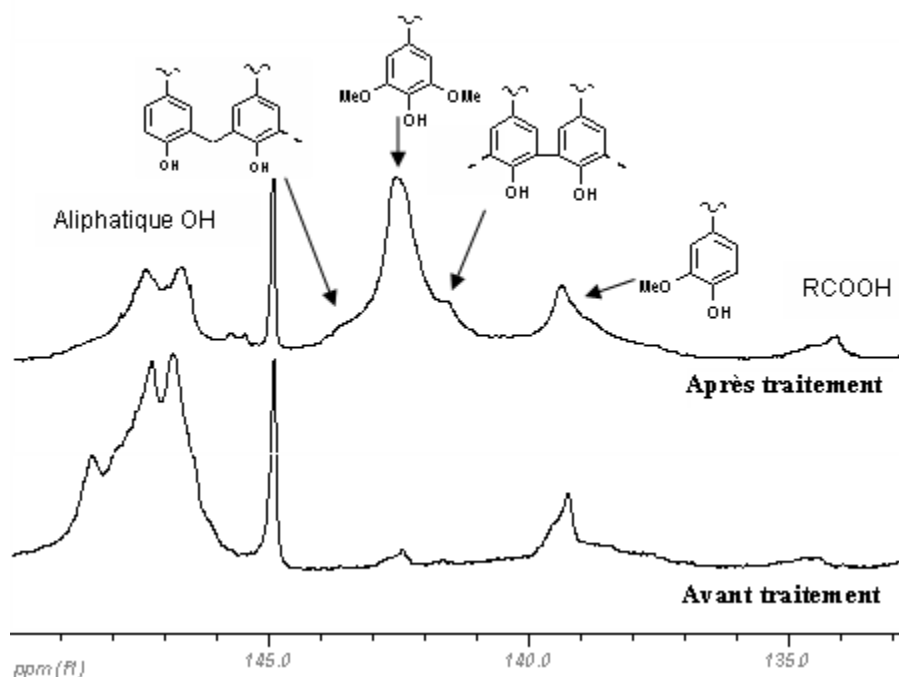


Figure 81. Spectres RMN du ^{31}P de la MWL du bois de hêtre avant et après traitement thermique

Le spectre RMN de la MWL du bois non traité indique la présence d'unités guaiacyl à 139 ppm et syringyle en plus faible quantité à 142 ppm, une quantité considérable des groupes hydroxyles aliphatiques entre 146 et 149 ppm, ainsi que de petites quantités de OH d'acide carboxylique à 134 ppm.

Après le traitement thermique, les quantités d'acide carboxylique augmentent légèrement probablement du fait de l'hydrolyse de fonctions ester ou à des oxydations en position benzylique.

On observe également une forte augmentation des hydroxyles phénoliques dans la région entre 136 à 144 ppm (syringyle + guaiacyl) correspondant probablement à la scission des liaisons β -O-4. Dans les deux cas, on observe un élargissement des pics après traitement thermique attribuable à la formation de produits de condensation sur les structures précédentes. En effet selon Granata et Argyropoulos (1995), les deux épaulements de 141,5 et 143,5 ppm peuvent respectivement être attribués à des structures 5,5'-biphénolique et diarylméthane condensés. Parallèlement, une diminution importante des unités OH aliphatiques est observée résultant de réactions de substitution et d'élimination sur la chaîne latérale.

IV.2. Effet de la température de traitement sur la composition chimique du peuplier

Nous avons également étudié l'effet de la température de traitement sur la composition chimique du bois. Cette étude a été réalisée sur le peuplier traité selon le programme de four décrit dans la figure 56 (page 111) à des températures de 200, 210, 220, 230 et 240°C.

IV.2.1. Composition élémentaire de la sciure

La composition élémentaire du peuplier traité à différentes températures en fonction de la perte de masse est présentée dans le tableau 16.

Tableau 16. Composition élémentaire du peuplier non traité et traité à différentes températures en fonction de la perte de masse

Conditions de traitement		Perte de masse (%)	%C	%H	%O	O/C**	H/C**
Température (°C)	Durée* (min)						
Peuplier contrôle	-	0	49	6	45	0,69	1,47
200	945	5,2	50,9	5,8	43,2	0,64	1,37
210	670	5,1	51,5	6	42,4	0,62	1,40
220	600	5,2	51,6	6,1	42,4	0,62	1,42
230	580	6,3	51,5	6	42,4	0,62	1,40
240	575	5,3	51,6	6	42,4	0,62	1,40
210	1120	9,3	51,9	6	42,2	0,61	1,39
220	770	9,6	51,9	6	42,1	0,61	1,39
230	625	10,3	52,6	6	41,5	0,59	1,37
240	590	10,3	52,7	6	41,3	0,59	1,37
220	2240	14,6	54,1	5,8	40,1	0,56	1,29
230	930	14,3	53,5	5,9	40,6	0,57	1,32
240	650	14,9	54,1	5,9	40	0,55	1,31

*durée totale du traitement

** rapport atomique

Les résultats montrent une forte augmentation de la teneur en carbone pour tous les échantillons traités thermiquement. Cette augmentation est directement liée à la perte de masse de l'échantillon. En outre, la composition élémentaire pour une même perte de masse obtenue après traitement à différentes températures est assez semblable. Ces résultats indiquent clairement qu'il n'y a pas de différences significatives constatées entre les différentes conditions de traitement correspondant à la même perte de masse. Même si la cinétique des réactions impliquées dans les processus de thermodégradation varie en fonction des températures de traitement, les pertes de masse observées sont assez semblables dans la gamme de températures utilisées. On observe toutefois une différence marquée sur les vitesses des réactions de thermodégradation qui varient de façon importante entre 200 et 240°C. A 200°C, les réactions sont extrêmement lentes si bien que seule la perte de masse de 5% a été obtenue. Dans tous les cas, il semble que les réactions de thermodégradation sont assez similaires et que seules les énergies d'activation directement liées à la température varient.

De même, le pourcentage d'oxygène diminue alors que celui d'hydrogène reste stable. La diminution de la teneur en oxygène induit indirectement une augmentation de la teneur en

carbone du bois traité thermiquement conduisant à une diminution des rapports O/C et H/C. La diminution progressive du rapport H/C est indicative de la formation de structures contenant des carbones insaturés tels que des cycles aromatiques (Baldock et Smernik (2002).

L'utilisation du diagramme de Van Krevelen (H/C en fonction de O/C), en association avec les résultats de Baldock et Smernik (2002), nous a permis de confirmer ici aussi l'implication de réactions de déshydratation comme principales réactions à l'origine de la thermodégradation du bois de peuplier. Sur la figure 82 est présenté comme exemple le peuplier traité à 240°C.

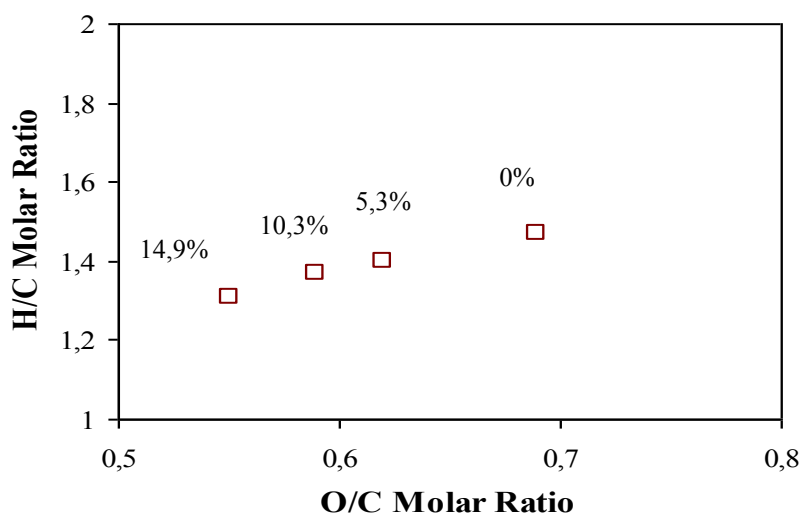


Figure 82. Diagramme de Van Krevelen du peuplier à 240°C en fonction de la perte de masse

Comme précédemment, nous nous sommes intéressés aux corrélations existant entre la teneur en carbone, la teneur en oxygène ou le rapport O/C et la perte de masse.

La figure 83 représente l'évolution du pourcentage de carbone en fonction de la perte de masse du peuplier traité à différentes températures.

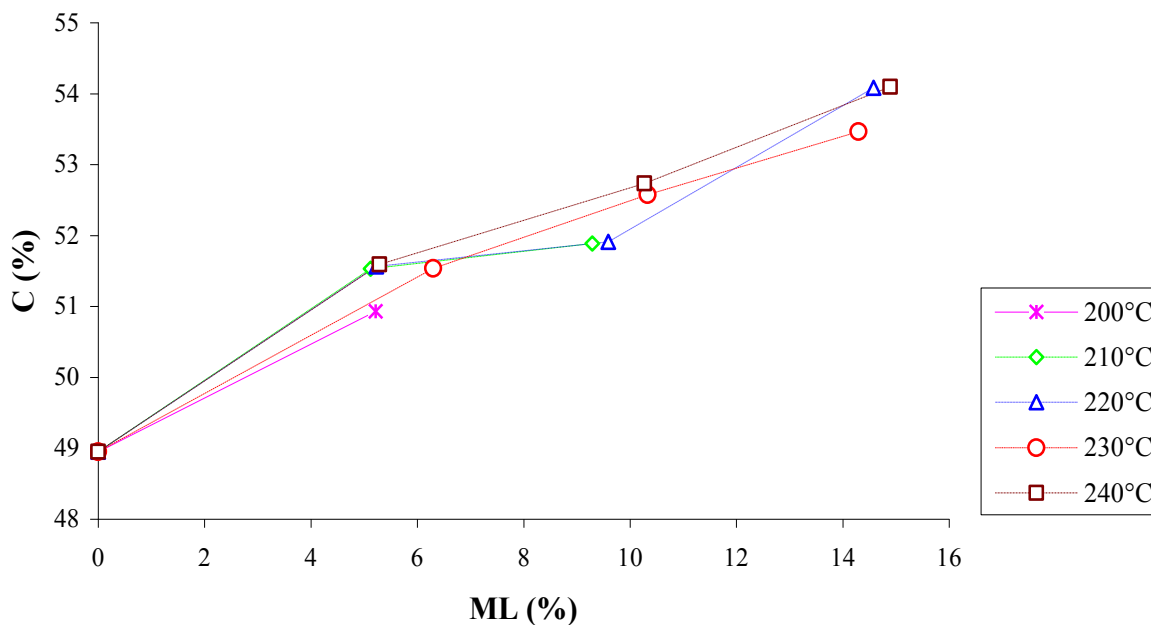


Figure 83. Corrélation entre la perte de masse (ML%) et le pourcentage de carbone (%C) pour le peuplier traité à différentes températures

Quelque soit la température de traitement, le pourcentage de carbone augmente en fonction de la perte de masse. Même si cette relation n'est pas entièrement linéaire, on observe une relativement bonne corrélation entre ces deux valeurs.

La figure 84 représente l'évolution du pourcentage d'oxygène en fonction de la perte de masse du peuplier traité à différentes températures.

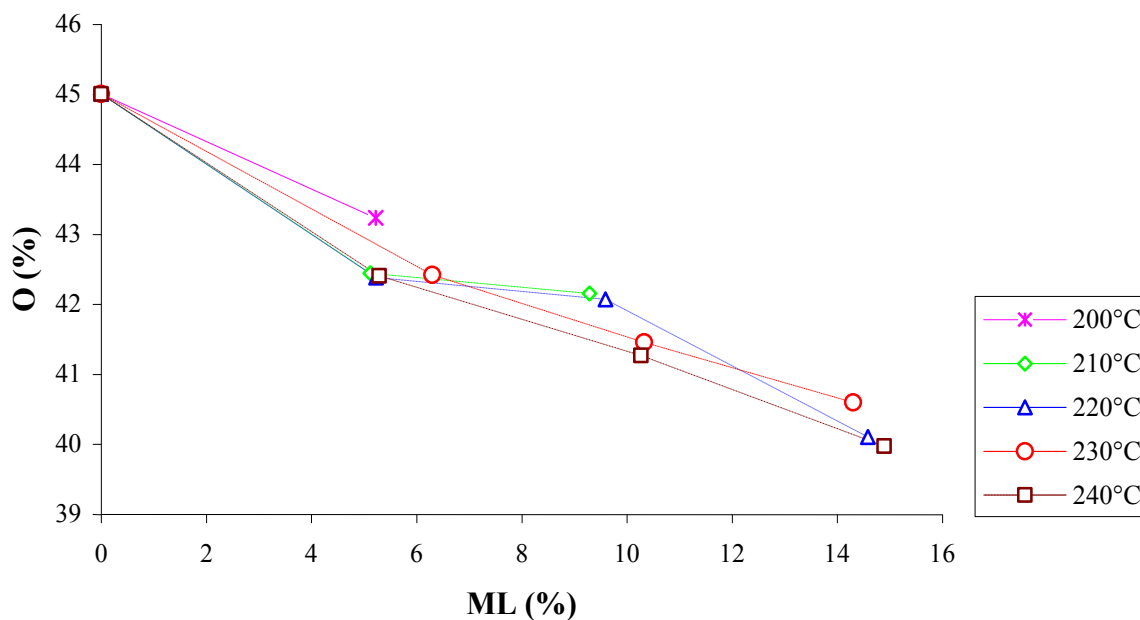


Figure 84. Corrélation entre la perte de masse (ML%) et le pourcentage d'oxygène (%O) pour le peuplier traité à différentes températures

La teneur en oxygène présente une bonne corrélation avec la perte de masse quelque soit la température de traitement et confirme les observations faites précédemment avec le pourcentage de carbone.

Ces 2 valeurs peuvent être utilisées indifféremment pour prédire la perte de masse. Toutefois, de manière à mieux prendre en compte les interactions possibles entre l'évolution du pourcentage de carbone et de celui d'oxygène au cours des réactions de thermodégradation, il nous a semblé intéressant d'utiliser le rapport O/C comme indicateur de la perte de masse.

La relation entre la perte de masse due au traitement thermique et le rapport O/C est illustrée sur la figure 85.

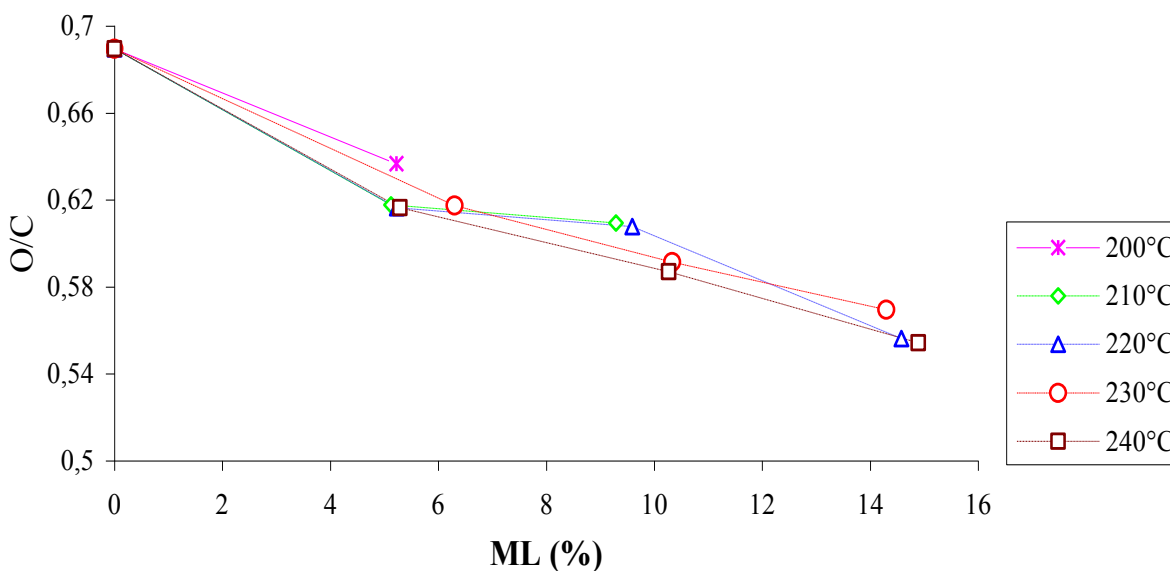


Figure 85. Corrélation entre la perte de masse (ML%) due à la thermodégradation et le rapport O/C pour le peuplier traité à différentes températures

Indépendamment des conditions de traitement, le rapport O/C diminue de façon presque linéaire avec l'augmentation de la perte de masse quelque soit la température de traitement, ce qui indique que le ratio O/C peut être un marqueur utile de l'intensité du traitement. Cette diminution est en accord avec les réactions de thermodégradation mentionnées précédemment.

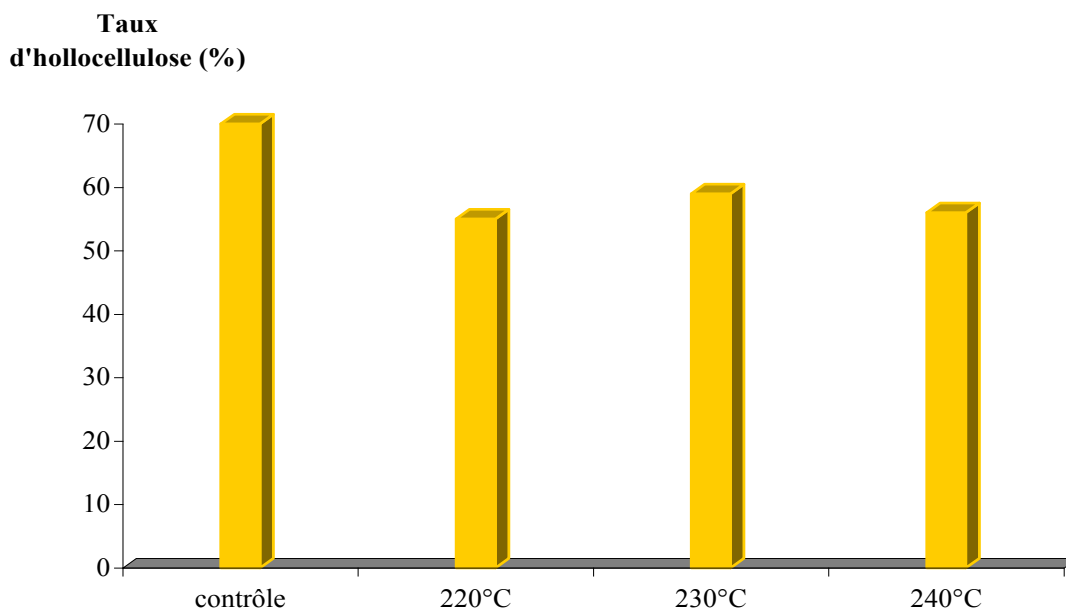
De façon similaire à ce qui avait été observé par Nguila et al. (2009), la forte diminution du rapport O/C en fonction de l'intensité du traitement indique que des quantités non négligeables de produits de déshydratation se recombinaient avec la matrice lignocellulosique du bois.

Pour comparer l'effet de la température sur les réactions de thermodégradation à l'origine de ces changements de composition élémentaire, nous avons complété nos résultats en analysant l'évolution des polymères du bois.

IV.2.2. Analyse des polysaccharides

Nous avons, comme précédemment, analysé le taux d'hollocellulose du peuplier non traité et traité à différentes températures en nous limitant aux échantillons ayant perdu environ 15% de leur masse.

La figure 86 présente l'évolution du taux d'hollocellulose du peuplier en fonction des conditions de traitement thermique.



Figures 86. Evolution du taux d'hollocellulose du peuplier après traitement à différentes températures

Dans tous les cas, et quelque soit la température de traitement, le taux d'hollocellulose diminue d'environ 10 % après traitement thermique. Cette baisse est due principalement aux hémicelluloses qui sont plus sensibles à la thermodégradation.

L'analyse des monosaccharides obtenus après hydrolyse, pour chaque type de traitement, est donnée dans le tableau 17.

Tableau 17. Composition des monosaccharides du peuplier avant et après traitement thermique à différentes températures pour une perte de masse d'environ 15%

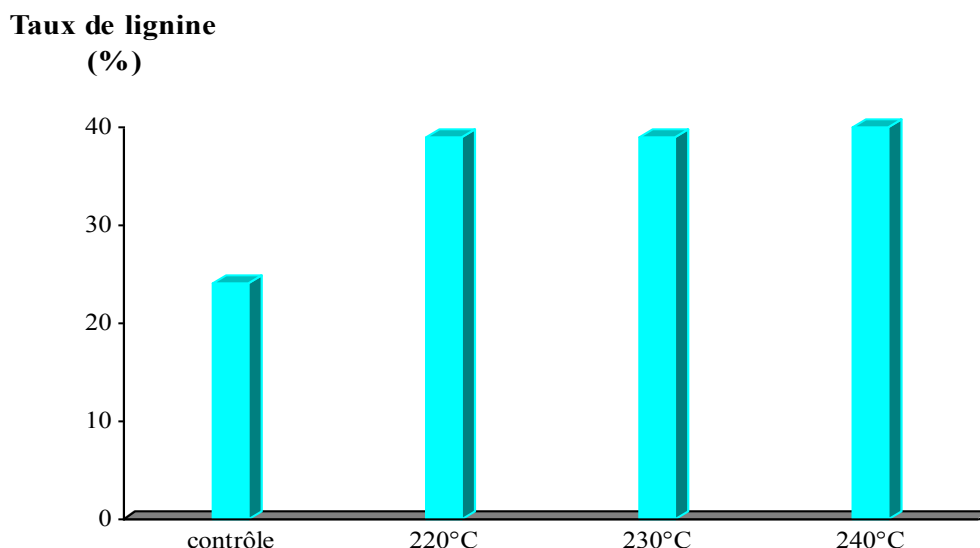
température de traitement (°C)	Perte de masse (%)	Arabinose (%)	Galactose (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)
contrôle	0	0,84	1,04	35,59	18,04	4,86
220	14,6	0,23	0,20	36,50	5,76	2,68
230	14,3	0,26	0,72	36,15	5,05	2,02
240	14,9	0,25	0,24	37,39	4,69	2,99

Le taux des sucres obtenus après hydrolyse diminue dans les échantillons traités thermiquement, à l'exception du glucose qui augmente légèrement.

La forte réduction du taux des monosaccharides, et en particulier du xylose après traitement thermique, confirme la thermodégradation sélective des hémicelluloses tandis que la cellulose semble peu affectée. La perte de masse est donc directement liée à la thermodégradation des hémicelluloses.

IV.2.3. Analyse de la lignine

La figure 87 présente l'évolution du taux de la lignine de Klason des échantillons de peuplier avant et après traitement à différentes températures et ayant perdu environ 15% de leur masse.



Figures 87. Evolution du taux de la lignine du peuplier pour différentes conditions de traitement thermique

Le contenu de lignine de Klason augmente d'environ 15% après traitement thermique. Cette augmentation est due à la condensation des sous-produits issus de la dégradation des hémicelluloses avec la lignine. Ces condensations de sous-produits issus de la dégradation des hémicelluloses sont en accord avec l'augmentation du contenu de carbone rapporté précédemment.

IV.3. Effet de la vitesse de montée en température sur la composition chimique du bois de peuplier

Cette partie concerne l'effet de la vitesse de montée en température sur la composition chimique du bois. L'étude a été réalisée sur le peuplier traité selon le programme de four décrit dans la figure 64 (page 119) à 230°C et à différentes vitesses de montée en température (0,25-0,5-1-2°C.min⁻¹).

IV.3.1. Composition élémentaire de la sciure

La composition élémentaire et les pertes de masses du peuplier traité à 230°C avec différentes vitesses de montée en température est présentée dans le tableau 18.

Tableau 18. Composition élémentaire du peuplier non traité et traité à 230°C et à différentes vitesses de montée en température en fonction de la perte de masse

Conditions de traitement		Perte de masse (%)	%C	%H	%O	O/C**	H/C**
Vitesse (°C/min)	Durée* (min)						
Témoin	-	0	49,0	6	45,01	0,69	1,48
0,25	730	6,1	51,6	6,2	42,22	0,61	1,44
0,5	635	5,1	51,3	6,1	42,59	0,62	1,44
1	580	6,3	51,5	6,0	42,42	0,62	1,41
2	560	6,1	51,2	5,9	42,90	0,63	1,38
0,25	825	10,3	52,1	5,8	42,10	0,61	1,34
0,5	695	10,0	51,8	5,9	42,33	0,61	1,36
1	625	10,3	52,6	6,0	41,46	0,59	1,36
2	620	10,2	51,9	5,9	42,21	0,61	1,37
0,25	1460	14,5	53,0	5,8	41,15	0,58	1,32
0,5	1145	15,0	53,0	5,8	41,20	0,58	1,32
1	930	14,3	53,5	5,9	40,60	0,57	1,33
2	1150	15,1	53,1	5,9	40,96	0,58	1,33

*durée totale du traitement

** rapport atomique

La teneur en carbone augmente avec l'intensité du traitement (perte de masse). En même temps, le pourcentage d'oxygène diminue alors que celui d'hydrogène reste stable. La vitesse de montée en température pour atteindre la température finale de traitement influence peu la composition

élémentaire qui est à nouveau fortement corrélée à la perte de masse. La composition élémentaire pour une même perte de masse est assez semblable indiquant à nouveau peu de différences entre les différentes conditions de traitement.

L'évolution du rapport O/C en fonction des conditions de traitement et de la perte de masse est rapportée dans la figure 88.

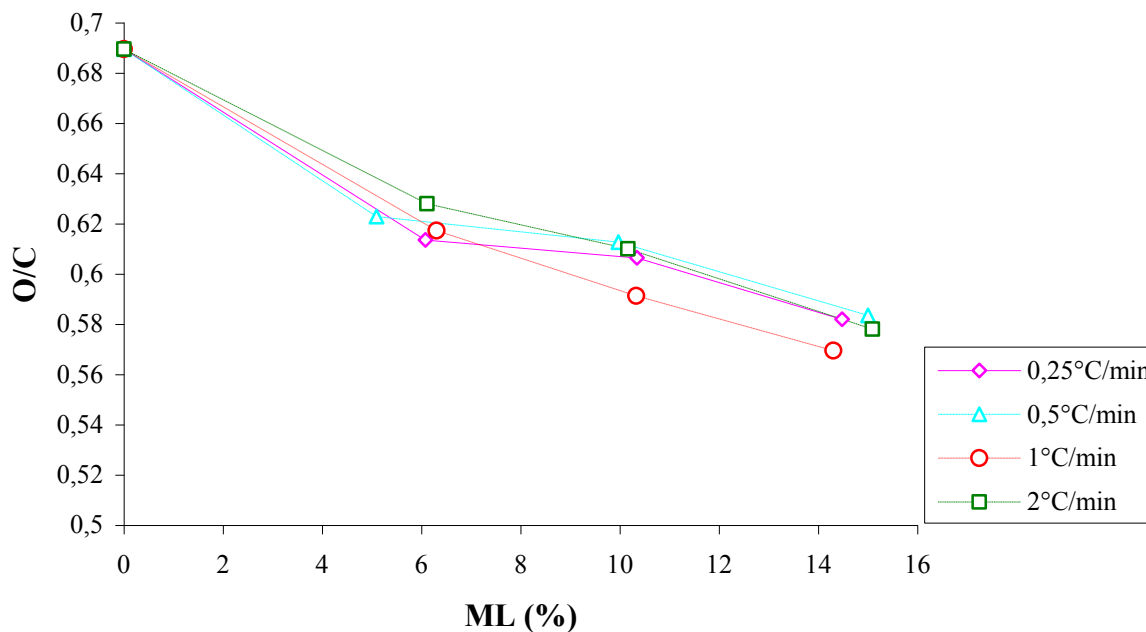


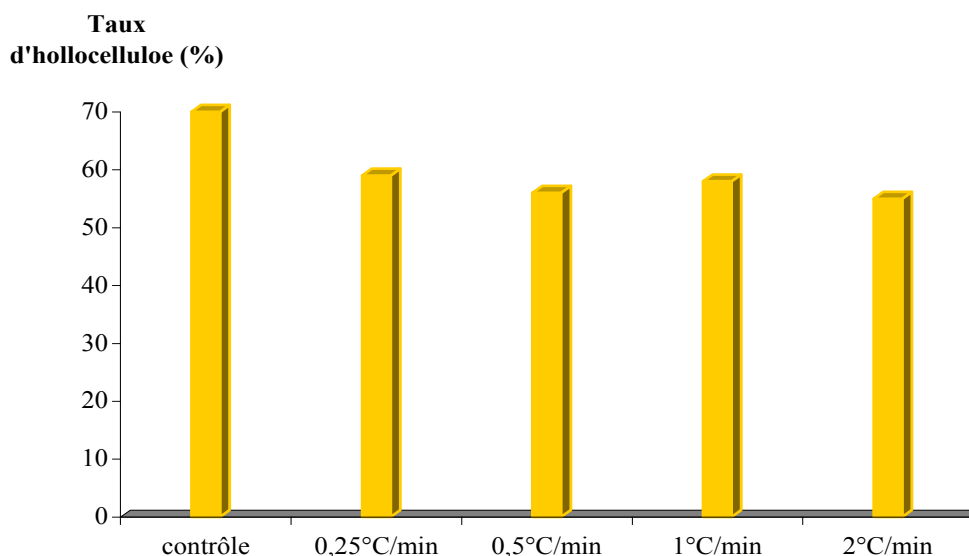
Figure 88. Corrélation entre la perte de masse (ML%) et le rapport O/C pour le peuplier traité à 230°C pour différentes vitesses de montée en température

Indépendamment des conditions de traitement, le rapport O/C diminue de façon presque linéaire en fonction de la perte de masse. Cette bonne corrélation permet encore d'envisager l'utilisation du rapport O/C comme un indicateur intéressant de l'intensité du traitement du peuplier quelque soit les conditions de traitement thermique.

IV.3.2. Analyse des polysaccharides

Nous avons comme précédemment analysé le taux d'hollocellulose et la nature des unités osidiques du peuplier non traité et de celui traité à 230°C pour différentes vitesses de montée en température. Les analyses ont été réalisées sur les échantillons ayant perdu environ 15% de leur masse initiale.

La figure 89 présente l'évolution du taux d'hollocellulose du peuplier en fonction des conditions de traitement thermique.



Figures 89. Evolution du taux d'hollocellulose du peuplier après traitement à 230°C pour différentes vitesses de montée en température

Dans tous les cas et quelque soit la vitesse de montée en température, le taux d'hollocellulose diminue d'environ 10-15% après traitement thermique sans indiquer de différence importante entre les différentes conditions de traitement. En effet, les deux échantillons traités avec des vitesses de montée en température de 0,25 et 1°C.min⁻¹ présentent des pertes de masse de 14,5 et 14,3% respectivement, alors que ceux traités avec des vitesses de 0,5 et 2°C.min⁻¹ présentent des pertes de masse de 15 et 15,1% expliquant les légères différences observées.

L'analyse des sucres obtenus après hydrolyse acide est présentée dans le tableau 19.

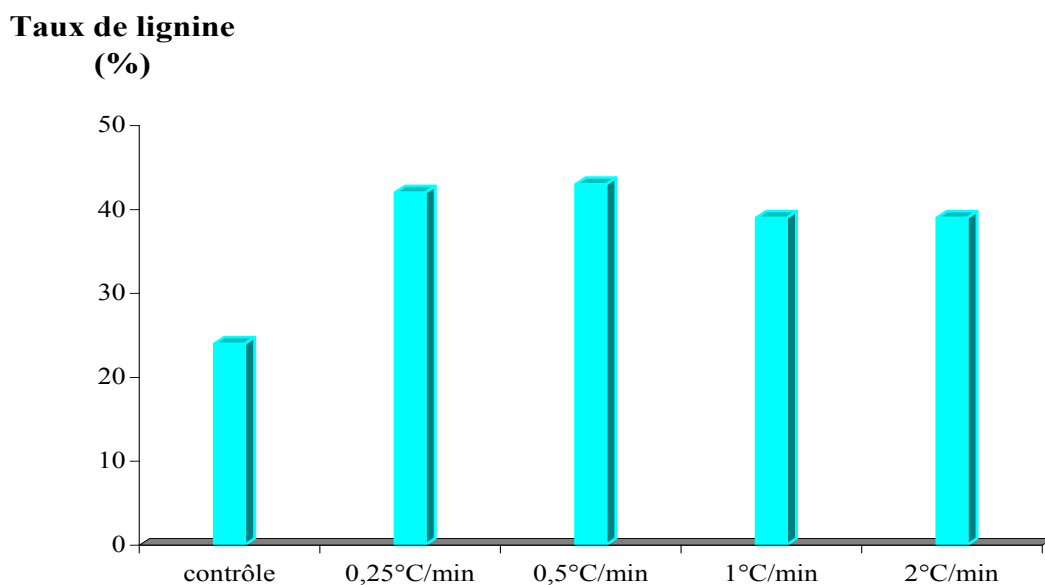
Tableau 19. Composition des monosaccharides du peuplier avant et après traitement thermique à 230°C pour différentes vitesses de montée en température

vitesse (°C.min ⁻¹)	Perte de masse (%)	Arabinose (%)	Galactose (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)
témoin	0	0,84	1,04	35,59	18,04	4,86
0,25	14,5	0,16	0,57	36,86	5,36	1,25
0,5	15,0	0,29	0,41	37,76	4,56	2,47
1	14,3	0,26	0,72	36,15	5,05	2,02
2	15,1	0,30	0,40	38,85	4,9	2,05

Sans grande surprise, on observe à nouveau une forte diminution du taux des différents sucres après traitement thermique à l'exception du taux de glucose qui a tendance à augmenter légèrement traduisant à nouveau la dégradation préférentielle des hémicelluloses. L'augmentation du taux de glucose est un peu plus surprenante, mais peut probablement s'expliquer par une accessibilité plus importante de la cellulose après traitement thermique permettant une meilleure hydrolyse du polymère.

IV.3.3. Analyse de la lignine

La figure 90 présente l'évolution du taux de la lignine de Klason du peuplier avant et après traitement à 230°C pour différentes vitesses de montée en température pour des échantillons ayant perdu environ 15% de leur masse.



Figures 90. Evolution du taux de la lignine du peuplier traité à 230 °C pour différentes vitesses de montée en température

Le taux de la lignine de Klason augmente de façon assez similaire quelque soit la vitesse de montée en température. Comme indiqué précédemment, la forte augmentation observée (25% → 42% en moyenne) ne peut s'expliquer par la simple dégradation des monosaccharides en substances volatiles ou hydrosolubles, mais implique vraisemblablement des réactions de

recondensation des sous produits de dégradation des hémicelluloses dans le bois pouvant ou non être liés à la lignine.

IV.4. Conclusion

Les résultats de cette étude ont montré que le traitement thermique du bois dégrade les hémicelluloses et affecte la lignine par des réactions de dépolymérisation et de recondensation. Ceci est illustré par l'augmentation du taux de la lignine de Klason et la diminution du taux d'holocellulose associée à la disparition des unités osidiques constitutives des hémicelluloses. L'étude menée sur la MWL démontre clairement que le réseau polymère de la lignine est affecté au cours du traitement thermique. Le clivage des liaisons β -aryl-éther a été clairement démontré comme une des réactions de dépolymérisation principale.

Ces dégradations sont à l'origine de l'augmentation de la teneur en carbone et de la diminution de la teneur en oxygène. Le pourcentage de carbone, le pourcentage d'oxygène ou le rapport O/C sont fortement corrélés à la perte de masse due au traitement thermique permettant d'envisager l'utilisation de ces valeurs comme indicateurs de l'intensité du traitement pouvant être par la suite corrélée à l'augmentation de la durabilité aux basidiomycètes.

La corrélation entre la perte de masse due à l'action de différents agents de pourriture blanche ou brune a donc été envisagée. Pour cela les différents échantillons de bois traités dans des conditions différentes ont été exposés à différents champignons et la durabilité du bois évalué.

Chapitre V. Prédiction de la durabilité du bois traité thermiquement aux champignons de pourriture

La composition chimique du bois traité thermiquement dépend fortement des réactions de thermodégradation survenant lors du traitement dépendant elles mêmes de la température et de la durée de traitement. Par ailleurs, il est admis que le bois traité thermiquement possède une meilleure résistance aux champignons basidiomycètes et que cette amélioration de durabilité est directement liée à l'intensité du traitement thermique à l'origine des réactions de thermodégradation conditionnant la perte de masse (Hakkou et al. 2006, Welzbacher et al. 2007a et b). Il semble dès lors possible de prédire la durabilité d'un échantillon de bois traité thermiquement en se basant sur la perte de masse résultant des réactions de thermodégradations. Cependant, alors que la perte de masse est une donnée relativement facile à mesurer à l'échelle du laboratoire, cette dernière est beaucoup plus difficile à déterminer à l'échelle industrielle, où la masse anhydre du bois avant traitement n'est généralement pas disponible. C'est pourquoi, l'utilisation d'un marqueur chimique comme le rapport O/C apparaît comme une approche intéressante pour déterminer la perte de masse due aux réactions de thermodégradation et par conséquent prédire la durabilité.

Afin de valider cette démarche, nous nous sommes successivement intéressés dans ce chapitre à la détermination de la durabilité des différents échantillons traités thermiquement face à différents champignons basidiomycètes, puis aux corrélations existant entre la perte de masse due à la dégradation fongique avec le rapport O/C des échantillons et avec la perte de masse due aux réactions de thermodégradation.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous sommes intéressés à l'effet des extractibles sur l'amélioration de la durabilité du bois pour compléter nos connaissances sur ce dernier point.

V.1. Prédiction de la durabilité du bois traité thermiquement à l'aide du rapport O/C

V.1.1. Effet du traitement thermique à 230°C sur la résistance aux attaques fongiques

Nous avons testé la durabilité des différentes essences traitées ou non avec différents basidiomycètes préconisés dans la norme EN 113 : trois champignons de la pourriture brune : *Poria placenta*, *Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum* et un champignon de la pourriture blanche : *Coriolus versicolor*. Les résultats de durabilité avec *Coriolus versicolor* ne seront pas présentés dans ce chapitre du fait d'un manque de virulence de ce dernier se traduisant par des pertes de masse (WL) inférieures à 6% avec le bois non traité, alors que ces dernières devraient être supérieures à 25% pour que le champignon soit considéré comme suffisamment virulent.

Les résultats obtenus avec les cinq essences présentées précédemment traitées à 230°C pour des pertes de masse de 5, 10 et 15% approximativement sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20. Pertes de masse dues à l'attaque fongique des 5 essences en fonction de l'intensité du traitement

Durée de traitement* (min)	Perte de masse thermique (ML%)	Perte de masse causée par <i>Poria placenta</i> (WL%)	Perte de masse causée par <i>Coniophora puteana</i> (WL%)	Perte de masse causée par <i>Gloeophyllum trabeum</i> (WL%)
Peuplier non traité	0	29,6	24,4	23,8
580	6,3	19,4	14,5	11,2
625	10,3	13,6	5,1	3,6
930	14,3	1,0	0,6	0,3
Hêtre non traité	0	25,4	29,2	26,9
580	5,5	10,9	11,1	5,9
610	10,9	5,6	3,7	2,4
765	15,2	0,5	0,3	0,2
Frêne non traité	0	23,7	29,1	25,3
570	6,6	13,4	18,0	7,1
585	10,2	6,9	6,9	3,2
625	15,4	0,9	0,2	0,2
Pin non traité	0	25,0	24,5	29,1
590	5,4	17,2	7,5	10,2
780	9,8	4,5	2,1	3,1
2375	14,5	0,2	0,3	0,1
Sapin non traité	0	24,6	21,8	28,1
580	4,8	20,2	8,1	11,3
720	10,3	5,5	3,6	2,4
1640	14,7	0,2	0,2	0,2

*durée totale du traitement

Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté une augmentation de la durabilité du bois traité thermiquement face aux trois agents de pourriture brune. En effet, alors que les témoins de toutes les essences sont fortement dégradés (WL supérieures à 20%), les échantillons traités thermiquement présentent des pertes de masse moins importantes. L'amélioration de la durabilité est proportionnelle à la perte de masse induite par le traitement thermique. La durabilité des différents échantillons devient totale pour des pertes de masse comprises entre 12 et 15%. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature montrant que la durabilité conférée du bois traité thermiquement augmente avec l'intensité du traitement (Hakkou et al. 2006, Welzbacher et al. 2007a et b, Metsä-Kortelainen et Viitanen 2009, Boonstra et Tjeerdsma 2006).

Les figures 91 à 93 rapportent l'évolution de la perte de masse due à l'attaque fongique (WL) en fonction de la perte de masse due à la dégradation thermique (ML).

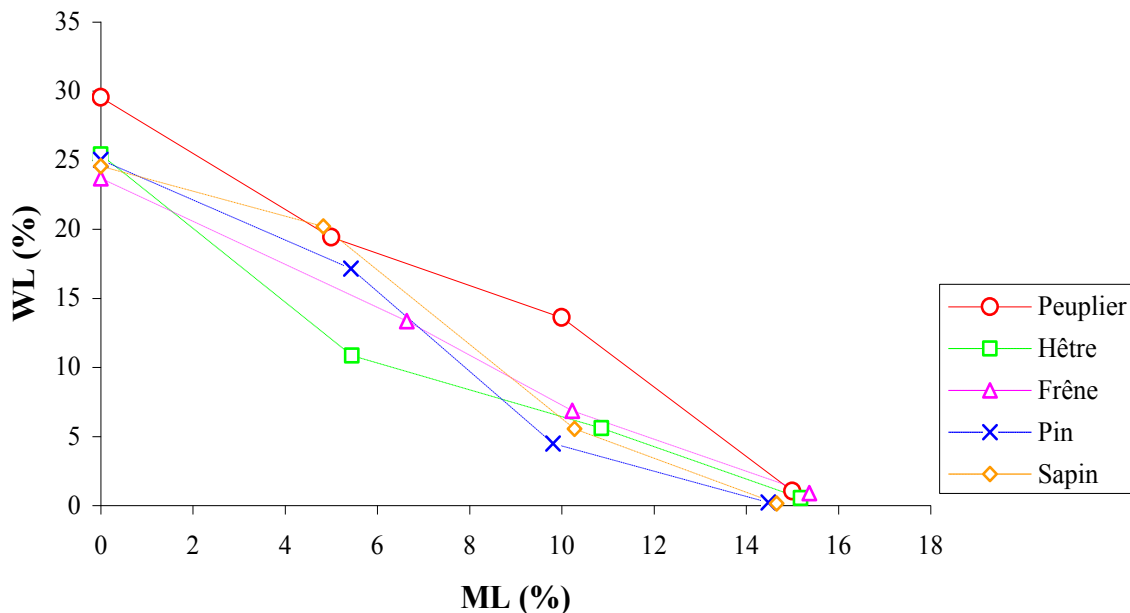


Figure 91. Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de la thermodégradation (ML) et celle causée par *Poria placenta* (WL)

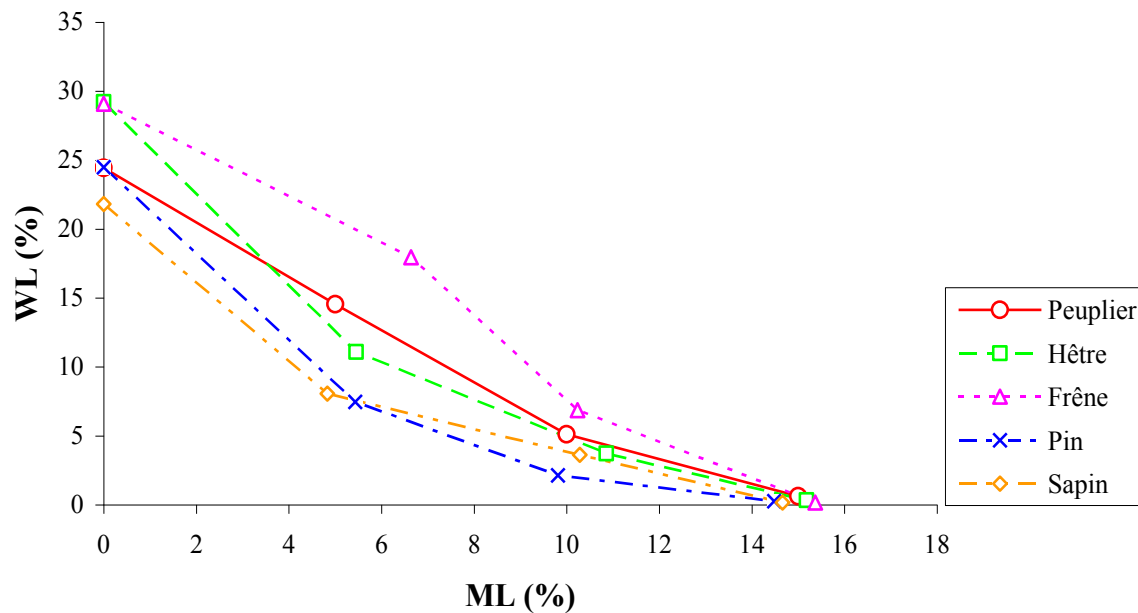


Figure 92. Corrélation entre la perte de masse thermique (ML) et celle causée par *Coniophora puteana* (WL)

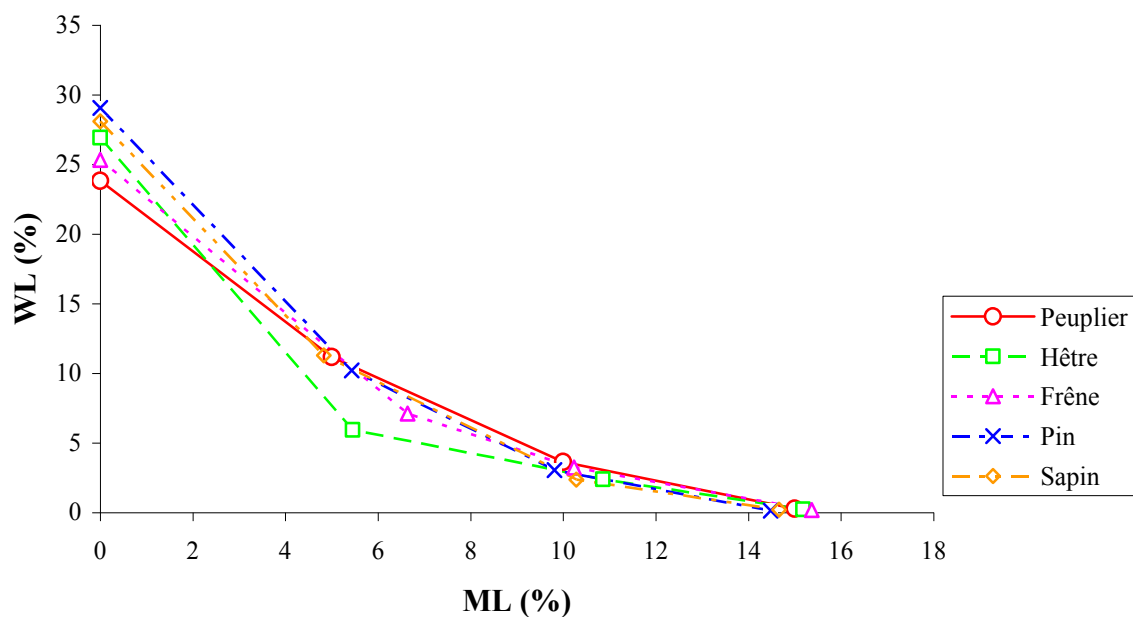


Figure 93. Corrélation entre la perte de masse thermique (ML) et celle causée par *Gloeophyllum trabeum* (WL)

Même si la relation entre ML et WL n'est pas totalement linéaire, il semble tout de même raisonnable de tracer une courbe de tendance linéaire permettant de relier la perte de masse due à l'attaque fongique à celle due aux réactions de thermodégradation. La perte de masse due aux réactions de thermodégradation étant directement proportionnelle à l'évolution de la composition centésimale, nous avons représenté sur le même graphe les relations entre ML, WL et O/C pour chaque essence étudiée en fonction des trois champignons utilisés.

Les figures 94, 95, 96, 97 et 98 présentent cette relation pour le bois de peuplier, de hêtre, de frêne de pin et de sapin traité à 230°C respectivement.

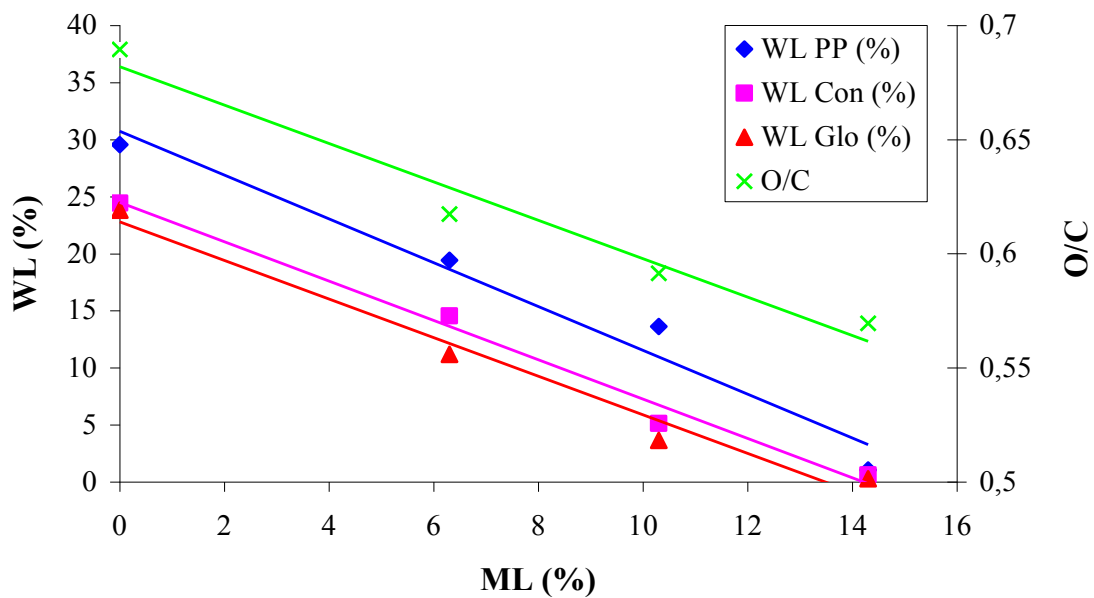


Figure 94. Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de thermodégradation (ML), la perte de masse fongique (WL) et le rapport O/C pour le peuplier traité à 230°C

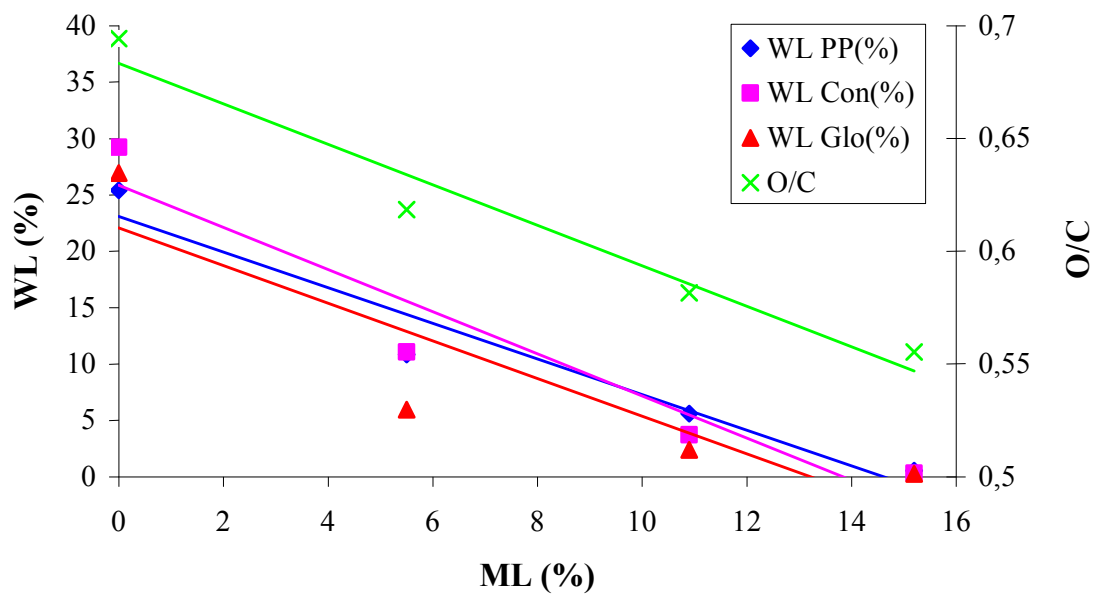


Figure 95

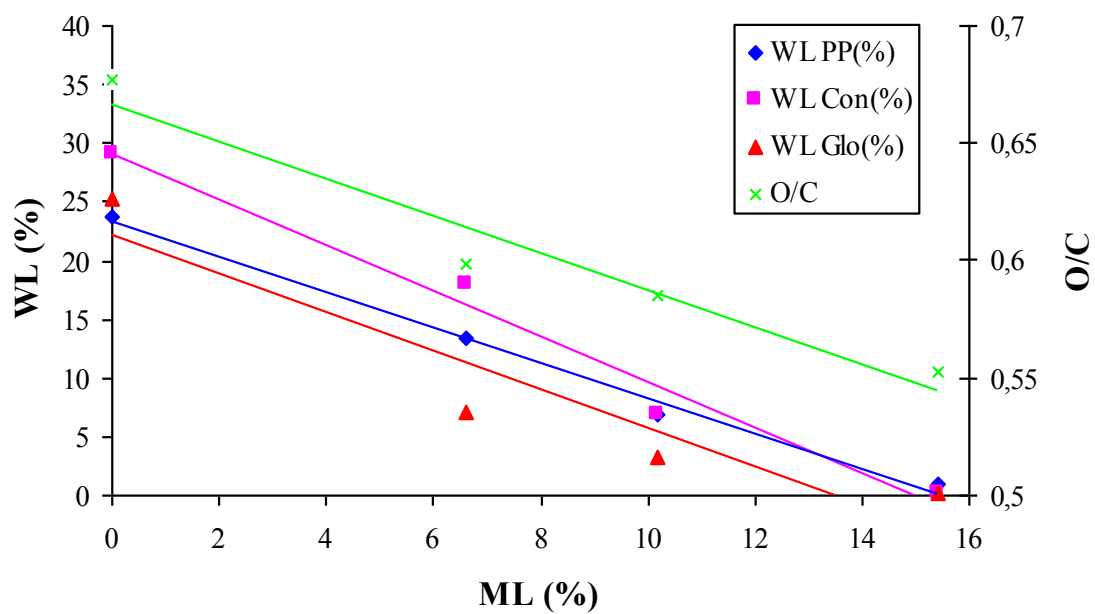


Figure 96. Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de thermodégradation (ML), la perte de masse fongique (WL) et le rapport O/C pour le frêne traité à 230°C

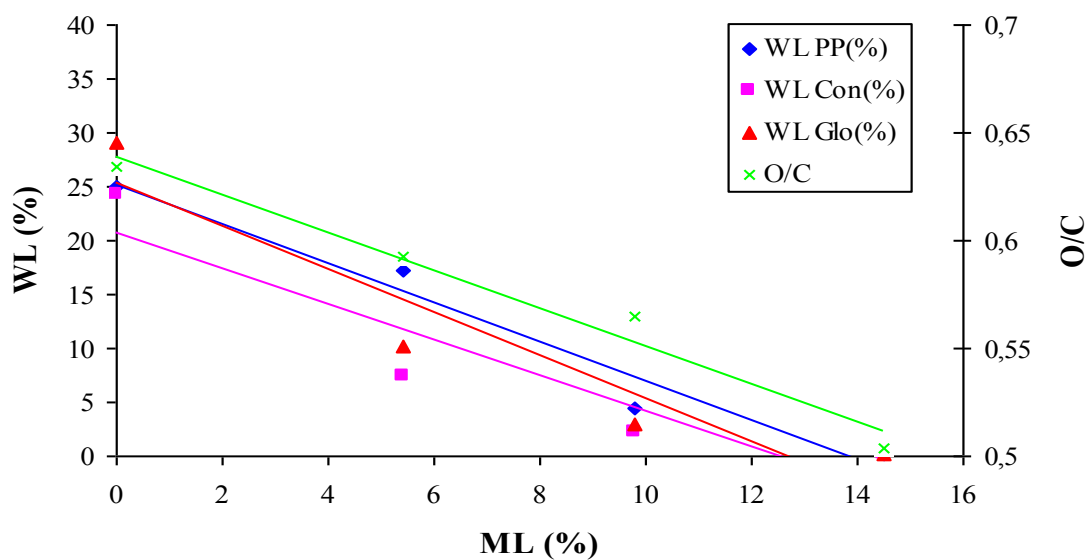


Figure 97. Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de thermodégradation (ML), la perte de masse fongique (WL) et le rapport O/C pour le pin traité à 230°C

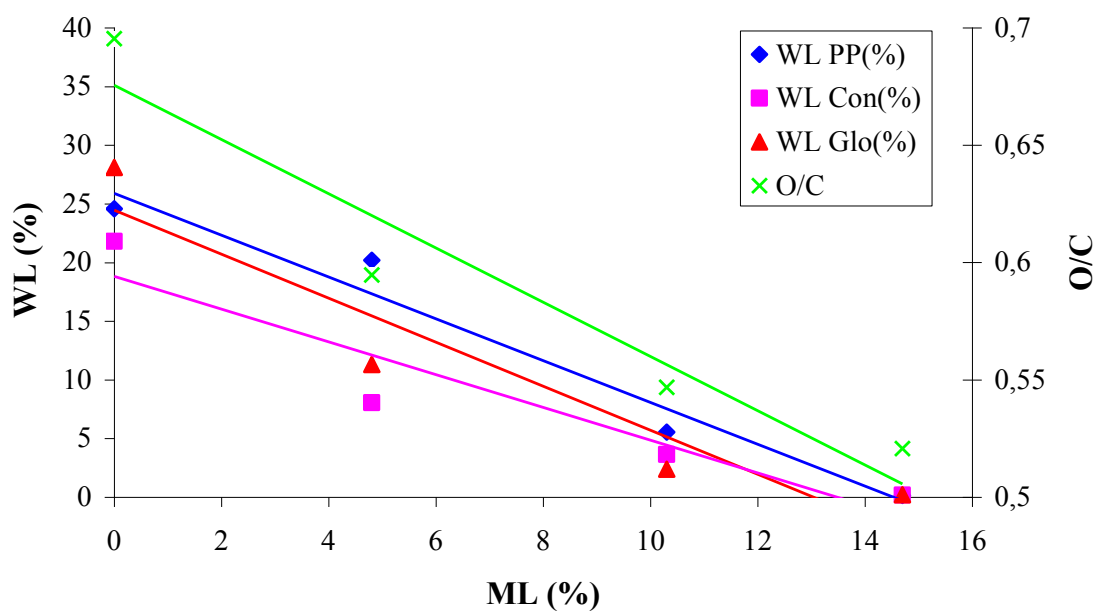


Figure 98. Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de thermodégradation (ML), la perte de masse fongique (WL) et le rapport O/C pour le sapin traité à 230°C

L'allure générale des graphiques précédents est relativement similaire. Partant d'un rapport O/C pouvant être déterminé par analyse élémentaire après traitement thermique, il est possible de prédire une perte de masse ML, qui peut à son tour permettre de prédire la perte de masse WL et donc la durabilité conférée suite au traitement thermique.

Dans tous les cas, le bois des différentes essences devient totalement durable aux différents agents de pourriture brune pour des pertes de masse dues à la dégradation thermique comprises entre 12 et 15%. Ces valeurs de pertes de masse correspondent à un rapport O/C d'environ 0,56 dans le cas des bois de feuillus et de 0,52 pour ceux de résineux.

Il semble donc possible de définir une valeur critique du rapport O/C au dessous de laquelle le bois traité thermiquement peut être considéré comme durable vis-à-vis des agents de dégradation précédents. Il semble néanmoins important de valider ces résultats sur une population plus importante d'échantillons de façon à cerner avec certitude les potentialités du rapport O/C comme indicateur de la durabilité du bois. Disposant d'un nombre d'essais importants réalisés avec le peuplier, nous avons choisi ce dernier pour valider la méthode.

V.1.2. Validation de la pertinence du rapport O/C comme indicateur de la durabilité conférée du peuplier

Ayant montré que la température de traitement ainsi que la vitesse de montée en température influençaient relativement peu la composition élémentaire du bois de peuplier pour une perte de masse donnée, nous avons décidé d'utiliser ces derniers comme population représentative.

Les différents échantillons de peuplier traités à des températures différentes pour des pertes de masse identiques ou avec des montées en température différentes ont été exposés aux champignons et les pertes de masses déterminées après 16 semaines. Les résultats sont rapportés dans le tableau 21.

Tableau 21. Perte de masse due à l'attaque fongique des trois champignons du bois de peuplier en fonction de l'intensité de traitement

Conditions de traitement		Perte de masse (%)	Perte de masse causée par <i>Poria placenta</i> (WL%)	Perte de masse causée par <i>Coniophora puteana</i> (WL%)	Perte de masse causée par <i>Gloeophyllum trabeum</i> (WL%)
Conditions de traitement	Durée ^a (min)				
Témoin	-	0	29,6	24,4	23,8
Essais réalisés à des températures différentes pour une même montée en température (1°C/min)					
200 ^b	945	5,2	17,7	14,3	9,8
210 ^b	670	5,1	21,1	13,8	9,4
220 ^b	600	5,2	18,5	14,3	10,4
230 ^b	580	6,3	19,4	14,5	11,2
240 ^b	575	5,3	18,6	15,5	10,9
210 ^b	1120	9,3	15,5	4,9	3,0
220 ^b	770	9,6	14,5	4,7	3,1
230 ^b	625	10,3	13,6	5,1	3,6
240 ^b	590	10,3	16,3	5,4	3,2
220 ^b	2240	14,6	1,8	0,8	0,7
230 ^b	930	14,3	1,0	0,6	0,3
240 ^b	650	14,9	1,6	0,8	0,3
Essais réalisés à 230°C avec des montées en températures différentes					
0,25 ^c	730	6,1	19,8	13,9	10,7
0,5 ^c	635	5,1	18,6	14,2	11,3
1 ^c	580	6,3	19,4	14,5	11,2
2 ^c	560	6,1	22,1	14,4	11,8
0,25 ^c	825	10,3	10,4	4,8	3,5
0,5 ^c	695	10,0	14,3	4,9	4,4
1 ^c	625	10,3	13,6	5,1	3,6
2 ^c	620	10,2	14,1	5,4	3,8
0,25 ^c	1460	14,5	0,5	0,4	0,2
0,5 ^c	1145	15,0	0,7	0,4	0,2
1 ^c	930	14,3	1,0	0,6	0,3
2 ^c	1150	15,1	1,0	0,2	0,3

^a Durée totale du traitement^b Température de traitement (°C)^c Montée en température (°C.min⁻¹)

Comme précédemment, seuls les trois champignons de pourriture brune ont montré une virulence suffisante pour valider les tests biologiques.

On remarque, comme dans le cas des essais réalisés avec les cinq essences, que la durabilité conférée du bois augmente avec l'intensité du traitement. Alors que les bois non traités peuvent être considérés comme non durables (pertes de masse supérieures à 23.8%), les bois traités

thermiquement voient leur durabilité augmenter progressivement en fonction de leur niveau de thermodégradation. Les échantillons traités pour des pertes de masse dues à la thermodégradation (ML) d'environ 5% voient leurs pertes de masse causée par l'attaque fongique (WL) passer à 19 jusqu'à 10% selon le type de champignon, ceux traités pour une ML d'environ 10% à 15-3% et enfin ceux traités pour une ML d'environ 15% à moins de 1%.

Nous avons ensuite tracé les corrélations existantes entre la ML et le rapport O/C (figure 99) et celles entre ML et WL pour les trois champignons utilisés (figures 100, 101 et 102).

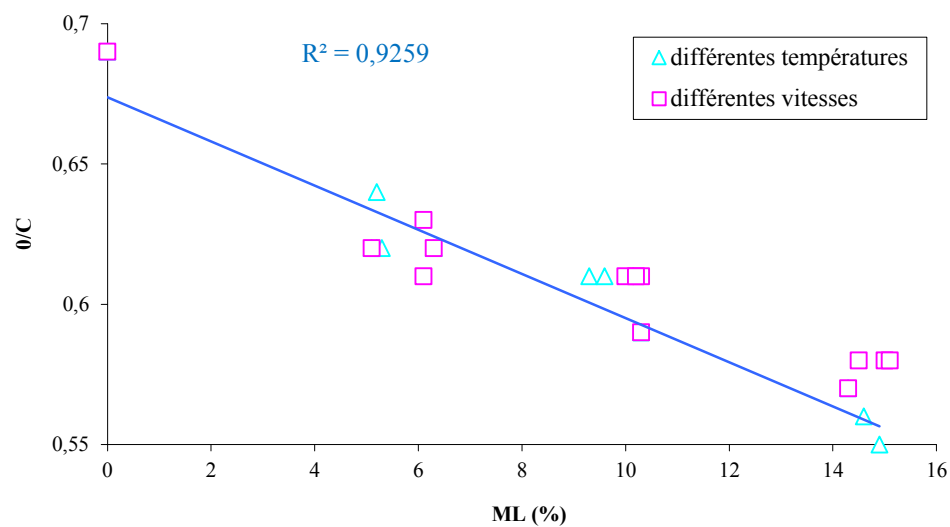


Figure 99. Corrélations entre la perte de masse due à la dégradation thermique (ML) et le rapport O/C d'échantillons de peuplier traités dans différentes conditions

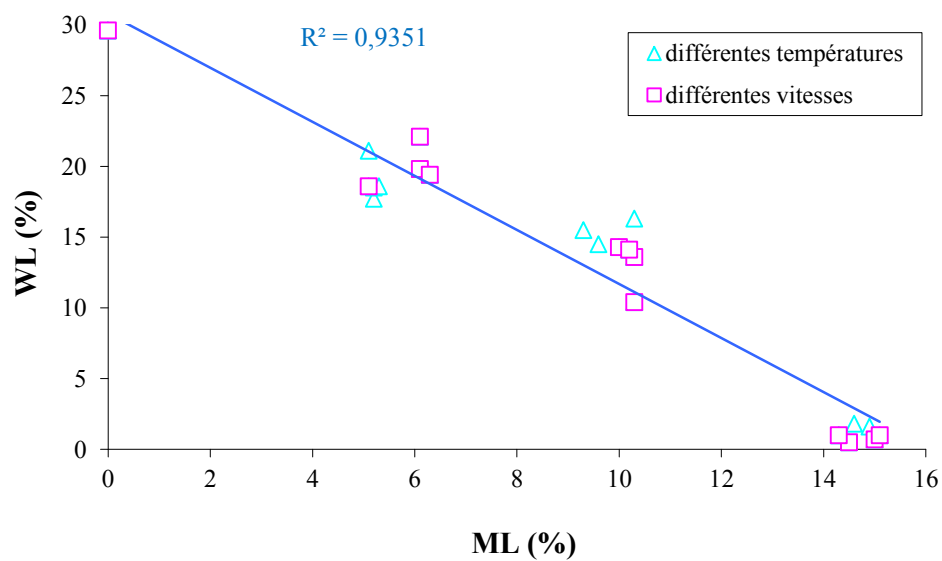


Figure 100. Corrélations entre la perte de masse due à la dégradation thermique (ML) et la perte de masse (WL) causée par *Poria placenta* d'échantillons de peuplier traités dans différentes conditions

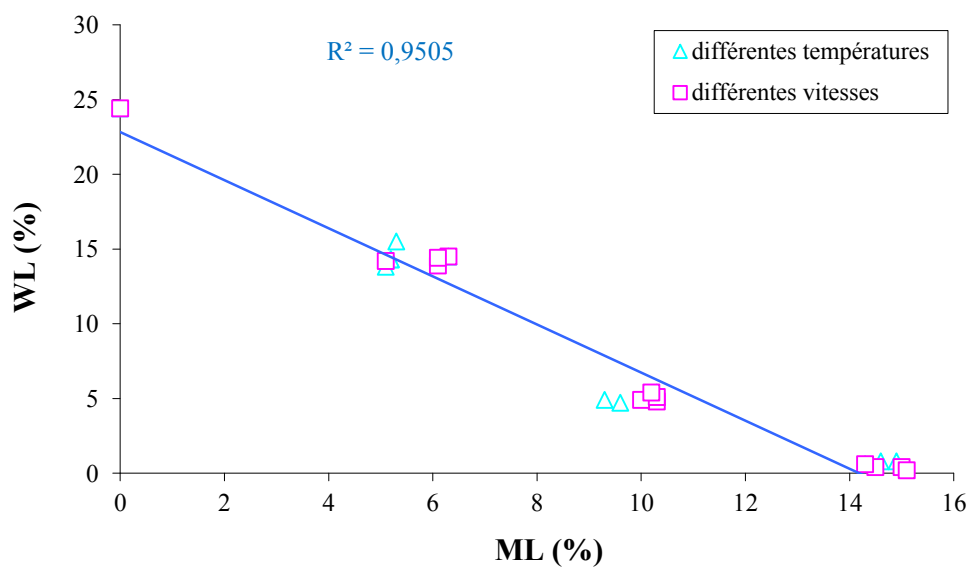


Figure 101. Corrélations entre la perte de masse due à la dégradation thermique (ML) et la perte de masse (WL) causée par *Coniophora Puteana* d'échantillons de peuplier traités dans différentes conditions

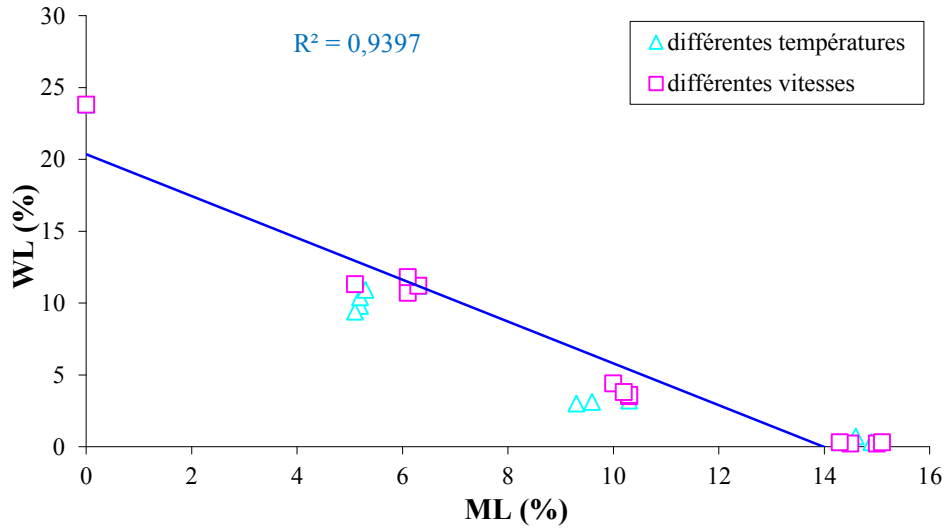


Figure 102. Corrélations entre la perte de masse due à la dégradation thermique (ML) et la perte de masse (WL) causée par *Gloeophyllum trabeum* d'échantillons de peuplier traités dans différentes conditions

Comme cela avait été observé dans le cas des différentes essences traitées à 230°C, on observe une bonne corrélation entre le rapport O/C et la perte de masse due aux réactions de thermodégradation. Il apparaît donc possible d'établir une droite d'étalonnage pour une essence donnée permettant de prédire l'intensité du traitement thermique dans des conditions données en fonction d'un rapport O/C mesuré *à posteriori* suite à un traitement industriel.

La corrélation observée entre la perte de masse due à la dégradation thermique (ML) et la perte de masse due à l'attaque fongique causée par *Poria placenta* après 16 semaines est bonne et permet de prédire la durabilité conférée du bois traité thermiquement à partir d'une valeur de O/C mesurée sur l'échantillon.

Les corrélations observées dans les cas de *Coniophora Puteana* et *Gloeophyllum trabeum* sont également possibles, mais il semble que la perte de masse (ML) de 15% déterminée arbitrairement au début de notre étude soit trop importante et que la durabilité soit déjà atteinte pour des valeurs inférieures. C'est pourquoi, nous avons retracé les graphes en supprimant les valeurs à 15% (figure 103).

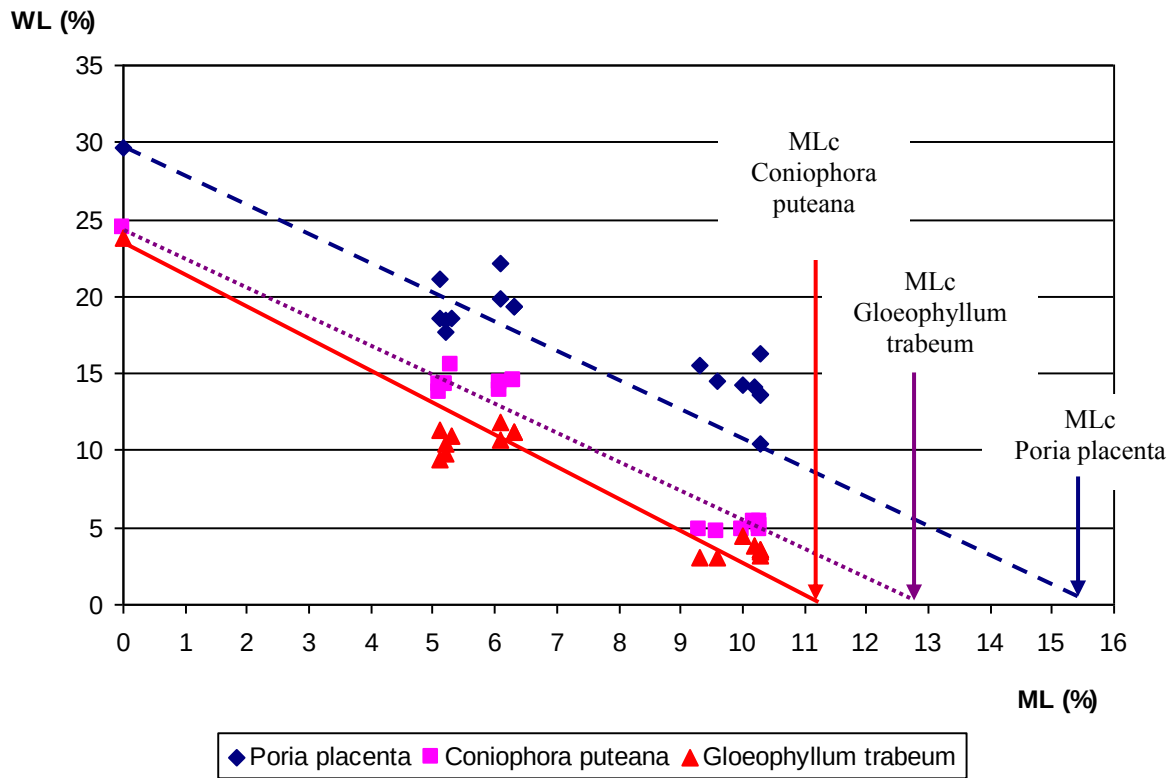


Figure 103. Prédiction de la valeur critique de perte de masse (MLc) à partir de laquelle le bois devient durable vis-à-vis des différents basidiomycètes de pourriture brune

La valeur critique de perte de masse (ML) pour atteindre la durabilité aux attaques fongique varie en fonction de la nature de pourriture brune utilisée. On peut raisonnablement fixer une valeur comprise entre 11 et 15% comme valeur minimale pour atteindre la durabilité. Cet ordre de grandeur est en accord avec les valeurs généralement rapportées dans la littérature (Welzbacher et al. 2007a, Mburu et al. 2007, Šušteršič et al. 2010, Chaouch et al. 2010).

MLc correspond à une valeur de rapport O/C au dessous de laquelle le bois traité thermiquement peut être considéré comme durable vis-à-vis des agents de pourriture.

V.2. Effet des extractibles sur la durabilité du bois traité thermiquement

L'augmentation de la durabilité du bois traité thermiquement peut s'expliquer par différentes raisons (Weiland et Guyonnet 2003, Kamdem *et al.* 2002) :

- l'augmentation du caractère hydrophobe du bois, limitant le transport capillaire de l'eau dans le matériau et limitant ainsi la croissance du champignon par manque d'eau
- la formation durant le traitement de produits de dégradation de type extractibles ayant un caractère toxique pour les champignons
- la modification de la structure des polymères du bois inhibant les systèmes enzymatiques fongiques impliqués dans la dégradation du bois.
- la forte dégradation des hémicelluloses considérées comme la source de carbone la plus facilement assimilable par les champignons empêchant leur développement.

Différents travaux antérieurs menés au laboratoire (Hakkou et al. 2006, Lekounougou et al. 2009) tendent à montrer que la dégradation des hémicelluloses et la modification de la structure des polymères du bois sont les deux principales raisons de l'amélioration de la durabilité du bois traité thermiquement.

Récemment, Peters et al. (2009) ont rapporté que certains extractibles du bois de hêtre modifié thermiquement avaient des propriétés fongicides en montrant que ces derniers étaient capables de rendre le bois durable lorsqu'ils étaient imprégnés dans du bois de hêtre non traité thermiquement.

De manière à mieux cerner l'effet des extraits générés durant le traitement thermique sur les champignons de pourriture, nous avons analysé les extraits des cinq essences non traitées et traitées et testé l'effet de ces dernières sur la croissance des champignons.

V.2.1. Evolution des taux d'extraits durant le traitement thermique

L'extraction a été réalisée sur les échantillons des différentes essences traitées ou non à 230°C pour des pertes de masse de l'ordre de 5, 10 et 15%. De manière à récupérer la quantité la plus importante d'extractibles, nous avons choisi de réaliser l'extraction avec un mélange

toluène/éthanol. La figure 104 montre l'évolution des taux d'extraits après extraction avec un mélange toluène/éthanol en fonction de la perte de masse.

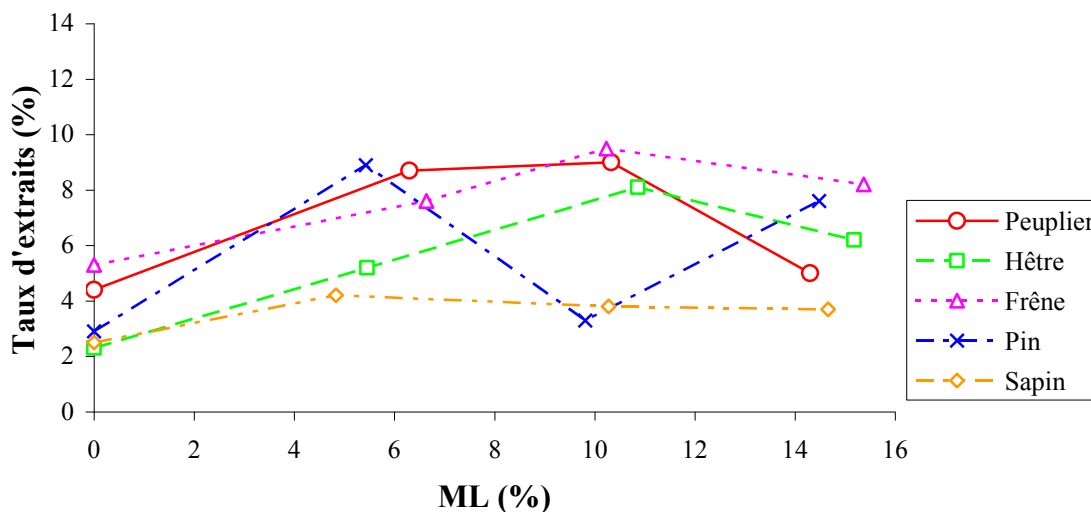


Figure 104. Evolution des taux d'extraits avec un mélange toluène/éthanol en fonction de la perte de masse pour les différentes essences étudiées

De manière générale, la couleur des solutions d'extractibles s'assombrit considérablement dans le cas des extraits issus de bois traités thermiquement indiquant l'intervention de nombreuses réactions de thermodégradation.

A l'exception du pin qui présente un comportement assez différent des autres essences, on observe une légère augmentation du taux d'extrait dans un premier temps jusqu'à des pertes de masse de l'ordre de 10%, puis une légère diminution par la suite. Les feuillus semblent un peu plus sensibles à la thermodégradation que les résineux générant des quantités d'extractibles plus importantes.

V.2.2. Analyse des extraits par GC-MS

Pour essayer de mieux comprendre la nature des substances générées dans les extractibles, nous avons analysé par GC-MS les extractibles avant et après traitement thermique pour les cinq essences.

Nous avons choisi d'effectuer nos analyses sur les extractibles des bois ayant perdu 15% de leur masse pour identifier en priorité les substances pouvant être à l'origine de l'augmentation de la durabilité observée pour cette intensité de traitement. Les figures 105, 106, 107, 108 et 109 montrent l'analyse GC-MS des extraits obtenus avec un mélange toluène/éthanol des différentes essences étudiées ayant ou non subi un traitement thermique à 230°C et ayant perdu environ 15% de leur masse.

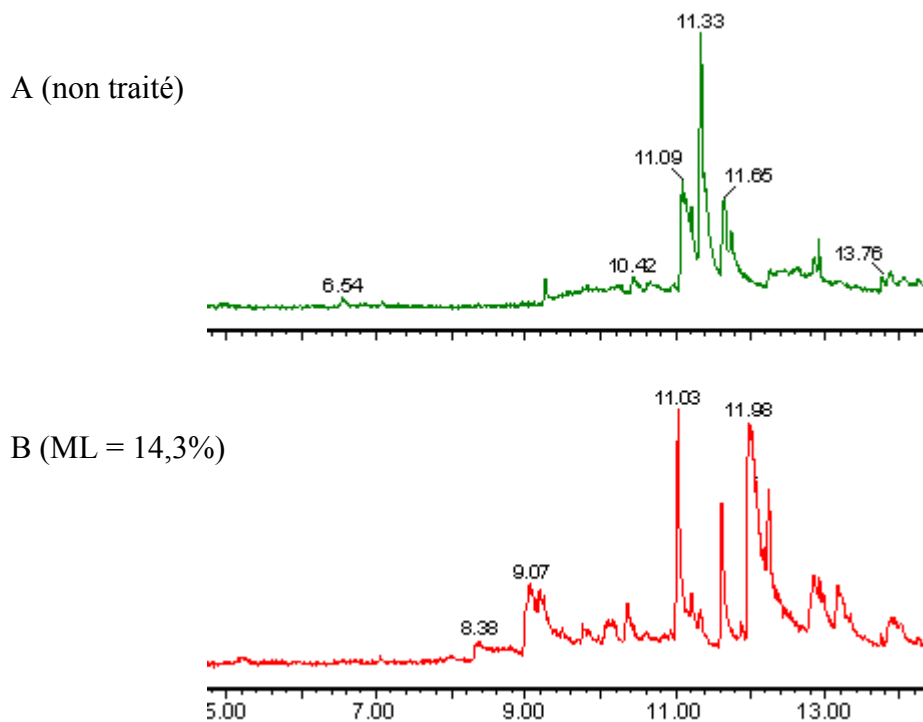


Figure 105. Spectres GC-MS des extraits de peuplier obtenus avec un mélange toluène/éthanol : (A) non traité, (B) traité à 230°C

Après le traitement thermique, l'analyse chromatographique GC-MS montre qu'il y a disparition de certains pics et apparition d'autres. Ce qui peut s'expliquer par la formation de nouveaux composés durant la dégradation thermique des constituants du bois. Parmi les produits identifiés après traitement thermique on note l'apparition de produits résultant de la dégradation de la lignine tels que la vanilline ($t=9,07$ min.) ou le syringualdéhyde ($t=11,98$ min.). La génération de ce type de composés phénoliques est caractéristique de la dégradation de la lignine.

La figure 106 rapporte les chromatogrammes des extraits de hêtre non traité et traité thermiquement.

A (non traité)



B (ML = 15,2%)

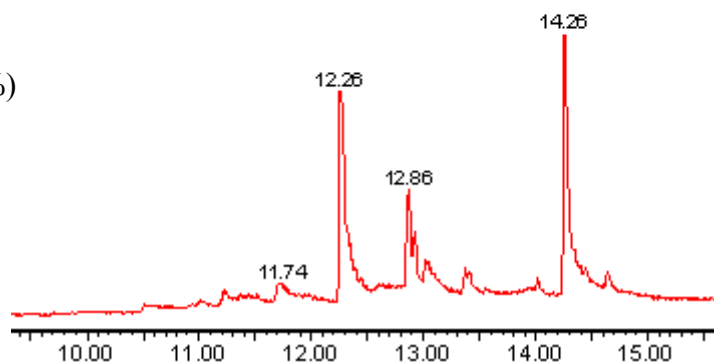


Figure 106. Spectres GC-MS des extraits de hêtre obtenus avec un mélange toluène/éthanol :
(A) non traité, (B) traité à 230°C

Les extraits du hêtre ont un comportement similaire à celui observé dans le cas du peuplier. Avant traitement, on peut identifier l'acide protocatechuique ($t=13,43\text{min.}$) connu pour son effet inhibiteur de la croissance du champignon *Cenococcum geophilum*, le syringaldéhyde ($t=12,36\text{min.}$) et l'acide syringique ($t=14,29\text{min.}$). Ces molécules sont présentes en faibles concentrations.

Après traitement thermique, les changements les plus visibles sont la forte augmentation du signal du syringaldéhyde ($t=12,26\text{min.}$) de l'acide vanillique ($t=12,86\text{min.}$) et de l'acide syringique ($t=14,26\text{min.}$). Tout comme précédemment, ces produits sont en grande partie liés à la dégradation de la lignine.

La figure 107 rapporte les chromatogrammes des extraits de frêne non traité et traité thermiquement.

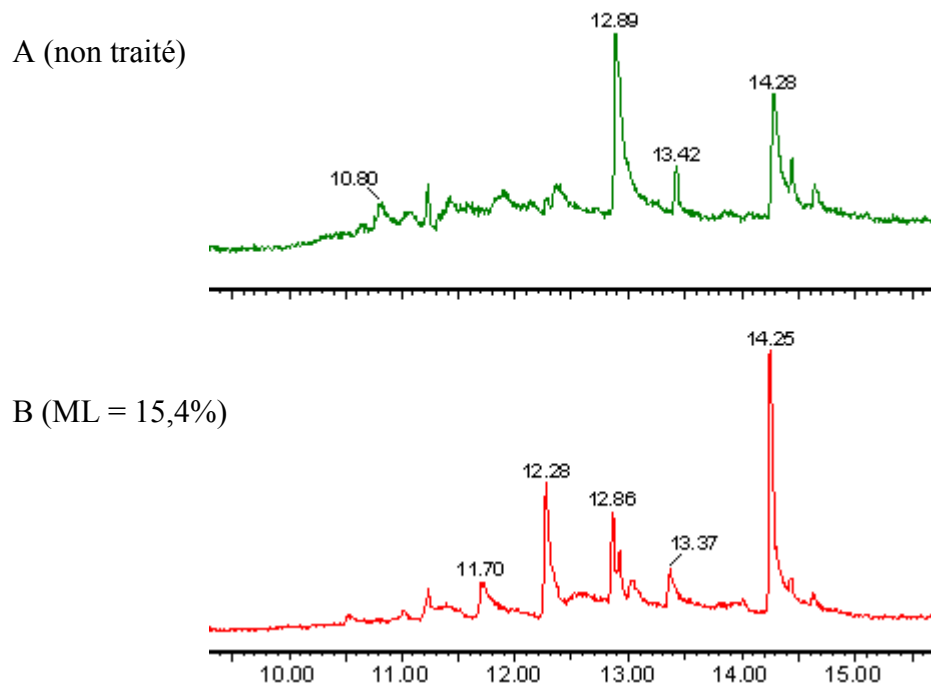


Figure 107. Spectres GC-MS des extraits de *frêne* obtenus avec un mélange toluène/éthanol : (A) non traité, (B) traité à 230°C

La nature des extractibles détectés dans le frêne après traitement thermique est proche de celle observée pour le hêtre et le peuplier. On observe principalement des composés phénoliques résultant de la dégradation de la lignine. Le signal à 12,86 min. est caractéristique l'acide vanillique et celui à 14,25 min. de la l'acide syringique. L'apparition d'un signal à 12,28 min. est attribuée à la formation de syringaldéhyde.

La figure 108 rapporte les chromatogrammes des extraits pin non traité et traité thermiquement.

A (non traité)

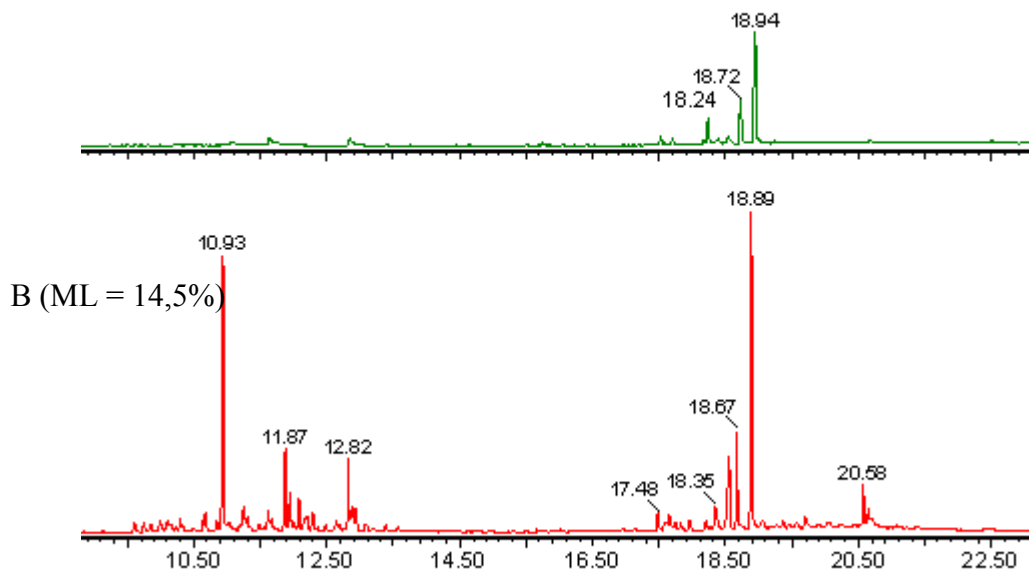


Figure 108. Spectres GC-MS des extraits de pin obtenus avec un mélange toluène/éthanol :
(A) non traité, (B) traité à 230°C

Les chromatogrammes des extraits de pin présentent une allure très différente de ceux enregistrés avec les trois essences feuillues précédentes. Avant comme après traitement thermique, on détecte une quantité importante de triterpènes tels que des acides résiniques comme l'acide dehydroabiétique ($t=18,94\text{min.}$) et l'acide pimarique ($t=18,24\text{min.}$). Ces composés triterpéniques sont toujours détectables après traitement thermique. Les principales différences observées après traitement thermique sont l'apparition de signaux supplémentaires attribués à des produits de dégradation de la lignine comme la vanilline à 12,82 min ou des polysaccharides comme le levoglucosane ($t=11,87\text{min.}$) ou le pic à 10,93 min. attribué à une structure de type monosaccharide.

La figure 109 rapporte les chromatogrammes des extraits de sapin non traité et traité thermiquement.

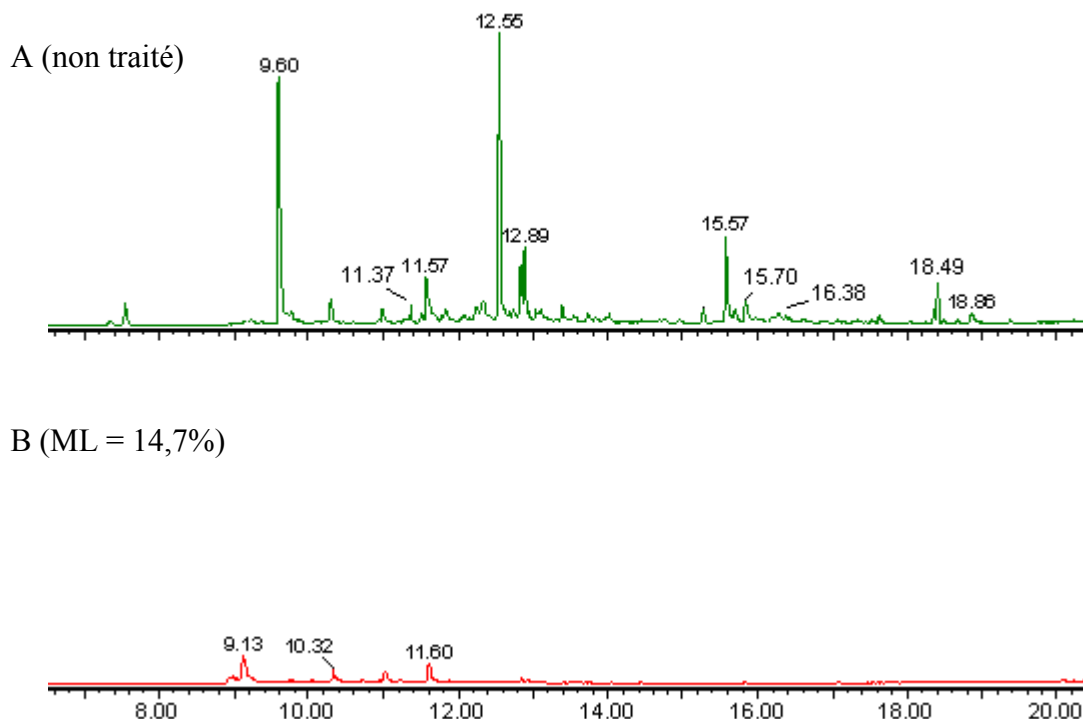


Figure 109. Spectres GC-MS des extraits de sapin obtenus avec un mélange toluène/éthanol :
(A) non traité, (B) traité à 230 °C

Contrairement aux extraits de pin, les extraits du sapin non traité sont principalement constitués de monoterpènes, sesquiterpènes et diterpènes. Différents produits ont pu être identifiés tels que le cédrol ($t=11,37\text{min.}$), le cubénol ($t=11,57\text{min.}$), le ferruginol ($t=18,49$) ou la juvabione ($t=15,57\text{min.}$) connue pour son effet hormonal sur la croissance de certains insectes. On détecte également différents acides gras comme l'acide palmitique ($t=15,70\text{min.}$), l'acide heptadécanoïque ($t=16,38\text{min.}$) et des esters d'acide adipique ($t=18,86\text{min.}$).

Après traitement thermique, on observe la disparition totale des terpènes et des acides gras saturés et l'apparition de produits résultant de la dégradation de la lignine (vanilline et acide vanillique).

L'évolution du taux d'extrait dépend de l'essence utilisée : dans certains cas on observe une augmentation des extractibles, dans d'autres cas une diminution. Dans tous les cas, on observe une augmentation de la teneur en composés phénolique résultant de la dégradation de la lignine comme la vanilline et le syringaldéhyde, ainsi que les acides correspondants. Ces observations

sont en accord avec les résultats de la littérature concernant la nature des extractibles présents dans le bois après traitement thermique (Peters et al. 2009). Ces observations confirment également que la lignine subit des réactions de dégradation comme rapportées par Nuopponen et al. (2004), Windeisen et Wegener (2009) et Peters et al. (2009).

V.2.3. Test d'inhibition

Pour mieux cerner l'effet des extractibles, nous avons effectué des tests d'inhibition de croissance en utilisant les extraits du bois non traité et traité thermiquement pour une perte de masse de 15% à partir de laquelle le bois est considéré comme durable.

Les résultats obtenus sont exprimés en terme indice antifongique (IA) correspondant à la formule 4.

$$IA (\%) = 100 \times (1 - DT/DC) \quad (4)$$

où DC est le diamètre de la zone de croissance dans les boîtes contrôles et DT le diamètre de croissance en présence des extraits.

Le tableau 22 présente les résultats des tests d'inhibition avec différentes concentrations d'extraits.

Tableau 22. Pourcentage d'inhibition de la croissance de *Poria placenta* en présence de différents extraits de bois traité thermiquement ou non

Indice antifongique IA (%)				
Concentration des extraits (ppm)	50ppm	100ppm	250ppm	500ppm
Extrait du peuplier non traité	0,0	0,0	17,6	55,6
Extrait du peuplier traité à 230°C	0,0	0,0	0,0	0,0
Extrait du hêtre non traité	0,0	0,0	0,0	5,4
Extrait du hêtre traité à 230°C	0,0	0,0	0,0	0,0
Extrait du frêne non traité	0,0	0,0	0,0	23,1
Extrait du frêne traité à 230°C	0,0	0,0	8,8	16,2
Extrait du pin non traité	0,0	0,0	2,8	6,0
Extrait du pin traité à 230°C	0,0	2,8	14,4	21,3
Extrait du sapin non traité	0,0	10,2	13,4	5,1
Extrait du sapin traité à 230°C	0,0	0,0	8,8	18,1

Quelque soit l'essence étudiée, les extraits naturels présents dans le bois non traité ont un effet très limité sur l'inhibition de la croissance de *Poria placenta*. L'inhibition de croissance du mycélium commence à des concentrations en extraits relativement élevées de l'ordre de 250 ppm pour les extraits les plus actifs et n'est toujours totale à 500 ppm. Ces résultats sont cohérents avec la faible durabilité naturelle des différentes essences étudiées.

Les extraits de bois traités thermiquement présentent une efficacité légèrement moins ou légèrement plus importante en fonction de l'essence étudiée. Dans tous les cas, cette efficacité reste faible et ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la durabilité du bois observée sur les essais réalisés avec les éprouvettes de bois. Il semble que les extraits obtenus à partir de bois de résineux traités thermiquement présentent une efficacité un peu plus importante que ceux obtenus à partir de bois de feuillus. Dans ces derniers cas, les extraits pourraient retarder légèrement le développement du mycélium correspondant plutôt à un effet légèrement fongistatique que fongicide.

Ces résultats montrent clairement que l'amélioration de la durabilité du bois après traitement thermique n'est pas liée directement à l'effet des extraits. Les molécules libres détectées par GC-MS dans les extraits n'ont pas d'effet toxique vis-à-vis des champignons confirmant les résultats obtenus par Hakkou et al. (2006).

V.3. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent clairement que la composition élémentaire directement liée à l'intensité du traitement fonction du couple temps/température est fortement corrélée à la perte de masse ML due à la dégradation thermique ainsi qu'à la perte de masse WL due à la dégradation fongique causée par différents agents de pourriture brune.

Moyennant un travail de calibration et d'étalonnage préalable, il semble dès lors possible de déterminer une perte de masse critique (MLc) au dessus de laquelle, le bois traité thermiquement devient totalement durable. De même il est possible de contrôler *à posteriori* l'intensité du traitement dans le but de prédire la durabilité conférée au matériau. Ces résultats montrent sans ambiguïté que le rapport O/C peut être considéré comme un marqueur permettant de prédire

certaines propriétés comme la durabilité du bois traité thermiquement. Le même type de corrélations pourrait être envisagé avec d'autres propriétés du matériau.

Les résultats des tests d'inhibition de croissance effectués avec les extraits des différentes essences traitées thermiquement ou non montrent clairement que l'amélioration de la durabilité du bois après traitement thermique n'est pas liée directement à l'effet des extraits. L'amélioration de la durabilité du bois traité thermiquement est fortement liée à sa composition élémentaire et tout particulièrement au rapport O/C traduisant l'importance des modifications chimiques des constituants pariétaux du bois dans les phénomènes de résistance aux basidiomycètes. L'explication la plus plausible de l'augmentation de durabilité du bois traité thermiquement apparaît dès lors liée à la dégradation des hémicelluloses et aux réactions de dépolymérisation / recondensation de la lignine.

Conclusion générale

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis au point un pilote de traitement thermique permettant la mesure dynamique de la perte de masse au cours du traitement thermique. Après une phase d'optimisation et de validation de l'équipement, nous nous sommes intéressés au traitement thermique de différentes essences de faible durabilité naturelle en nous plaçant dans des conditions proches des cycles de traitement industriel.

Nous avons étudié l'influence de la nature de l'essence utilisée (feuillu ou résineux), de la température de traitement et de la vitesse de montée en température. Les cinétiques des réactions de thermo-dégradation sont directement liées à la nature de l'essence utilisée et ne peuvent être expliquées par leur seule propriété thermique nécessitant la prise en compte de leur composition chimique. Les feuillus renfermant des quantités plus importantes de xylanes présentant un taux important de motifs acétyle sont plus sensible à la thermodégradation que les résineux du fait des quantités plus importantes d'acide acétique libéré catalysant les réactions de dégradation des hémicelluloses. La température de traitement influe également de façon importante la cinétique de perte de masse confirmant le fait que la thermo-dégradation est un processus activé par la chaleur. Enfin la vitesse de montée en température influe dans une moindre mesure les cinétiques de thermo-dégradation. En effet, le raccordement des différentes courbes obtenues pour des températures de traitement similaires mais des montées en température différentes, à une même valeur de la perte de masse permet d'émettre l'hypothèse que le chemin réactionnel reste le même quelque soient le choix des vitesses de montée en température.

L'ensemble de cette étude permet de suggérer qu'il est possible de mettre en place une stratégie de choix des conditions de traitement thermique pour optimiser les coûts de production du bois traité thermiquement.

Dans le quatrième chapitre, nous avons montré que le traitement thermique du bois dégrade les hémicelluloses et affecte la lignine par des réactions de dépolymérisation et de recondensation.

Ceci est illustré par l'augmentation du taux de la lignine de Klason et la diminution du taux d'holocellulose associée à la disparition des unités osidiques constitutives des hémicelluloses. L'étude menée sur la MWL démontre clairement que le réseau polymère de la lignine est affecté au cours du traitement thermique. Ces modifications sont à l'origine de l'augmentation de la teneur en carbone et de la diminution de la teneur en oxygène. Le pourcentage de carbone, le pourcentage d'oxygène ou le rapport O/C sont fortement corrélés à la perte de masse due au traitement thermique permettant d'envisager l'utilisation de ces valeurs comme indicateurs de l'intensité du traitement.

Les résultats obtenus dans le chapitre V montrent clairement que la composition élémentaire directement liée à l'intensité du traitement, est fortement corrélée à la perte de masse ML due à la dégradation thermique ainsi qu'à la perte de masse WL due à la dégradation fongique causée par différents agents de pourriture. Il semble possible de déterminer une perte de masse critique (MLc) correspondant à un rapport O/C au dessous duquel, le bois traité thermiquement peut être considéré comme totalement durable. Ces résultats montrent sans ambiguïté que le rapport O/C peut être considéré comme un marqueur permettant de prédire certaines propriétés comme la durabilité du bois traité thermiquement.

Les résultats des tests d'inhibition de croissance effectués avec les extraits des différentes essences traitées thermiquement ou non montrent clairement que l'amélioration de la durabilité du bois après traitement thermique n'est pas liée directement à l'effet des extraits. L'amélioration de la durabilité du bois traité thermiquement est fortement liée à sa composition élémentaire et tout particulièrement au rapport O/C traduisant l'importance des modifications chimiques des constituants pariétaux du bois dans les phénomènes de résistance aux basidiomycètes. L'explication la plus plausible de l'augmentation de durabilité du bois traité thermiquement apparaît dès lors liée à la dégradation des hémicelluloses et aux réactions de dépolymérisation / recondensation de la lignine.

Partie expérimentale

Ce chapitre se compose de deux parties. Dans la première, nous décrirons les essences bois utilisées, le dispositif du traitement thermique, les méthodes d'extraction et de séparation des différents constituants de la biomasse et de mise en culture. Dans la seconde partie, nous présentons les principales techniques d'analyses et de caractérisations physico-chimiques.

VI.1. Protocole expérimental

VI.1.1. Echantillonnage du bois

Le traitement thermique s'effectue sur des planches de bois de fortes sections, séchées à l'étuve à 103°C jusqu'à stabilisation de leur masse. Les dimensions de ces planches sont 25 cm dans la direction longitudinale, 11 cm dans la direction tangentielle et 2,5 cm d'épaisseur dans la direction radiale. 5 essences de bois, couramment utilisées dans l'industrie ont été étudiées, 3 feuillus : Hêtre (*Fagus sylvatica*), Peuplier (*Populus nigra*), Frêne (*Fraxinus excelsior*) et 2 résineux : Pin (*Pinus sylvestris*), Sapin (*Abies pectinata*).

VI.1.2. Traitement thermique

Le traitement thermique a été réalisé sous azote par conduction, entre 2 plaques métalliques chauffantes, sur des blocs de bois de dimensions industrielles préalablement séchés à l'étuve à 103°C pendant 48 h.

Le traitement thermique est effectué sous différentes conditions de températures afin d'atteindre des pertes de masse souhaitées (5-10-15%).

La perte de masse due aux réactions de thermodégradation pendant le traitement thermique est calculée selon la formule 5.

$$ML (\%) = 100 \times (m_0 - m_1)/m_0 \quad (5)$$

où m_0 est la masse sèche de l'échantillon avant le traitement et m_1 la masse sèche du même échantillon après traitement thermique.

VI.1.3. Durabilité fongique

Le protocole utilisé est inspiré de la norme NF 113 (1996). La classe de durabilité naturelle repose sur les résultats des espèces de champignons causant la plus grande perte de masse moyenne des échantillons de bois. Les classes de durabilité sont présentées dans le tableau 23.

Tableau 23. Classe de durabilité naturelle du bois

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

Le principe de détermination de la durabilité est simple : il s'agit d'une méthode gravimétrique qui quantifie la perte de masse d'échantillons de bois soumis à l'attaque de champignons. La norme spécifie les espèces de champignons à utiliser. Pour les feuillus, il s'agit de *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Coniophora puteana* (CP). Alors que pour les résineux, il s'agit de *Poria placenta* (PP), *Gloeophyllum trabeum* (GT) et *Coniophora puteana* (CP).

Des blocs de bois traités thermiquement ont été coupés en des échantillons de 5 *10 *20 mm pour l'évaluation de la durabilité face aux champignons. Les Boîtes de Pétri (9 cm diamètre) ont été remplies de milieu gélosé stérile (20 ml) préparé à partir du malt (40 g) et d'agar (30 g) dans l'eau distillée (1 litre). Le mélange est chauffé à environ 100°C jusqu'à homogénéisation, le pH est ajusté à la valeur de 4,8 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1N. Puis la solution gélosée est stérilisée dans un autoclave à 120°C pendant 25 mn.

Après refroidissement, sous la hotte préalablement nettoyée à l'éthanol, 20 ml du milieu gélosé stérilisé est écoulee dans chaque boîte de Pétri à proximité d'une flamme. Les milieux de cultures sont alors inoculés avec un disque gélosé de mycélium fongique d'une culture de champignon fraîchement poussée.

Les boîtes de Pétri ont été incubées à 22°C et 70% HR (Humidité Relative) jusqu'à colonisation complète du milieu de la surface par le mycélium. Deux échantillons traités et un contrôle ont été placés dans chaque boîte de Pétri et exposés au champignon pendant 16 semaines. Chaque expérience a été répétée 3 fois au minimum. À la fin de la période d'essai, le mycélium a été enlevé et les blocs ont été séchés à 103°C et pesée (m_2) pour déterminer la perte de masse causée par la pourriture fongique (formule 6).

$$WL (\%) = 100 * (m_{0 \text{ ou } 1} - m_2) / m_{0 \text{ ou } 1} \quad (6)$$

où $m_{0 \text{ ou } 1}$ sont respectivement les première masses sèches pour le bois non traité et traité avant l'exposition fongique et m_2 est la masse sèche après l'attaque du champignon.

VI.1.4. Test d'inhibition fongique

Les tests antifongiques ont été effectués selon Chang et al. (1999) avec de légères modifications. Nos extraits ont été dissous dans de l'éthanol.

Le milieu gélosé est préparé comme décrit précédemment.

Après refroidissement, les solutions de différentes concentrations ont été réparties dans des boîtes de Pétri avec 20 ml du milieu gélosé stérilisé au préalable à proximité d'une flamme. Les milieux de cultures sont alors inoculés avec un disque gélosé de mycélium fongique d'une culture de champignon fraîchement poussée. Les boîtes sont laissées à incuber à 22°C et à 70 % d'humidité relative jusqu'à ce que le mycélium dans le cas des boîtes sans extraits (contrôles) ait recouvert la totalité de la surface du milieu de culture (de 1 à 2 semaines). Chaque essai a été répété trois fois. L'indice antifongique (IA) est calculé selon la formule 7.

$$IA (\%) = [(1 - DT / DC)] \quad (7)$$

où DT est le diamètre de la zone de croissance (cm) dans la boîte test contenant des extraits à

différents concentrations et DC est le diamètre de la zone de croissance dans la boîte contrôle sans extrait.

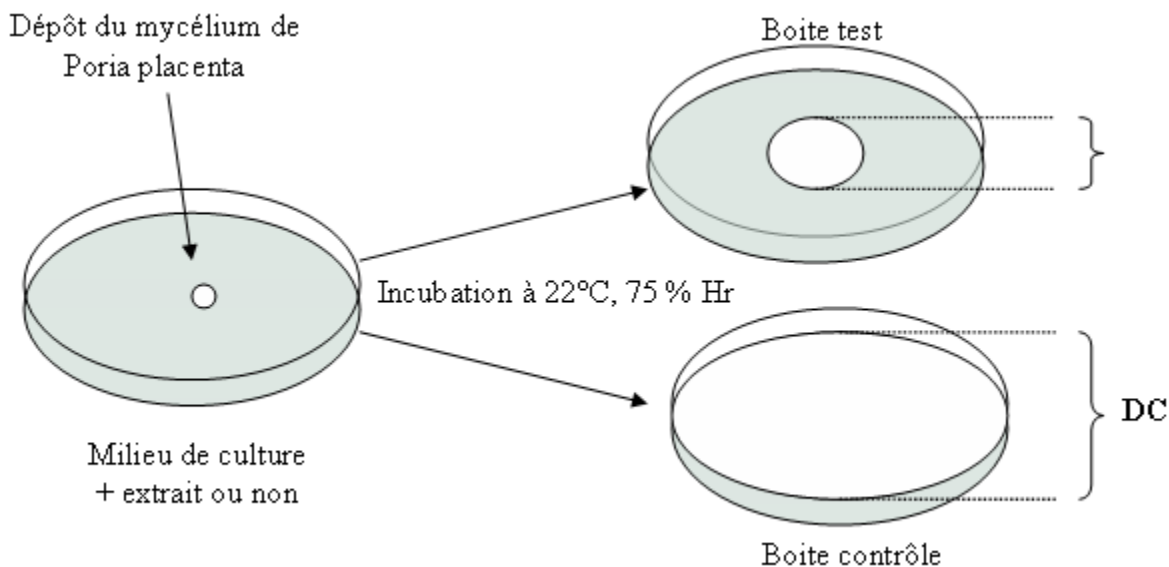


Figure 110. Principe d'évaluation de l'activité antifongique par la méthode de croissance radiale.

VI.1.5. Fractionnement et analyse des polymères constitutifs du bois

Les taux d'holocellulose et de lignine ont été déterminés en utilisant les procédures décrites par Marchetti (1998). La délignification et l'hydrolyse acide sont effectuées après élimination des extraits totaux par extraction des échantillons d'abord au mélange toluène/éthanol (2/1, v/v), puis à l'éthanol.

VI.1.5.1. Extraction

Les éprouvettes de bois contrôles ou traitées à différentes températures ont été broyées en sciure fine et tamisée pour obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 0,2 et 0,5 mm.

La sciure ainsi obtenue a été mise à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de sa masse. Chaque lot de sciure est alors extrait au Dionex ASE (Accelerated Solvent Extractor) 200 (pression = 103 bar, température = 100°C) pendant 3 cycles de 5 min chacun. L'extraction a été faite soit pour éliminer la totalité des extraits en utilisant le mélange toluène/éthanol (v/v - 2/1) puis l'éthanol

soit pour quantifier le taux d'extraits avant et après traitement en utilisant comme solvant le mélange toluène/éthanol (v/v - 2/1) ou l'acétone.

Après extraction, le solvant a été évaporé et les extraits ont été récupérés.

Le taux d'extraits est déterminé par la relation 8.

$$E (\%) = (m_0 - m_1) / m_0 \quad (8)$$

Avec m_0 est la masse de la sciure avant extraction et m_1 sa masse après extraction.

VI.1.5.2. Détermination du taux d'holocellulose

La fraction d'holocellulose est isolée en dégradant la lignine à l'aide de chlorite de sodium en milieu acide. 500 mg de sciure de bois sec préalablement débarrassé de ses extraits sont placées dans un ballon de 100 ml contenant 30 ml d'eau distillée. L'ensemble est chauffé à 75°C, puis 0,1 ml d'acide acétique glacial et 2 ml de chlorite de sodium (15 %) ajoutés chaque heure durant 7 heures. Au bout de ce temps de réaction, le mélange est filtré sur un entonnoir Büchner et le résidu blanc d'holocellulose resté sur le filtre est lavé avec 100 ml d'eau distillée. L'holocellulose est ensuite extraite au soxhlet durant 2 heures avec de l'éthanol à 95 %, puis séchée à 103°C pendant 48 heures et sa masse (m_{hollo}) en mg déterminée. Le taux d'holocellulose est déterminé par la formule 9.

$$\text{Taux d'holocellulose (\%)} = (m_{hollo} / 500) \times 100 \quad (9)$$

VI.1.5.3. Méthode de calcul des taux de sucres dans la biomasse

Le pourcentage de chaque sucre présent dans les échantillons a été calculé selon l'équation 10 (Ruiz et Ehrman, 1996).

$$\% \text{ Sucre} = [(C * V_f) / (W_1 * \%T_{hollocellulose}/100)] * ((100 - T_{extraits})/100) \quad (10)$$

où C = la concentration de sucre dans l'échantillon hydrolysé, en mgml^{-1} .

V_f = volume du filtrat, en ml.

$W1$ = masse initial de l'échantillon extrait, en mg.

$\%T_{\text{hollocellulose}}$ = % total d'hollocellulose.

T_{extraits} = % total d'extraits.

VI.1.5.4. Détermination du taux de lignine de Klason

La fraction de lignine est obtenue en éliminant les polysaccharides par hydrolyse acide. 500 mg de sciure de bois sec sans extraits sont placés dans un ballon de 100 ml. 10 ml d'acide sulfurique à 72% sont rajoutés à la sciure et le mélange est maintenu durant 4 heures à température ambiante sous agitation mécanique. Après les 4 heures de pré-hydrolyse, le milieu est dilué avec 60 ml d'eau distillée, puis chauffé à reflux durant 4 heures pour compléter l'hydrolyse. Après hydrolyse, le mélange réactionnel est filtré sur un entonnoir Buchner et le résidu noir de lignine de Klason obtenu lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide. Le résidu est séché à 103°C jusqu'à masse constante pendant 48 heures (m_{lignine} en mg).

Le taux de lignine de Klason est déterminé selon la formule 11.

$$\text{Taux de lignine de Klason (\%)} = (m_{\text{lignine}} / 500) \times 100 \quad (11)$$

VI.1.5.5. Extraction de la Milled Wood Lignine (MWL)

La MWL, considéré comme un bon représentant de la structure de la lignine native, a été extraite selon la méthode décrite par Guerra et al. 2004 et Holtman et al. 2006.

Dans un premier temps la biomasse a été broyé finement afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieur à 0.5 mm. 50g de la sciure sans extractibles ont été extraits deux fois avec une solution de dioxane/eau (96%, v/v) sous agitation continue à 190 tr/min pendant 24 h dans l'obscurité. Les extraits dioxane/eau ont été combinés et le volume de solvant a été réduit à 100 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte à l'eau déionisée (200 ml) en agitant, puis lyophilisée. Le lyophilisat brut de la MWL a été dissout par l'acide acétique à 90% (20 ml) et a été précipité dans l'eau déionisée (400 ml). La solution a été centrifugée et le matériau solide a été dissous dans le 1,2 dichloroéthane/éthanol (10 ml, 2/1 v/v) et a été précipité dans l'éther diéthylique (200 ml). La solution a été centrifugée et le solide lavé à

l'éther de pétrole (2×100 ml). La MWL obtenue est séchée à l'air puis dans une étuve sous vide toute la nuit (101,6 kPa, 40°C) avant l'analyse.

VI.2. Caractérisation physico-chimique

VI.2.1. Analyse élémentaire

Le bois traité ou non a été broyé en sciure fine et tamisée pour obtenir une poudre de taille comprise entre 0,2 et 0,5 mm.

La sciure du bois a été séchée à l'étuve à 103°C pendant 48h et stockée dans des piluliers fermés avant l'analyse. Les analyses ont été réalisées sur un analyseur élémentaire Thermo Finnigan Flash EA1112, équipé d'un passeur automatique de 32 échantillons et d'une colonne chromatographique Porapak. Le système est géré par le logiciel Eager 300. Les éléments dosés sont C, H et O. Les résultats sont fournis avec une précision absolue de $\pm 0,2\%$ et sont validés pour 2 essais minimum.

VI.2.2. Caractérisations spectroscopiques

VI.2.2.1. Analyses RMN du solide

Les spectres RMN ^{13}C en phase solide CP-MAS (cross-polarisation / magic angle spinning) ont été enregistrés au service commun de RMN de l'Université de Henri Poincaré sur un spectromètre Bruker MSL 300 à une fréquence de résonance 75,47 MHz. Les déplacements chimiques ont été calculés par rapport au TMS (tetraméthylsilane). Le temps d'acquisition était de 0,026 secondes avec un nombre de passages d'environ 1200. Tous les spectres ont été obtenus avec un temps d'attente entre deux passages de 5 secondes, un temps de polarisation croisé d'une milliseconde et d'une plage spectrale de 20000 Hz. La vitesse de la rotation à l'angle magique était de 3,5 kHz. La séquence de pulse (Dixon 1982) TOSS (total suppression of side bands) a été utilisée pour supprimer les bandes de rotation, particulièrement importantes à haut champ pour ce type d'échantillon.

VI.2.2.2. Analyse RMN ^{13}C en phase liquide de la MWL

Avant caractérisation de la lignine par RMN, elle est dans un premier temps extraite avec du pentane (au soxhlet) pour éliminer les impuretés résiduelles. L'analyse par RMN a été réalisée par l'intermédiaire d'un spectromètre Bruker Avance-300 et une fréquence de 100,59 MHz. L'acquisition du spectre RMN ^{13}C a été réalisée quantitativement en imposant un découplage inverse qui élimine les NOE (nuclear overhauser effect) et qui permet la relaxation totale de tous les noyaux avant la prochaine impulsion.

Le solvant utilisé est le DMSO- d_6 et la concentration est de 300 à 400mg/ml. Tous les échantillons ont été placés dans des tubes de RMN 5-mm (volume d'échantillon $\sim 0.5\text{ml}$) et l'analyse a été réalisée à une température de 50°C dans le but de réduire la viscosité.

Quelques paramètres d'acquisition appliqués : nombre d'acquisition entre 9 et 15K, un angle d'impulsion de 90°, et un temps de relaxation de 12 secondes. Le temps d'acquisition totale des spectres se situe entre 36 à 48h. Les zones d'intégrations ont été choisies en se référant à la littérature.

VI.2.2.3. RMN du phosphore ^{31}P de la MWL

Le réactif de phosphorilisation utilisé est le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1-1,3,2 dioxaphospholane (TMDP) (Granata et Argyropoulos 1995).

Les échantillons de lignine ont été séchés sous vide à 40°C pendant 24h dans des flacons de 2 ml. Une masse de 25mg (environ exactement) a été utilisée. Un mélange de solvant de pyridine/chloroforme deutéré CDCl_3 (1.6/1 V/V) a été préparé et un volume de 400 μl est ajouté à la lignine. Une solution de chromium (III) acétylacétonate (3.6mg/ml) et du cyclohexanole (4mg/ml) dissout dans le mélange pyridine/ CDCl_3 a été préparé et 150 μl ont été ajoutés à la solution de la lignine. Le chromium (III) acétylacétonate est un réactif de relaxation et le cyclohexanole une référence interne standard. Le mélange a été vigoureusement agité jusqu'à dissolution complète de la lignine. Quelques minutes avant l'analyse par RMN, approximativement 50 μl de TMDP ont été ajoutés au flacon contenant le mélange, enfin l'ensemble est transféré dans un tube de RMN de 5-mm. Les spectres de RMN- ^{31}P ont été acquis en imposant un découplage inverse (16-Walt) qui permet une analyse quantitatif, un temps de

relaxation de 25 secondes, 200 acquisitions, et un angle d'impulsion de 30°. Les spectres obtenus ont été traités par le logiciel de traitement RMN NUTS (Acorn RMN Inc.). La concentration de chaque groupement fonctionnel hydroxyle (en mmol.g⁻¹) a été calculée sur la base des hydroxyles contenus dans la référence interne et l'intégration de son pic (145 ppm). Les intégrations des différentes régions des spectres RMN ³¹P sont rassemblées dans le tableau 24.

Tableau 24. Groupes fonctionnels et les zones d'intégration utilisés pour les spectres de RMN ³¹P des lignines phosphorilisés

Groupes fonctionnels	Zone d'intégration (ppm)
Cyclohexanole (référence standard interne)	145.3-139.8
OH aliphatiques	150.0-145.3
OH phénoliques condensés	144.0-141.0
OH phénolique (guaiacyl)	141.0-137.0
COOH	136.2-134.0

L'estimation quantitative des différents fonctions hydroxyles a été réalisée selon le mode de calcul suivant : la zone du signal de cyclohexanole (6.01×10^{-4} g) a été intégré et calibré à 1. Comme cette molécule contient une fonction hydroxyle et a une masse moléculaire de 100.16g/mol, $6,01 \times 10^{-4} / 100.16 = 5.9994 \times 10^{-6}$ est le nombre de moles de groupement hydroxyle présent dans la référence interne standard. Parce que l'intégration de la zone de la référence interne standard a été calibrée à 1.0, chaque unité dans le spectre correspond à 5.9994×10^{-6} moles de fonction hydroxyle. Pour chaque spectre cette valeur a été multipliée par la valeur d'intégration de chaque pic et a été divisée par la masse d'échantillon de lignine. Par exemple si la lignine a une masse de 25.28mg et l'intégration de la zone d'acide carboxylique correspond à 1.859, alors $(1.859 \times 5.9994 \times 10^{-6}) / 0.02528 = 0.00044$ mol/g de lignine. La valeur a été ensuite multipliée par 1000 pour la convertir en mmol/g de lignine.

VI.2.3. Analyse chromatographique

VI.2.3.1. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC - MS)

La séparation et l'identification ont été réalisées sur une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) de type PERKIN ELMER CLARUS 500 est utilisée et pilotée par le logiciel TurboMass v.5.4.2 disposant d'une base de données NIST MS

Search 2.0 (2005). La phase stationnaire est une DB-SMS (longueur : 30m ; diamètre : 250mm ; épaisseur du film : 0.25µm) dans laquelle circule de l'hélium à 1mL/min. Le programme du four est de 40 minutes, comprenant un palier à 80°C (10min), puis 190°C (15min), puis 280°C (10min) et enfin un palier à 300°C (5min). Ce système nous permet une séparation des différents extractibles via l'affinité de ceux-ci pour la phase stationnaire, puis une détermination des composés grâce aux masses des ions générés via le spectre de masse.

VI.2.3.2. Chromatographie ionique HPAEC-PAD

La séparation et la quantification des sucres neutres ont été réalisées en utilisant un système Dionex ICS-3000 composé d'une pompe à gradient SP, d'un échantillonneur automatique AS, d'un détecteur électrochimique ED avec une électrode d'or, d'une électrode de référence Ag/AgCl, et d'un Chromeleon de version 6,8 (Dionex Corp , USA). Une colonne Carbopac PA1 (4 x 250 mm, Dionex) avec une colonne de garde (4 x 50 mm, Dionex) a été utilisée comme phase stationnaire en utilisant des conditions isocratique avec l'hydroxyde de sodium 1 mM comme éluant. Les éluants ont été préparés par dilution d'une solution NaOH à 46-48% (S/4930/05 PA Fisher Scientific) dans l'eau ultra-pure. Tous les éluants ont été dégazés avant utilisation grâce à l'hélium pendant 20 min; ils ont ensuite été maintenus sous une pression constante d'hélium. Après chaque passage, la colonne a été lavée pendant 10 min avec une solution de NaOH de 200 mM et rééquilibrée pendant 15 min avec les conditions de départ. Les échantillons ont été injectés dans une boucle complète de 25 µl et les séparations ont été effectuées à 25°C à une vitesse de 1 ml/min. La séquence d'impulsions pour la détection ampérométrique pulsée est composé d'un potentiel de +100 mV (0-200ms), +100 mV d'intégration (200-400 ms), -2000mV (410-420 ms), 600 mV (430ms), et -100mV (440 -500ms).

Références

Adler E. 1977. Lignin chemistry. Past, Present and Future. Wood Science and Technology. 11, 169-218.

Alén R., Kotilainen R., Zaman A. 2002. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C. Wood Science and Technology. 36, 163-171.

Amusant N., Moretti C., Richard B., Prost E., Nuzillard J.M., Thevenon M.F. 2007. Chemical compounds from *Eperua falcata* and *Eperua grandiflora* heartwood and their biological activities against wood destroying fungus (*Coriolus versicolor*). Holz als Roh und Werkstoff. 65, 23-28.

Avat F. 1993. Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20-300°C): transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Ayadi N., Lejeune F., Charrier F., Charrier B., Merlin A. 2003. Color stability of heat treated wood during artificial weathering. Holz als Roh- und Werkstoff. 61, 221-226.

Bakhsous B., Dumarçay S., Gelhaye E., Gérardin P. 2006. Investigation of new wood preservation formulations based on synergies between antioxidant, 2-HPNO and Propiconazole. 37th Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation, 18- 22 Juin, Tromsø, Norway.

Baldock J.A., Smernik R.J. 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. Organic Geochemistry. 33, 1093–1109.

Barret P. 1973. Cinétique hétérogène. Editions Gauthier-Villars, Paris, France.

Baya M., Soulounganga, P., Gelhaye, E., Gérardin, P. 2001. Fungicidal activity of β -thujaplicin analogues. *Pest. Management Science*. 57, 833-838.

Bekhta P., Niemz P. 2003. Effect of high temperature on the change in color, dimensional Stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*. 57, 539-546

Bengtsson C., Jermer J. Brem F. 2002. Bending strength of heat-treated spruce and pine timber. In: *International Research Group Wood Pre*, Section 4-Processes, N° IRG/WP 02-40242.

Bénichou N., Sultan M.A. 2005. Thermal properties of lightweight-framed construction components at elevated temperatures. *Fire and Materials*. 29,165–179.

Bhuiyan M.T.R., Hirai N., Sobue N. 2000. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *Journal of Wood Science*. 46, 431–436.

Bhuiyan T., Hirai N. 2005. Study of crystalline behaviour of heat-treated wood cellulose during treatments in water. *Journal of Wood Sciences*. 51, 42-47.

Boonstra M., Tjeerdsma B., Groeneveld, H. 1998. Thermal modification of nondurable wood species. 1. The Plato technology: thermal modification of wood. *International Research Group Wood Pre*, Section 4 - Processes. 29 Annual Meeting. Maastricht, June 14 - 19, 13 p.

Boonstra M., Tjeerdsma B. 2006. Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 63, 204-211.

Boonstra M J., Van Acker J., Kegel E., Stevens M. 2007a. Optimisation of two-stage heat treatment process. Durability aspects. *Wood Sciences and Technology*. 41 (1), 31-57.

Boonstra MJ., Van Acker J., Tjeerdsma F., Kegel E. 2007b. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Sciences*. 64, 679-690.

Borgin K., Corbett K. 1970. The stability and weathering properties of wood treated with various oils. *Plast Paint Rubber*. 14 (5), 69-72.

Bourgeois J., Guyonnet R. 1988. Characterisation and analysis of torrefied wood. *Wood Science and Technology*. 22, 143-155.

Bourgeois J., Bartholin M.C., Guyonnet R. 1989. Thermal treatment of wood: analysis of obtained product. *Wood Science and Technology*. 23, 303-310.

Brischke C., Welzbacher C., Brandt K., Rapp A. 2007. Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L*a*b* color data on homogenized wood samples. *Holzforschung*. 61, 19-22

Bryden K.M., Ragland K.W., Rutland C.J. 2002. Modeling thermally thick pyrolysis wood, biomasse and bioenergy. Pages 41-55.

Burmester, A. 1973. Investigation on the dimensional stabilization of wood, Bundesanstalt für Materialprüfung. Berlin-Dahlem, 50-56.

Chang S.T., Wang S.Y., Wu C.L., Su Y.C., Kuo Y.H. 1999. Antifungal compounds in the ethyl acetate soluble fraction of the extractives of *Taiwania* (*Taiwania cryptomerioides hayata*) heartwood. *Holzforschung*. 53, 487-490

Chanrion P., Schreiber J. 2002. Les différents procédés, Bois traité par haute température. Edition CTBA. Paris, 115 p. France.

Chaouch M., Pétrissans M., Pétrissans A., Gérardin P. 2010. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*. 95, 2255-2259.

Courtois B. Sageot H. Heisel E. 2006 Produits de traitements du bois : composition, dangers, mesures de préventions. INRS (institut national de recherche et de sécurité) ED 981.

Cui F., Preston A. F. 2006 Emulsion compositions for wood protection. US Patent Application 2006/0057300 A1.

Delgenes J.P., Moletta R., Navarro J.M. 1989. Fermentation of D-xylose, D-glucose, L-arabinose mixture by *Pichia stipitis*: Effect of the oxygen transfer rate on fermentation performance. *Biotechnology and Bioengineering*. 34, 398-402

Diouf P.N., Delbarre N., Perrin D., Gérardin P., Rapin C., Jacquot JP., Gelhaye E. 2002 Influence of tropolone on *Poria placenta* wood degradation. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(9), 4377-4382.

Dirol D., Guyonnet R. 1993. The Improvement of Wood Durability by Retification Process. Document No. IRG/WP 98-40015. International Research Group on Wood Protection, Stockholm, Sweden.

Doi S., Hanata K., Kamonji E., Miyazaki Y. 2004. The international Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 04-40272, 6-10 June. Ljubljana, Slovenia.

Duchez L., Guyonnet R. 1998. Optimisation d'un traitement thermique du bois via un plan factoriel fractionnaire. *Analisis*. 26(8), 39-44

Dumarçay S., Bakhous B., Gelhaye E., Gérardin P. 2005 Recherche de synergies entre chélateurs, antioxydants et biocides pour la mise au point de nouvelles formulations de préservation du bois. 6ème Colloque Sciences et Industrie du Bois. 2, 3 et 4 Novembre 2004, Epinal. *Les Cahiers Scientifiques du Bois*. 3, 191-201.

Dwianto W., Tanaka F., Inoue M., Norimoto M. 1996. Crystallinity changes of wood by heat or steam treatment. *Wood research. Bull. Wood Res. Institute Kyoto University*. 83, 47-49.

Edvarsden K., Sandland K. 1999. Increased drying temperature- Its influence on the dimensional stability of wood. *Holz als Roh und Werkstoff*. 57, 207-209.

El Hage R., Brosse N., Chrusciel L., Sanchez C., Sannigrahi P., Ragauskas A. 2009. Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polymer Degradation and Stability*. 94, 1632–1638.

Emsley A. M., Stevens G. C . 1994. Review : Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose. *Cellulose*(1), pp. 26-56.

EN 335-2 : Durabilité des bois et de matériaux dérivés du bois - Définition des classes de risque d'attaque biologique - Partie 2 : application bois massif (1992).

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 (1994).

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).

Epmeier H., Bengtsson C., Westin M. 2001. Effect of acetylation and heat treatment on dimensional stability and MOE of spruce timber. In: *Proceedings for the First Conference of the European Society for Wood Mechanics* April 19-21 2001, Lausanne, Switzerland.

Esteves B., Domingos I., Pereira H. 2007a. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C. *For. Prod. J.* 57 (1/2), 47-52.

Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. 2007b. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*. 41,193-207.

Esteves B., Pereira H. 2008a. Quality assessment of heat-treated wood by NIR spectroscopy. *Holz Roh Werkstoff*. 66, 323-332.

Esteves B. M., Domingos I. J., Pereira H. M. 2008b. Pine wood modification by heat treatment in air. *BioResources*. 3(1), 142-154.

Esteves B., Graça J., Pereira H. 2008c. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung*, 62, 344-351.

Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. 2008d. Heat induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*. 42(5) 369-384.

European standard. 1979. Produits de préservation du bois détermination du seuil d'efficacité contre les champignons basidiomycètes lignivores cultivés sur milieu gélosé. Comité européen de normalisation. Deuxième édition.

Fengel D., Wegner G. 1989. *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, Germany, Walter de Gruyter.

Follrich J., Muller U., Gindl W. 2006. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer. *Holz als Roh und Werkstoff*. 64, 373-376.

Gérard J., Edi Kouassi A., Daigremont C., Détienne P., Fouquet D., Vernay M. 1998. Synthèse sur les caractéristiques technologiques de référence des principaux bois commerciaux africains. CIRAD-Forêt.

Gérardin P., Petric M., Pétrissans M., Erhardt J. J., Lambert J. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer degradation and stability*. 92, 653-657.

Giebler E. 1983. Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung. *Holz als Roh und Werkstoff*. 41, 87-94.

Gillham D. J., Dodge, A. D. 1987. The mode of action of nitrodiphenyl ether herbicides. *Plant Science*. 50, 105-109.

González-Peña M. M., Breese M., Hill C. 2004. Hygroscopicity in heat-treated wood: Effect of extractives. In: *International Conference on Environmentally Compatible Forest Products (ICECFOP) 22-24 September 2004*. pp. 105-119.

González-Peña M. M., Curling S.F. Hale M.D.C. 2009a. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. *Polymer degradation and stability*. 94, 2184-2193.

González-Peña M.M., Hale M.D.C. 2009b. Rapid assessment of physical properties and chemical composition of thermally modified wood by mid-infrared spectroscopy. *Wood Science and Technology*. 10, 1-20.

Graf N., Haas W., Böchzelt H. 2003. Characterisation of gaseous emissions from a small-size industrial plant for thermal wood modification by GC/MS. In: *Abstracts of the First European Conference on Wood Modification*, Ghent, Belgium.

Graf N., Wagner S., Begander U., Trinkaus P., Boechzelt H. 2005. Gaseous emissions from thermal wood modification as a source for fine chemicals recovery. *Joanneum Research GmbH*.

Granata A., Argyropoulos D.S. 1995. 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl- 1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 43, 1538–1544.

Hakkou M., Pétrissans M., El Bakali I., Gérardin P., Zoulalian A. 2003. Evolution of wood hydrophobic properties during heat treatment. In: *Abstracts of the First European Conference on Wood Modification*, Ghent, Belgium.

Hakkou M., Pétrissans M., Zoulalian A., Gérardin P. 2005. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 89, 1-5.

Hakkou M., Pétrissans M., Gérardin P., Zoulalian A. 2006. Investigation of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability*. 91, 393-397.

Haluk J.P. 1994. Composition chimique du bois dans « Le bois : matériau d'ingénierie », Ed. A.R.BO.LOR.

Hietala S., Maunu S., Sundholm F., Jämsä S., Viitaniemi P. 2002. Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements. *Holzforschung*. 56, 522-528.

Hill, Callum. 2006. Wood Modification, Chemical Thermal and other Processes. Wiley serie in Renewable Resources. 1, 99-126.

Hillis W.E. 1975. The role of wood characteristics in high temperature drying. *Journal of the institute of wood science*. 7, 60-65.

Hinterstoisser B., Schwanninger M., Stefke B., Stingl R., Patzelt M. 2003. Surface analyses of chemically and thermally modified wood by FT-NIR. Abstracts of the First European Conference on Wood Modification. Ghent, Belgium

Holtman K.M., Chang H.M., Jameel H., Kadla J.F. 2006. Quantitative ¹³C NMR characterization of milled wood lignins isolated by different milling techniques. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 26, 21 – 34

Hon D.N.S., Shiraishi N. ,(1991), Wood and cellulose chemistry, Marcel Dekker Inc.

Hyvonen A., Piltonen P., Niinimäki J. 2006. Tall oil/water-emulsions as water repellents for scots pine sapwood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 64, 68-73.

Inoue M., Norimoto M., Tanahashi M., Rowell R. 1993. Steam or heat fixation of compressed wood. *Wood Fiber Science*. 25 (3), 224-235.

Jämsä S., Ahola P., Viitaniemi P. 2000. Long-term natural weathering of coated Thermowood. *Pigment Resin Technol.* 29 (2), 68-74.

Jämsä S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatment of wood – Better durability without chemicals. In: *Proceedings of special seminar held in Antibes, France*.

Jodin P. 1994. Le bois matériau d'ingénierie. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine, 433 pages.

Junghans K., Niemz P. 2007. Le bois traité à haute température dans la pratique. *TRACES technologie du bois*. 17, 18-20.

Kamdern D., Pizzi A., Triboulot M. 2000. Heat-treated timber: potentially toxic byproducts presence and extent of wood cell wall degradation. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 58, 253-257.

Kamdern D. P., Pizzi A. and Jermannaud A. 2002. Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60, 1-6.

Kim G., Yun K., Kim J. 1998. Effect of heat treatment on the decay resistance and the bending properties of radiata pine sapwood. *Material und Organismen*. 32 (2), 101-108.

Kocaefe D., Li Shi J., Yang D.Q., Zhang J. 2007. Preliminary study of thermal treatment effects on mold growth of selected Quebec wood species. *Forest products journal*. 57, 30-33.

Kocaefe D., Poncsak S., Boluk Y. 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *Bioressource*. 3(2), 517-537.

Kollmann F., Schneider A. 1963. On the sorption behaviour of heat stabilized wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 21 (3), 77-85.

Korosec R.C., Lavric B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P. 2009. Thermogravimetry as a possible tool for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood. *Thermal Analysis and Calorimetry*. 98, 189-195

Kotilainen R.A., Toivanen T.J., Alén R.J. 2000. FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating. *Wood Chemistry and Technology*. 20 (3), 307–320

Kotilainen R.A., Alén R.J., Toivanen T.J. 2001. Chemical changes in black alder (*Alnus glutinosa*) and European aspen (*Populus tremula*) during heating at 150–220°C in a nitrogen atmosphere. *Cellulose Chemistry and Technology*. 35:275–284

Kotilainen, R. 2000. Chemical changes in wood during heating at 150-260°C. Department of Chemistry. Finland, University of Jyväskylä, pp. 51.

Koufopoulos C.A., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A. 1991. Modelling of the pyrolysis of biomasse particles : studies on kinetics, thermal and heat transfer effect. *Canadian journal of chemical Engineering*. 69, 907-915.

Kubojima, Y., Okano, T., Ohta, M. 1998. Vibrational properties of Sitka spruce heat-treated in nitrogen gas. *Journal of Wood Science*. 44, 73-77.

Kubojima Y., Okano T., Ohta M. 2000a. Vibrational properties of heat-treated green wood. *Journal Wood Science*. 46, 63-67.

Kubojima Y., Okano T., Ohta M. 2000b. Bending strength of heat-treated wood. *Journal Wood Science*. 46, 8-15.

Lahiry A. K. 1998 Decay patterns of CCB treated *Eucalyptus camaldulensis* Dehn and CCA treated *Heritiera fomes* Buch.-Ham poles. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 57(4), 211-214.

Leithoff H., Peek R. 2001. Heat treatment of bamboo. International Research Group Wood Preservation. Section 4-Processes.

Lekounougou S., Pétrissans M., Jacquot J.P., Gelhaye E., Gérardin P. 2009. Effect of heat treatment on extracellular enzymatic activities involved in beech wood degradation by *Trametes versicolor*. *Wood Science and Technology*. 43, 331-341.

Li shi J., Kocaefe D., Amburgey T., Zhang J. 2007. A comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 65, 353-358.

Loferski J.R. 2001. Technologies for wood preservation in historic preservation. *Archives and Museum Informatics*. 13, 273-290.

Mabicka A., Dumarçay S., Gelhaye E., Gérardin P. 2004. Inhibition of fungal degradation of wood by 2-hydroxypyridine-N-oxide. *Holzforschung*. 58, 566-568.

Mabicka A., Dumarçay S., Rouhier N., Linder M., Jacquot J.P., Gérardin P., Gelhaye E. 2005 Synergistic wood preservatives involving EDTA, Irganox 1076 and 2-hydroxypyridine-N-oxide. *International Biodeterioration Biodegradation*. 55 (3) 203-211.

Manninnen A., Pasanen P., Holopainen J. 2002. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmosphere Environment*. 36, 1763-1768.

Marchetti V. 1998. Méthodologie de transformation chimique du bois: Etude des propriétés des nouveaux matériaux modifiés. Doctorat de l'université Henri Poincaré Nancy 1, spécialité sciences du bois.

Marias F., Puiggali J. R. Flamant G. 2001 Modeling for simulation of fluidized-bed incineration process. *AIChE J*. 47(6), 1438-1460.

Mayes D., Oksanen O. 2002. *Thermowood Handbook*, Thermowood, Finnforest, Stora.

Mburu F., Dumarçay S., Huber F., Petrissans M., Gérardin P. 2007. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: Characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. *Bioresources Technology*. 98, 3478–3486

McDonald A., Fernandez M., Kreber B. 1997. Chemical and UV-VIS spectroscopic study on kiln brown stain formation in *Radiata* pine. In: 9th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Montreal, Canada. 70, 1-5.

Mehlhorn H., Cottarn D. A., Lucas P.W. Well Burn A. R. 1987. Induction of ascorbate peroxidase and glutathione reductase activities by interactions of mixtures of air pollutants. *Free Radical Research Communications*. 3, 1-5.

Mehrotra M., Singh P., Kandpal H. 2010. Near infrared spectroscopic investigation of the thermal degradation of wood. *Thermochimica Acta*. 507-508, 60-65.

Metsä-Kortelainen S., Antikainen T., Viitaniemi P. 2006. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 64(3),192-197.

Metsä-Kortelainen S., Viitanen H. 2009. Decay resistance of sapwood and heartwood of untreated and thermally modified Scots pine and Norway spruce compared with some other wood species. *Wood Material Science and Engineering*. 3-4, 105-114.

Militz, H. 2002. Heat treatment of wood: European Processes and their background. In: International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N° IRG/WP 02- 40241.

Mitsui K., Takada H., Sugiyama M., Hasegawa R. 2001. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 1 Effect of treatment conditions on the change in color. *Holzforschung*, 55, 601-605.

Mitsui K., Murata A., Kohara M., Tsuchikawa S. 2003. Colour modification of wood by light-irradiation and heat treatment. In: Abstracts of the First European Conference on Wood Modification, Belgium.

Mitsui K., Murata A., Tolvaj L. 2004. Changes in the properties of lightirradiated wood with heat treatment: Part 3. Monitoring by DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 62, 164-168.

Mouras S., Girard P., Rousset P., Permadi P., Dirol D. and Labat G. 2002. Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Sciences*. 59, 317-326.

Nakano T., Miyazaki J. 2003. Surface fractal dimensionality and hygroscopicity for heated wood. *Holzforschung*. 57, 289-294.

Nguila Inari G., Pétrissans M., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gérardin P. 2006. XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment. *Surface and Interface Analysis*. 38:1336-1342

Nguila Inari G., Mounguengui S., Dumarcxay S., Pétrissans M., Gérardin P. 2007. Evidence of char formation during heat treatment by pyrolysis. *Polymer Degradation and Stabilisation*. 92:997-1002.

Nguila Inari G., Pétrissans M., Pétrissans A., Gérardin P. 2009. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. *Polymer Degradation and Stability*. 94:365-368

Nicholas D. D., Kadir A., Williams A. D., Preston A. F. 2000. Water repellency of wood treated with alkylammonium compounds and chromated copper arsenate. International Research Group on Wood Preservation. Doc. No. IRG/WP 00-30231.

Nikolov S., Enceev E. 1967. Effect of heat treatment on the sorption dynamics of Beech wood. Nauc. Trud. Lesoteh. Inst., Sofija (Ser. meh. Tehn. Darv.). 14, (3), 71-77.

Nunes L., Nobre T., Rapp, A. 2004. Thermally modified wood in choice tests with subterranean termites. COST E37, Reinbeck.

Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsa S., Viitaniemi P. 2004, Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance raman spectroscopy. Journal of wood chemistry and technologie. 24(1), 13-26.

Olson D. 1998. Use of amine oxide surfactants for chemical flooding enhanced oil recovery. NTIS Report No. NIPER-417.

O'Sullivan A. 1997. Cellulose : the structure slowly unravels, Cellulose, 4, 173-207.

Owen N.L., Banks W.B., West H. 1988. FTIR studies on the “wood”-isocyanate reaction. Journal of Molecular Structure. 175, 289-394.

Palestis B. G., Trivers R., Burt A., Jones R. N. 2004 The distribution of B chromosomes across species. Cytogenetic and genome research. 106(2-4), 151-8.

Patzelt M., Emsenhuber G., Stingl R. 2003. Color measurement as means of quality control of thermally treated wood. Abstracts of the First European Conference on Wood Modification. Ghent, Belgium

Paul W., Ohlmeyer M., Leithoff H. 2007. Thermal modification of OSB-strands by a one-step heat pre-treatment – Influence of temperature on weight loss, hygroscopicity and improved fungal resistance. Holz als Roh- und Werkstoff. 65, 57–63.

Permadi P. 2000. Optimisation du traitement thermique appliqué au bois d'oeuvre pour l'amélioration des propriétés des espèces non durables. Département Génie des procédés. France, Université technologique de Compiègne.

Peters J., Fischer K., Fischer S. 2008. Characterization of emissions from thermally modified wood and their reduction by chemical treatment. *Bioresources*. 3 (2), 491-502.

Peters J., Pfriem A., Horbens M., Fischer S., Wagenführ A. 2009. Emissions from thermally modified beech wood, their reduction by solvent extraction and fungicidal effect of the organic solvent extracts. *Wood material science and engineering*. 1 (2), 61-66.

Pinter J., Agnes R., Anna S. Tibor V. 1993. Waterborne preservative coatings for wood. HU 61922 A2.

Pétrissans M., Gérardin P., El Bakali I., Serraj M. 2003. Wettability of heat-treated wood. *Holzforschung*. 57 (3), 301-307.

Poncsak S., Kocaefe D., Bouazara M., Pichette A. 2006. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch. *Wood Science and Technology*. 40, 647–668

Poncsak S., Kocaefe D., Simard F., Pichette A. 2009. Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack pine. *Journal of wood chemistry and technology*. 29, 251-264.

Ramiah M.V. 1970. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, Hemicellulose and lignin, *Journal of applied polymer science*. 14, 1323-1337.

Rapp A. 2001. Review on heat treatments of wood, COST ACTION E22- Environmental optimisation of wood protection. *Proceedings of Special Seminar in Antibes, França*.

Rapp A., Brischke C., Welzbacher C. 2006. Interrelationship between the severity of heat treatments and sieve fractions after impact ball milling : a mechanical test for quality control of thermally modified wood. *Holzforschung*. 60, 64-70

Reimer G. 1992. Wood preservative émulsions concentrate. DE 4112652 A1.

Reiterer A., Sinn G. 2002. Fracture behaviour of modified spruce wood: A study using linear and non linear fracture mechanics. *Holzforschung*. 56, 191-198.

Rémond R. 2004. Approche déterministe du séchage des avivés de résineux de fortes épaisseurs pour proposer des conduites industrielles adaptées. Thèse de l'université de Nancy 1, Spécialité: Sciences forestières et du bois, 205 pages.

Repellin V., Guyonnet R. 2003. Evaluation of heat treated beech by non-destructive testing. Abstracts of the First European Conference on Wood Modification. Ghent, Belgium

Repellin V., Guyonnet R. 2005. Evaluation of heat treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*. 59, 28-34.

Repellin, V. 2006. Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modification des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique. Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Roffael E., Schaller K. 1971. The influence of thermal treatment on cellulose. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 29(7), 275-278.

Ropp J., Chaouch M., Pétrissans M. 2008. Le traitement thermique conducteur sous vide par PRODEO. IX Colloque Sciences & Industrie du Bois, 20 & 21 Novembre, Bordeaux, France.

Rowell, R. 1991. Chemical modification of wood, p. 703-756, In D.N.S. Hon and N. Shiraishi, eds. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, New York.

Rowell, Roger M. 2005. Chemical Modification of Wood. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Taylor & Francis. ISBN 0-8493-1588-3. 381-420.

Ruiz R., Ehrman T. 1996. Determination of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatography. Laboratory Analytical Procedure, LAP-002. Golden, CO: NREL/MRI.

Rusche H. 1973. Thermal degradation of wood at temperatures up to 200 °C. Part I Strength properties of dried wood after heat treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 29, 275–278

Sailer M., Rapp A., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. In: International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N° IRG/WP 00-40162

Santos A. J. 2000. Mechanical behavior of eucalyptus wood modified by heat. *Wood Science and technology*. 34, 39-43.

Schultz T.P., Hubbard Jr T.F., LeHong J., Fisher T.H., Nicholas D.D. 1990. Role of stilbenes in the natural durability of wood: Fungicidal structure-activity relationships. *Phytochemistry*. 29, 1501-1507.

Schultz T.P., Harms W.B., Fisher T.H., McMurtrey K.D., Minn J., Nicholas J.J. 1995. Durability of angiosperm heartwood. The importance of extractives. *Holzforschung*. 49, 29-34.

Schultz T.P., Nicholas J.J. 2000. Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives. *Phytochemistry*. 54, 47-52.

Schultz T., Nicholas D. 2002. Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. *Phytochemistry*. 61, 555-560.

Schwanninger M., Hinterstoisser B., Gierlinger N., Wimmer R., Hanger J. 2004. Application of Fourier transform near infrared spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 62(6), 483-485.

Seborg R.M., Tarkow H., Stamm A.J. 1953. Effect of heat upon dimensional stabilisation of wood. *Journal of Forest Products Research Society*. 3, 59-67.

Sehistedt-Persson. 2003. Colour responses to heat treatment of extractives and sap from pine and spruce. 8th International IUFRO Wood Drying Conference, Brasov, Romania 459-464.

Simpson W., TenWolde A. 2002. Physical Properties and Moisture Relations of Wood. Wood Handbook. Pages 15-21.

Sivonen H., Maunu S. L., Sundholm F., Jämsä S., Viitaniemi P. 2002. Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood. *Holzforschung*. 56, 648–654.

Sjöström E. 1993. Wood Chemistry – Fundamentals and Applications. 2. Ed., pp 51–108. San Diego, USA, Academic Press.

Smith R. L., Cohen S. M., Doull J., Feron V. J., Goodman J. I., Marnett I. J., Portoghese P. S., Waddell W. J., Wagner B. M., Hall R. I., Higley N. A., Lucas-Gavin C., Adams T. B. 2005 A procedients in food: essential oils. *Food and Chemical Toxicology*. 43, 345-363.

Stamm A. 1956. Heat degradation of wood and cellulose, *Ind. Eng. Chem*. 48, 413-417.

Sundqvist B., Morén T. 2002. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *Holz als Roh und Werkstoff*. 60, 375-376.

Sundqvist B. 2004. Colour changes and acid formation in wood during heating. Doctoral Thesis. Lulea University of Technology.

Šušteršič T., Mohareb A., Chaouch M., Pétrissans M., Petrič M., Gérardin P. 2010. Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polymer Degradation and Stability*. 95, 94-97

Syrjänen T., Kangas E. 2000. Heat treated timber in Finland. International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N° IRG/WP 00-40158.

Telkki V.V., Saunavaara J., Jokisaari J. 2010. Time-of-flight remote detection MRI of thermally modified wood. *Journal of Magnetic Resonance*. 202, 78–84.

Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998. Characterisation of the thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz Roh-Werkstoff*. 56, 149-153.

Tjeerdsma B., Stevens M., Militz H. 2000. Durability aspects of hydrothermal treated wood. International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N° IRG/WP 00-40160.

Tjeerdsma B.F., Militz H. 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 63, 102-111

Troya M., Navarrete A. 1994. Study of the degradation of retified wood through ultrasonic and gravimetric techniques. International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N° IRG/WP 94-40030.

Unsal O., Ayilimis N. 2005. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum. *Journal of Wood Science*. 51, 405-409.

Vander-Hart D.L., Atalla R.H. 1984. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-state ¹³C NMR. *Macromolecules*. 17, 1465-1472.

Van Krevelen D.W. 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*. 29, 269-284.

Vernois M. 2000. Heat treatment of wood in France-State of the art. Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, Paris, France.

Viitaniemi P., Jämsä S., Viitanen H. 1997. Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products. United States Patent N° 5678324 (US005678324).

Vital B., Lucia R., Della R., Euclides R. 1983. Effect of heating on some properties of *Eucalyptus saligna* wood. *Revista-Árvore*. 7 (2), 136-146.

Walker L. 1994. Alkylammonium compounds as wood preservative in proceeding of “wood preservation in the 90s and beyond. Proceedings No. 7308 published by the Forest Products Society. 220-228.

Walker L. 1998. Waterproofing and preservative compositions for wood. US Patent. 5, 833-741.

Weiland J.J., Guyonnet R., Gilbert R. 1997. Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF. *Journal of Thermal Analysis*. 51, 265-274.

Weiland J. J., Guyonnet R 2001. Physicochemical study of a thermal treatment of wood. *Récents Progrès en Genie des Procèdes* 15 (88, *Elaboration et Traitement des Matériaux*), 195-202.

Weiland J.J., Guyonnet R. 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh-und Werkstoff*. 61, 216–220.

Welzbacher C., Rapp O. 2002. Comparison of thermally modified wood originating from four industrial scale processes- durability. International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N° IRG/WP 02-40229.

Welzbacher C., Brischke C., Rapp A. 2007a. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modifies timber. *Wood material science and engineering*. 2(2), 66-76.

Welzbacher C., Rapp A. 2007b. Timber of thermally modified timber from industrial-scale processes in different use classes : results from laboratory and field tests. *Wood material science and engineering*. 1-11.

West H., Banks W.B. 1986. Topochemistry of the wood-isocyanate reaction. An analysis of reaction profiles. *Journal of Wood Chemistry and Wood Technology*, 6(3), 411-425.

- Wikberg H., Maunu S. 2004. Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ^{13}C CP/MAS NMR. *Carbohydrate Polymers*. 58, 461-466.
- Windeisen E., Fuchs R., Wegener G. 2006. Chemical changes during the production of beech and ash thermowood. *Proceedings of 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Vienna*. 579-582.
- Windeisen E., Strobel C., Wegener G. 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology*. 41, 523-536.
- Windeisen E., Wegener G. 2009. Chemical characterization and comparison of thermally treated beech and ash wood. *Advances in materials science of wood*. 599, 143-158.
- Yamada Y., Isoki T., Katsumi S. 1998. Anticorrosive durable wood preservatives free from arsenic, chromine and organic solvents. JP 10235612 A2.
- Yildiz S. 2002. Effects of heat treatment on water repellence and anti-swelling efficiency of beech wood. In: *International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes*, N° IRG/WP 02-40223.
- Yildiz S., Gezer D., Yildiz, U. 2006. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*. 41, 1762-1766.
- Zaman A., Alen R., Kotilainen R. 2000. Heat behavior of *Pinus sylvestris* and *Betula pendula* at 200-230 °C. *Wood Fiber Science*. 32 (2), 138-143.