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

N° d'ordre :

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGENIERIE RESSOURCES PROCEDES PRODUITS ENVIRONNEMENT

Par Candelier Kévin

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DU BOIS ET DES FIBRES

****

Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère

****

Directeurs de thèse M.PETRISSANS

Soutenue publiquement le Vendredi 6 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Rapporteurs :	
Stéphane GRELIER	Professeur, Université Bordeaux I
Holger MILITZ,	Professor, Georg-August-University of Göttingen, Germany
Examinateurs :	
Ottaviano ALLEGRETTI,	Doctor, IVALSA-CNR, Italy
Robert COLLET	Maître de Conférences, ENSAM de Cluny
Stéphane DUMARÇAY	Maître de Conférences, Université de Lorraine
Philippe GERARDIN	Professeur, Université de Lorraine
Mathieu PETRISSANS	Professeur, Université de Lorraine

Avant propos

Ce mémoire de doctorat est rédigé sous forme de thèse sur publications. Cette thèse a été financée sur une durée de 3 ans par une allocation du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, avec en parallèle un contrat d'enseignement. Ces heures d'enseignement ont été effectuées, pendant trois années, au sein de l'Institut Universitaire et Technologique d'Epinal « Hubert Curien » de l'Université de Lorraine.

Les recherches ont été appuyées par un Contrat de Projets Etat Région (CPER 2007-2013), intitulé « Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres». Ce travail de recherche s'est déroulé au sein du Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB, EA 4370 USC INRA, Université de Lorraine), dans l'équipe Matériau et Procédés. Une partie de cette étude a été réalisé à l'université « Norwegian University of Life Sciences », dans le laboratoire « Norwegian Forest and Landscape Institute ». Cette mission de quatre semaines a été effectuée dans le cadre d'un Short Term Scientific Mission, financée par l'International Research Group on Wood Protection (IRGWP).

Remerciements

Je remercie tout d'abord Messieurs Stéphane GRELIER et Holger MILITZ d'avoir accepté le rôle de rappoteurs et d'avoir ainsi jugé ce travail. Messieurs Ottaviano ALLEGRETTI et Robert Collet m'ont également fait l'honneur de faire partit de mon jury de thèse, je les remercie donc d'avoir parfaitement remplis leur fonction d'examinateur.

Monsieur Philippe Gérardin m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je souhaite également remercier tout particulièrement Madame Anélie PETRISSANS, Maître de Conférences à l'université de Lorraine, pour l'aide et les conseils qu'elle m'a donnés au cours de ces trois années de thèse.

Monsieur le Professeur Philippe GERARDIN, Professeur à l'Université de Lorraine et directeur du laboratoire, ayant également fait partit 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. Il m'a principalement aidé à la communication de mes travaux et m'a ainsi permis de rencontrer de nombreuses personnes travaillant dans le même domaine de recherche. Je le remercie donc pour le temps qu'il m'a consacré mais aussi pour les bons moments passés en sa compagnie, au laboratoire mais aussi pendant les conférences.

Monsieur Stéphane Dumarçay, Maître de Conférence à l'Université de lorraine et co-encadrant de ma thèse, a également fait parti de ce jury. Je voudrais lui adresser mes remerciements les plus sincères pour l'apport scientifique qu'il m'a apporté et plus particulièrement pour les heures qu'il m'a consacré dans la plupart des mes essais et analyses chimiques. La prise en main et l'autonomie que j'ai pu acquérir sur chaque machine s'est toujours fait de manière très professionnelle mais aussi et surtout très agréable et décontractée.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Mathieu PETRISSANS, Professeur à l'Université de Lorraine et directeur de ma thèse. Après m'avoir accueilli lors de mon stage de fin d'Etude de l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (ENSTIB, Epinal), il m'a donné le goût à la recherche et m'a transmis sa rigueur scientifique. Sans cette personne que j'estime à présent comme un collègue mais aussi comme un ami, je ne serai 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 accordé tout au long de ces années.

Je tiens également à remercier les membres de « l'International Research Group on Wood Protection » (IRGWP) pour m'avoir remis le prix « Ron Cockcroft Award » m'ayant ainsi permis de faire mon entrée dans ce groupe de recherche. A travers ce comité, J'ai également eu l'opportunité d'effectuer une mission scientifique pour une durée de quatre semaines au sein de laboratoire « Norwegian Forest and Landscape Institute », dans l'équipe « Technologie du bois », basée à Âs, en Norvège. C'est pourquoi je remercie le Professeur Erik Larnøy de m'avoir proposé cette mission. Je voudrais également remercier l'ensemble de l'équipe de travail de m'avoir si bien accueillis et intégreé au sein de leur laboratoire. Plus particulièrement Monsieur Andreas Treu et Mademoiselle Janka Dibdiakova pour avoir supervisé mon travail mais aussi pour avoir continué à collaborer avec moi jusqu'à aujourd'hui.

Pour finir, je souhaite apporter mes remerciements à l'équipe pédagogique du département « Génie Industrielle est maintenance » de L'Institut Universitaire de Technologie Hubert Curien d' Epinal pour m'avoir intégré dans leur équipe. J'ai pu grâce à leurs conseils, effectuer ma mission d'enseignement dans de très bonnes conditions.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres du laboratoire. Je pense particulièrement à Nicolas Houssement, toujours souriant et toujours disponible, à Lyne Desharnais (pour l'organisation de divers événements festifs), à Mohamed. Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires et de sourires, et pour toutes ces discussions autour d'un café. C'est également grâce à d'autres collègues thésards que j'ai pu m'épanouir dans mon travail. Je remercie donc Adeline, Jojo et Ben pour nos longues soirées que nous avons passé à rigoler mais surtout à nous plaindre de notre situation de travail.

Mes dernières pensées iront vers ma famille. A mes parents, qui m'auront permis de poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui. Mais aussi à mon frère, ma belle sœur et mes deux petits neveux, Natan et Tonin pour m'avoir changé les idées, fait beaucoup rire et remonter le moral dans les périodes de doute. Ma grand-mère, mes cousines, mes oncles et tantes et ma marraine m'ont toujours épaulé et soutenu, je les remercie donc tous pour cela. Je n'oublie pas Cécile, qui est à mes côtés, depuis le début de cette thèse et qui m'a plus que soutenu tous les jours, surtout dans les moments les plus difficiles mais aussi dans les choix que j'ai eu à faire au cours de ces dernières années.

Liste des abréviations

PLATO: Providing Lasting Advanced Timber Option
NOW: New Option Wood
OHT: Oil Heat Treatment
VTT : Valtion Teknillien Tutkimuskeskus
PCI : Pluri Cap International

NF, EN : Norme Française applicable en Europe
Abibois : Réseau professionnel du bois de bretagne
ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
CPER: Contrat Plan Etat-Région

FTIR : Fourier Transform InfraRed Spectrometry
XPS : X Photoelectron Spectroscopic
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
DSC: Differential Scanning Calorimetry
TD-GC-MS: ThermoDesorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry
STA: Simultaneous Thermal Analysis
TG: Thermo Gravimetry
CP/MAS ^{13}C: Cross Polarization / Magic Angle Spinning Carbon 13
CP/MAS ^{31}P: Cross Polarization / Magic Angle Spinning Phosphore 31
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
MRI TOF RD: Magnetic Resonance Imaging- Time Of Flight – Remote Detection
CIE Lab: Commission Internationale d'Eclairage avec sytème à trois axes

ASE: Anti-Swelling Shrinkage
ML : Mass loss (perte de masse générée par la thermodégradation)
WL : Weight Loss (perte de masse générée par l'attaque des champignons)
O, C, H : Oxygène, Carbone, Hydrogène
L, R, T: Longitudinale, Radiale, Tangentielle
CCA : Chrome-Cuivre-Arsenic
COV : Composés Organiques Volatiles
MWL : Milled Wood Lignin
PSF : Point de Saturation des Fibres
MOE : Module d'Elasticité (Module d'Young)
MOR : Module de Rupture
HB : Dureté Brinell
Hollo : Hollocellulose
α-cell: Cellulose Alpha
Kl : Lignine de Klason
HR : Humidité Relative

Liste des figures

Figure 1. Structure générale du tronc et les différentes directions 19

Figure 2. Structure des parois cellulaires du bois 20

Figure 3. Organisation cellulaire des feuillus 21

Figure 4. Organisation cellulaire des résineux 22

Figure 5. Structure amorphe et cristalline de la cellulose (Visakh et al. 2010) 23

Figure 6. Représentation de la cellulose 24

Figure 7. Formation de liaisons intra et intermoléculaires de la cellulose 24

Figure 8. Unités osidiques entrant dans la composition des hémicelluloses 25

Figure 9. Unités structurales de la lignine 26

Figure 10. Structure générale de la lignine 27

Figure 11. Unités phénylpropanes précurseurs de la biosynthèse de la lignine 27

Figure 12. Principaux types de liaisons rencontrées dans la lignine (Sjöström 1993) 28

Figure 13. Terpènes et terpènoïdes isolés de bois de résineux et de feuillus 29

Figure 14. Composés phénoliques simples isolés de bois feuillus et de résineux 30

Figure 15. Graisses et cires isolées de différents bois 30

Figure 16. Sites de production réalisant des prestations de traitement thermique du bois en France 41

Figure 17. Sites et capacité de production du bois modifié thermiquement en Europe 42

Figure 18. Modifications chimiques du bois produites par le traitement thermique 44

Figure 19. Spectra ^{13}C CPMAS NMR du Pin non traité (a) et traité à 230 °C (b) (Sivonen et al. 2002). 46

Figure 20. Perte de masse et évolution du taux d'extraits en fonction de la température (°C) lors du traitement thermique du hêtre (Hakkou *et al.* 2005) 48

Figure 21. Evolution de la perte de masse ML% pour différentes essences de bois traitées à 230°C en fonction du temps de traitement (Chaouch M., 2012 a) 49

Figure 22. Affaiblissement du MOE (flexion) en fonction des paramètres de cuisson et de l'essence traitée (Korkut *et al.* 2008) 58

Figure 23. Affaiblissement (%) du MOE et du MOR du grévillier, en fonction de la température et de la perte de masse lors du traitement (Mburu et al. 2008) 59

Figure 24. Variation de la résistance à la compression de l'Eucalyptus traité suivant différentes intensités (Santos et al. 2000) 60

Figure 25. Principe de du test de flexion 3 points 68

Figure 26. Principe d'évaluation de la résistance fongique suivant la norme EN 113, durée de culture 16 semaines 70

Figure 27. Nouveau pilote de traitement thermique (vide ou azote) par conduction 72

Figure 28. Principe de traitement thermique par conduction. 72

Figure 29. Thermogrammes issus du traitement thermique sous azote à 230°C et 0.5°C/min, du peuplier dans les deux pilotes de traitement thermique 74

Figure 30. Processus des traitements thermiques réalisés afin d'obtenir une perte de masse (ML) de 12% 75

Figure 31. Couplage thermodesorbeur - chromatographe gaz - spectromètre de masse 76

Figure 32. Schéma de principe du thermodesorbeur 77

Figure 33. Principe d'identification des produits de thermodégradation du bois 79

Figure 34. Shéma de principe des analyses TG-DSC 81

Figure 35. Principe de détermination de la perte de masse et de la DSC 81

Liste des tableaux

Tableau 1. Répartition moyenne (% en masse) des différents composés dans le bois des feuillus et des résineux (Sjöström 1993) 23

Tableau 2. Classes d'emplois, agents d'altération potentiels, zones vulnérables et classes de durabilité recquises. Tableau extrait de la norme NF EN 335-1 révisée (2007) 32

Tableau 3. Les différentes technologies pour le traitement à haute température du bois 39

Tableau 4. Plages de décomposition thermique des principaux composés du bois 51

Tableau 5. Classes de durabilité du bois en fonction de sa dégradation face aux attaques fongiques 71

Liste des Publications

Publication 1:
Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation.
K. Candelier, M. Chaouch, S. Dumarçay, A. Pétrissans, M. Pétrissans, P. Gérardin.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011) 376-383.

Publication 2:
Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation.
K. Candelier, S. Dumarçay, A. Pétrissans, M. Pétrissans, P. Gérardin
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 101 (2013) 96-102.

Publication 3:
Utilization of TG-DSC to study thermal degradation of beech and silver fir.
K. Candelier, A. Treu, J. Dibdiakova, E. Larnøy, A. Petrissans, S. Dumarçay, M. Pétrissans, P. Gérardin.
IRG 44, 16-20 June 2013, Stockholm, Sweden. IRG/WP 13-40628, http://www.irg-wp.org

Publication 4:
Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen or vacuum.
K. Candelier, S. Dumarçay, A. Petrissans, Lyne Desharnais, P. Gérardin, M. Petrissans.
Polymer Degradation and Stability 98 (2013), 677-681.

Publication 5:
Comparison of mechanical properties of heat treated beech woods cured under nitrogen or vacuum.
K. Candelier, S. Dumarçay, A. Petrissans, P. Gérardin, M. Petrissans.
Polymer Degradation and Stability. (2013), 98 (2013) 1762-1765

Table des matières

Avant propos 2

Remerciements 3

Liste des abréviations 5

Liste des figures 6

Liste des tableaux 8

Liste des Publications 9

Table des matières 10

Introduction générale 14

Chapitre I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 18

I. Le matériau bois 18

I.1. De l'arbre au bois 18

I.2. Structure anatomique 18

I.3. Classification Botanique 20

I.3.1. Les feuillus 21

I.3.2. Les résineux 22

I.4. Composition chimique du bois 22

I.4.1. La cellulose 23

I.4.2. Les hémicelluloses 25

I.4.3. La lignine 26

I.4.4. Les extractibles et autres substances de faible poids moléculaires 28

II. Préservation et protection du bois 31

II.1. Législation Environnementale 33

II.2. Nouveaux procédés « non-biocides » de préservation par modification du bois 34

II.2.1. Modifications chimiques 34

II.2.2. Traitements thermiques 34

III. Différents types de traitements thermiques 35
III.1. Historique 35
III.1.1. Le procédé PLATO 36
III.1.2. Procédé de pyrolyse ménagée, Rétification 36
III.1.3. Le procédé THERMOWOOD, VTT 37
III.1.4. Le procédé OHT-Menz Holz 37
III.1.5. Procédé de pyrolyse ménagé, conductif sous vide relatif : Prodeo® 38
III.1.6. Limite technologique et industrielle des différents procédés 38
III.2. Industries et commerces 39
III.2.1. Production du bois traité thermiquement en France 40
III.2.2. Production du bois traité thermiquement en Europe 42
III.2.3. Production du bois traité thermiquement dans le reste du monde 43
III.3. Transformations du matériau bois par thermodégradation 43
III.3.1. Modifications de la composition chimique 43
III.3.2. Composition élémentaire et contrôle de la qualité 49
III.3.3. Bilan sur les précédentes les techniques utilisées dans la compréhension des mécanismes de thermodégradation 50
III.3.4. Modifications physiques 52
Chapitre II. MATERIELS ET METHODES 64
I. Caractérisation de la composition chimique 64
I.1. Mesure du taux d'extractibles 64
I.2. Dosage des polymères constitutifs du bois 64
I.2.1. Extraction de l'hollocellulose 64
I.2.2. Extraction de l'alpha-cellulose 65
I.2.3. Extraction de la lignine de Klason 65
I.2.4. Dosage des polysaccharides 66
I.3. Analyses élémentaires 66

I.4. Analyses chromatographiques des bois traités thermiquement 67
II. Caractérisation des propriétés physiques 67
II.1. Propriétés mécaniques 67
II.1.1. Flexion 3 points 68
II.1.2. Dureté Brinell 68
II.2. Colorimétrie 69
II.3. Test de résistance fongique 69
III. Conception et mise au point du pilote de traitement semi-industriel 71
III.1. Descriptif technologique du pilote 71
III.2. Acquisition des données 72
III.3. Validation du procédé 73
III.4. Echantillonnage 74
III.5. Traitements thermiques réalisés 75
IV. Analyses des produits volatils formés lors de la thermodégradation du bois 75
IV.1. Echantillonnage 77
IV.2. Protocole d'analyse 78
V. Détermination de la DSC en fonction de l'intensité de traitement 79
V.1. Echantillonnage 80
V.2. Protocole d'analyse 80
Chapitre III. RESULTATS ET DISCUSSION 82
I. Influence de l'intensité de traitement sur la thermodegradation de différentes essences de bois 83
I.1. Introduction 83
I.2. Résultats 83
II. Etude de l'influence d'un vide partiel sur les propriétés physico-chimiques du bois lors du traitement thermique 115
II.1. Introduction 115
II.2. Résultats 115

Conclusion et Perspectives 126

Références bibliographiques 130

Introduction générale

Depuis plusieurs années, le matériau bois suscite un grand intérêt quelque soit son domaine d'utilisation : ammeublement, construction, énergie. Le bois est un matériau ancien et naturel doté de nombreux atouts. Il constitue un bon isolant thermique et phonique, il peut être un élément esthétique de décoration, résistant mécaniquement, renouvelable et peu énergivore lors de sa mise en œuvre. Cependant, le bois connaît quelques faiblesses en raison de son origine naturelle. C'est un matériau hétérogène, anisotrope dont les propriétés varient, qu'elles soient physiques ou mécaniques, en fonction de l'orientation de ses fibres. De plus, le bois est un matériau hygroscopique, dont les dimensions changent en fonction du taux d'humidité. D'autre part, c'est un matériau qui peut être altéré par des agents biotiques et/ou abiotiques tels que les insectes, les pourritures, les rayonnements UV, la pluie et la lune.

Or, la plupart de ses utilisations classiques, en bardages, volets, fenêtres, meubles de jardin, terrasses, le soumettent aux agents de dégradation. Sa variation dimmensionnelle sous contrainte de variation d'humidité et sa faible résistance aux pourritures lui font subir la concurrence directe d'autres matériaux, plus stables, plus résistants aux agents de dégradation et nécessitant moins d'entretien, tel que le PVC, l'aluminium, le béton. Dans le but de pallier à cet inconvénient, de nombreux produits chimiques, sont imprégnés dans le bois par différentes méthodes, afin de le rendre imputrescible. Il est également possible d'importer des essences réputées pour leur stabilité face à ce type d'attaque, comme le Teck, dont le seul défaut est le prix d'achat élevé. La plupart des solutions de préservation du matériau bois génèrent un coût non négligeable pour la filière et sont peu respectueuses de l'environnement. Récemment, des études portant sur le traitement thermique du bois se sont fortement développées. L'intérêt d'un tel traitement est d'être simple à mettre en œuvre, respectueux de l'environnement (pas d'ajout de produits chimiques), valorisant des essences locales peu durables et de faible valeur (peuplier, frêne, hêtre, pin) en les rendant stables dimensionnellement, imputrescibles et de valeur économique élevée.

Le traitement thermique est une pyrolyse douce qui consiste à chauffer le bois dans une plage de température comprise entre 180°C et 250°C, en absence d'oxygène afin d'éviter tout risque de combustion. Son impact environnemental est faible car dans le procédé, seule de la chaleur est introduite et les fumées peuvent êtres condensées puis traitées. A la fin de son cycle de vie, le bois traité thermiquement peut donc être recyclé sans impact néfaste pour l'environnement, contrairement aux bois imprégnés. Cependant, cette amélioration des propriétés physico-chimiques du bois se fait au détriment de la résistance mécanique.

Afin de réaliser ces traitements, divers procédés sont utilisés: PLATO (Pays–Bas) ; PCI Bois perdure (Canada) ; Thermowood (Finlande) ; OHT-Menz Holz (Allemagne) ; NOW-Bois rétifié (France), la différence entre tous ces procédés réside dans la nature du vecteur de chaleur : fumée, azote, vapeur d'eau, immersion dans de l'huile, etc.).

Malgré l'essor industriel qu'a provoqué le traitement thermique du bois, il subsiste un défaut de connaissances fondammentales du processus de modification, qui génère un manque de maîtrise du procédé et des problèmes de qualité des bois traités. Le principal problème restant la grande difficulté à produire un bois traité à l'échelle industrielle dont la qualité du produit serait constante et contrôlée (durabilité, stabilité dimensionnelle, couleur). Les mécanismes chimiques de dégradation du bois, issus des différents procédés de traitement, sont encore trop méconnus. De même l'hétérogénéité thermique naturelle des fours à convection induit une différence de température de traitement (périphérie et centre de la pile de planches) et donc un écart de traitement. Le couple température-temps qui se traduit par l'intensité de traitement est également très mal appréhendé par l'industriel qui pour le moment traite par empirisme, souvent sans vraiment tenir compte des propriétés entrantes du bois (essence, taux d'humidité). Au final, même pour une essence de bois bien connue de l'industriel, il lui est difficile d'obtenir des piles traitées homogènes en qualité. Il arrive très souvent que dans une même pile des planches soient trop ou pas assez traitées et bien souvent des phénomènes de fissuration ou de délaminage rendent le produit impropre à sa commercialisation.

Dans la littérature différentes études ont montré les relations fortes entre la perte de masse générée par la thermodégradation du bois (ML), l'intensité du traitement (couple température et durée) et la résistance fongique conférée par le traitement thermique (caractérisée par la perte de masse due à l'attaque du champignon WL). De même, la perte de masse ML qui modifie la composition élémentaire (taux de carbone, d'oxygène et d'hydrogène) du bois après traitement, est intimement liée au ratio O/C. Ce ratio semble être un bon indicateur de la qualité finale du bois traité thermiquement. A ce stade il paraît donc important de mieux appréhender les relations entre propriétés conférées et modifiations chimiques, et plus particulièrement la relation entre les mécanismes chimiques de thermodégradation, les nouvelles propriétés et les paramètres de traitement. Il serait ainsi enviseageable en fonction des caractéristiques initiales du bois et des choix paramètriques de traitement de prédire les caractéristiques finales (propriétés mécaniques, durabilité, perte de masse…) et/ou de modéliser la cinétique de dégradation pour un pilotage du four aujourd'hui inexistant.

A l'heure actuelle il n'existe pas encore suffisamment de données pour décrire précisément les mécanismes chimiques de dégradation thermique du bois. Particulièrement concernant la relation

liant ces réactions à l'intensité du traitement ou à la nature du milieu environnant ce qui représente un verrou scientifique pour la modélisation et le pilotage des fours.
Face à ces problématiques, nous avons décidé d'étudier différents paramètres influençant les réactions de thermodégradation du bois: l'intensité de traitement, l'essence du bois à traiter et l'atmosphère au sein de laquelle se déroulera le traitement thermique. En ce qui concerne l'atmosphère nous avons choisit de travailler sous azote, historiquement très utilisé dans notre laboratoire et de la comparée au vide relatif. Le choix de l'utilisation du vide comme atmosphère inerte n'est pas anodin. C'est une atmosphère très peu étudiée qui présente comme avantage potentiel d'éventuellement pouvoir déplacer les équilibres réactionnels en faveur de la formation des produits.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres :
Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur le matériau bois, ses propriétés ainsi que les différents types de traitements utilisés pour le préserver. Il est essentiel de passer par une approche généraliste du bois, de sa composition et de ses propriétés pour ensuite faire un bilan des propriétés conférées par les divers traitements du bois que nous présentons. Puis le traitement thermique à proprement parlé sera détaillé : les différents procédés, leurs places dans le marché français, européen et mondial, les transformations physico-chimiques et leurs impacts sur les différentes propriétés du matériau bois. Pour finir, nous présentons un résumé des travaux réalisés sur les différentes analyses de caratérisation des produits issus de la thermodégradation du bois et sur la notion de contrôle de la qualité du bois traité.

Le second chapitre est consacré aux différents matériels et méthodes utilisés tout au long de ce travail de thèse. Cette partie détaille, les protocoles de dosage des éléments de la composition chimique du bois, mais aussi les outils et méthodes utilisées lors de nos différentes analyses physico-chimiques, élémentaires, spectroscopiques et chromatographiques. Ce chapitre est important, puisqu'il regroupe l'ensemble de notre démarche de reflexion, de conception et de mise au point de nos différents outils de travail. Ce sont en particulier, les paramètres et les caratéristiques de nos systèmes d'analyses innovant utilisés pour similuer le traitement thermique du bois ainsi que la conception et le principe de validation du pilote semi-industriel de traitement, qui y sont détaillés.

Les principaux résultats expérimentaux de mon travail sont exposés dans le chapitre III. La première partie de ce chapitre concerne les analyses et l'identification des produits volatils formés au cours de la thermo-dégradation du bois, en fonction de l'intensité de traitement (couple durée-température)

et de l'essence de bois. Deux équipements majeurs m'ont permis de simuler des traitements thermiques sur des échantillons de bois de petites tailles, afin d'analyser plusieurs paramètres concernant les cinétiques des réactions de thermo-dégradation. Le couplage TD-GC-MS m'a permis d'identifier certains produits de dégradation, puis de déterminer les énergies d'activation de réaction de formation de ces différents produits. Le couplage STA-DSC, quant à lui, m'a permis l'obtention des énergies calorifiques absorbées par le bois puis dégagées au moment de l'enclenchement des réactions. L'ensemble de ces résultats, nous a donc conduit à l'étude des cinétiques de thermo-dégradation des feuillus et des résineux mais aussi à celles de leurs fractions d'hollocelluloses et de lignines respectives.

La seconde partie est consacrée à l'effet du vide lors du traitement thermique. Ce travail a été réalisé en comparaison à un traitement sous azote, pour une intensité de traitement identique : mêmes montées en température, paliers de température, température maximale et perte de masse. L'étude est réalisée sur des planches de bois de sections industrielles issues de deux essences: un feuillu (le hêtre) et un résineux (le sapin). Nous avons par la suite mis en évidence les différentes modifications physico-chimiques et mécaniques qu'ont subit les bois après les deux types de traitements thermiques. Des tests de résistances fongiques ont également été réalisés.

La totalité des résultats issus de mon travail sont présentés sous forme de 5 publications consécutives. Les trois premières concernent l'analyse des produits volatils formés lors de la thermodégradation du bois. Les deux publications suivantes portent sur l'étude de l'utilisation du vide partiel aux dépends de l'azote, au cours du procédé de traitement.

Pour finir, une conclusion générale fera la synthèse de l'ensemble des travaux et présentera les perspectives envisagées quant à l'amélioration de la compréhension des mécanismes de réaction de thermo-dégradation du bois en fonctions des conditions de traitement utilisées.

Chapitre I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Le matériau bois

I.1. De l'arbre au bois

Un arbre comprend des racines, un tronc, des branches et un feuillage (houppier). Ce que l'on appelle le bois constitue l'essentiel du tronc et des branches. C'est donc suite à l'abatage de l'arbre après élimination des racines, du feuillage (rémanant) et des branches que le bois (grume) est obtenu.

I.2. Structure anatomique

Le bois est un matériau anisotrope, ses propriétés mécaniques, physiques et technologiques changent suivant l'orientation choisie. 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 1). La description de la structure anatomique du bois nécessite donc une observation sur trois plans. Le plan transversal perpendiculaire à l'axe de la tige où l'on peut observer les cernes annuels. Le plan radial passant au centre de la tige. Et le plan tangentiel, parallèle à l'axe de la tige, tangent aux cernes annuels. Les trois directions axiale ou longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T) sont les directions d'anisotropie du bois. Les analyses microscopiques des trois plans permettent de définir l'organisation des cellules caractéristiques du plan ligneux et ainsi d'identifier une essence de bois, puisque pour une espèce donnée, le plan ligneux est constant dans l'ensemble de la structure du tronc et des branches. En section transversale, on peut distinguer les différentes parties qui constituent la grume (Figure 1). En partant du centre vers la périphérie : la moelle, le duramen (appelé aussi bois de cœur), l'aubier, le cambium, le liber et l'écorce.

- La moelle est le point central du tronc. Constituée d'un ensemble de tissus spongieux résultant du xylème primaire, elle est la partie utile de l'arbre quand celui-ci est jeune.
- Le duramen (ou bois parfait) : Il est constitué de bois « mort » dont les membranes des cellules sont épaisses et dures, lui conférant ainsi une bonne résistance mécanique. Il est appelé bois mort car aucune substance nutritive n'y circule. Le taux de lignine est important au sein du duramen, cette partie du bois est donc résistante face aux différents agents de dégradation (bactéries, champignons, insectes…). Le duramen contient des antiseptiques naturels (tanins, résines), peu poreux, il offre une capacité d'absorption moins élevée que celle de l'aubier, lui conférant ainsi une meilleure durabilité.

- L'aubier est constitué de cellules vivantes à membranes minces. Il assure à la fois le transport de la sève brute et le stockage des différents éléments nutritifs.

- Le cambium est une couche de cellules vivantes assurant la croissance de l'arbre. Cette couche permet de transformer l'aubier en duramen tout en repoussant le liber (définition plus bas) vers l'écorce. Cette croissance se fait par division et multiplication des cellules.

- Le liber appelé aussi phloème permet de faire circuler la sève élaborée.

- Enfin l'écorce : elle constitue une couche périphérique protectrice. L'écorce, au sens botanique, est l'ensemble des tissus corticaux produits par le cambium cortical. Ce cambium produit l'écorce vivante sur sa face interne et l'écorce imperméable (ou suber) sur sa face externe. Les cellules de cette écorce externe meurent dès qu'elles sont chargées de subérine, substance cireuse qui lui donne son caractère imperméable. Bien qu'imperméable, cette écorce secondaire est dotée de pores (les lenticelles) permettant les échanges gazeux, tel que la transpiration.

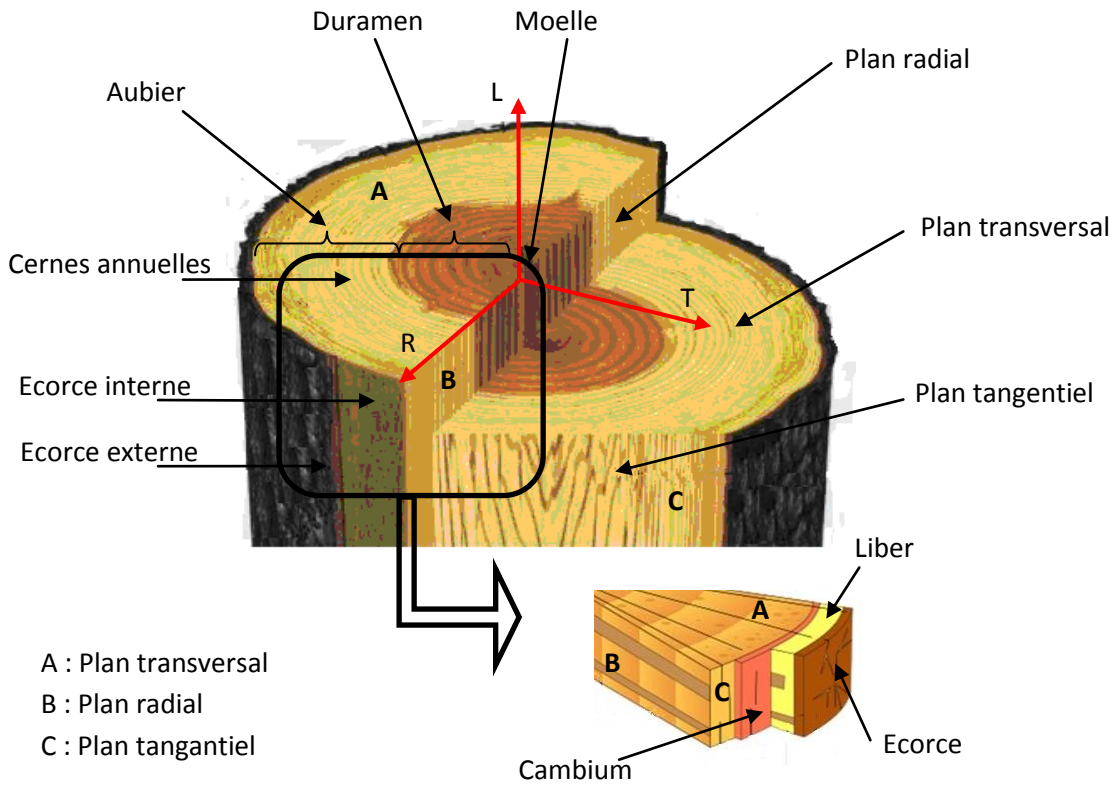


Figure 1. Structure générale du tronc et les différentes directions

Le bois constitué principalement de duramen, est un ensemble de cellules végétales mortes, stockées au sein de l'arbre. Ces cellules végétales sont autoportantes et permettent des

développements structuraux importants d'un point de vue biologique (arbre de dizaines de mètres de haut). La cellule est donc l'élément principal du plan ligneux de l'arbre et doit assurer de nombreuses fonctions : la conduction de la sève brute et de la sève élaborée (par des vaisseaux chez les feuillus ou par des trachéides chez les résineux), le stockage des éléments nutritifs (par les cellules du parenchyme), contribuer à la résistance mécanique de l'arbre (par les parois cellulaires chez les feuillus ou par les trachéides chez les résineux), réaliser un réseau tri-dimensionnel entre elles et assurer un rôle de protection vis-à-vis des attaques extérieures (cellules mortes localisées au sein de l'écorce). Après duraménisation, le bois n'est plus constitué que de parois cellulaires. Quelque soit la nature de l'essence, la paroi cellulaire est constituée de deux parties (Figure 2) : la paroi primaire et la paroi secondaire, elle-même divisée en trois sous-couches (S_1, S_2 et S_3). Les parois cellulaires sont reliées les unes aux autres par une couche intercellulaire, appelée également lamelle mitoyenne.

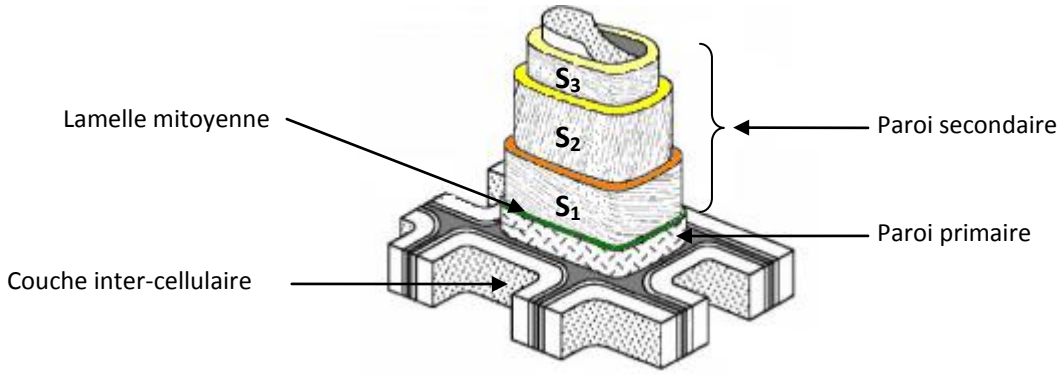


Figure 2. Structure des parois cellulaires du bois

La lamelle moyenne est principalement constituée de lignine et de pectines. La paroi primaire est constituée de micro-fibrilles de cellulose mais contient également un taux de lignine important. La paroi secondaire est elle principalement constituée de cellulose. En effet les trois couches (S_1, S_2 et S_3) sont constituées de micro-fibrilles de celluloses orientées avec une alternance croisée, visant à réduire l'anisotropie de la paroi secondaire. Ces micro-fibrilles sont liées ensembles grâces aux hémicelluloses et à la lignine (biopolymères du bois). Elle est donc la partie structurelle de la paroi cellulaire.

I.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. Les résineux sont constitués de deux types de cellules, les trachéides et les cellules parenchymes. Les cellules longitudinales (trachéides) assurent la conduction de la sève et jouent un rôle de soutien. Quant aux parenchymes, ils assurent la répartition et le stockage des substances nutritives. Les feuillus présentent une structure d'une diversité supérieure à celle des résineux et possèdent un plus grand nombre de types de cellules différents : vaisseaux, trachéides et cellules parenchymes. Dans le cas des feuillus, ce sont des vaisseaux spécialisés qui transportent la sève et les parenchymes (longitudinaux et radiaux) qui stockent la substance nutritive. La résistance mécanique et de soutien est assurée par des fibres.

I.3.1. Les feuillus

Le bois des feuillus se compose de vaisseaux, de fibres et de cellules de parenchyme (Figure 3). Certains des vaisseaux transportent la sève brute, les fibres assurent la résistance mécanique et le soutien de l'arbre. Les vaisseaux de gros diamètres communiquent entre eux par de nombreuses ponctuations aréolées et forment avec les fibres un réseau vertical complexe. Le parenchyme axial est également inclus dans ce réseau. Les rayons ligneux des feuillus peuvent être constitués d'une simple rangée de cellules ou de plusieurs selon l'essence.

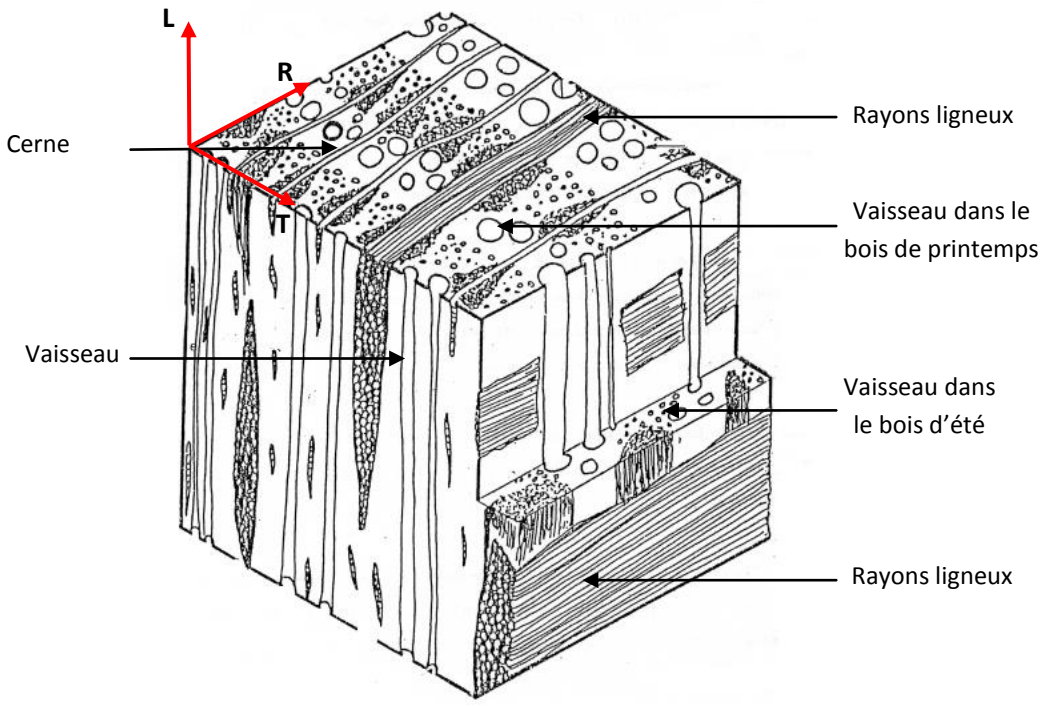


Figure 3. Organisation cellulaire des feuillus

I.3.2. Les résineux

Les résineux sont composés de deux types de cellules (Figure 4). : les trachéides et les parenchymes (axial et radial). Les trachéides situées dans le bois de printemps remplissent 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. Les parenchymes radiaux se forment autour des rayons ligneux, appelés également rayons médullaires, représentant les trachéides horizontales.

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

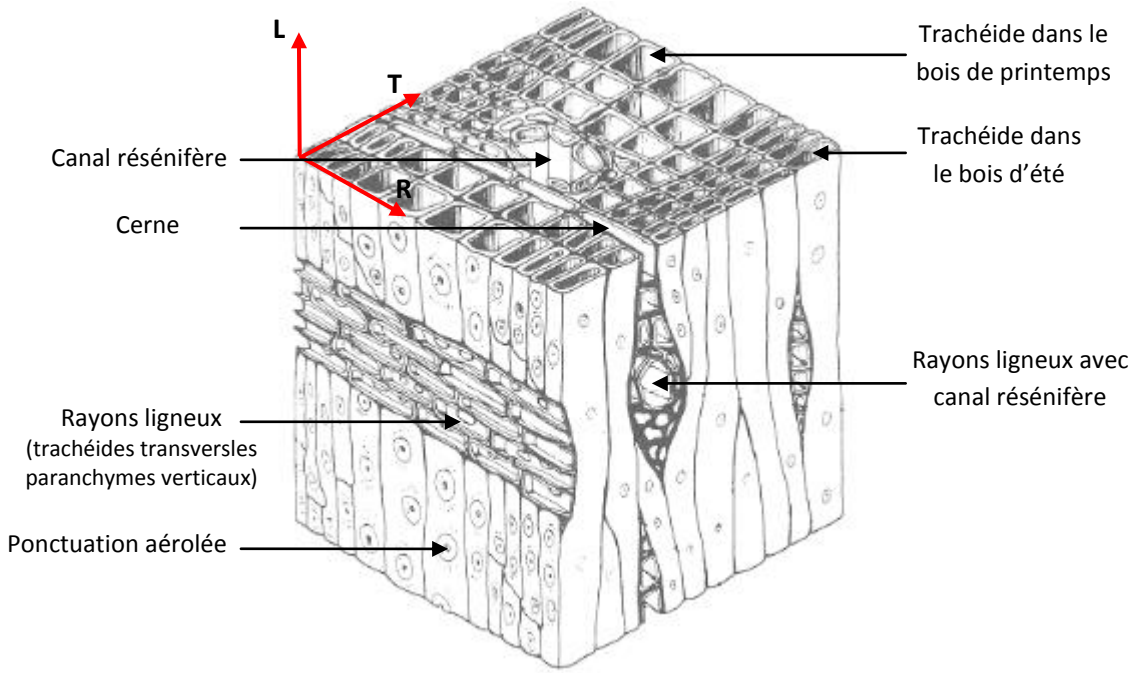


Figure 4. Organisation cellulaire des résineux

I.4. Composition chimique du bois

Le bois est principalement composé de biopolymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine avec en plus la présence d'extractibles (résines, tanins, etc.). Ces différents produits du bois sont classés en deux groupes (Petterssen 1984):

- la cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont des biopolymères (produits macromoléculaires) présents en grande quantité dans chacune des essences de bois,
- les extraits et autres composés minéraux (calcium, magnesium…) de faibles poids moléculaires ils sont présents en faibles quantités et varient en fonction des essences.

Les substances macromoléculaires représentent en moyenne 95% de la composition massique du bois. Elles ne sont pas distribuées uniformément au sein des parois cellulaires. Leurs proportions ne changent pas uniquement suivant la nature de l'essence (Fengel et Wegener 1989), mais aussi en fonction de la localisation dans l'arbre. Ces constituants sont responsables des différentes propriétés physico-chimiques du matériau bois, telles que les propriétés mécaniques pour la cellulose, l'imperméabilité et la durabilité pour la lignine, la couleur et l'odeur pour les extractibles. La répartition de ces trois bio-polymères ainsi que les teneurs en extractibles, suivant la nature de l'essence de bois, sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 1).

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

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

I.4.1. La cellulose

La cellulose est le constituant principal de la composition chimique du bois. Elle représente 40 à 45 % de la masse sèche. Ce matériau polysaccharidique se présente sous forme de microfibrilles (1,5 à 5 nm de longueur) 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) pouvant exister sous forme cristalline et amorphe. Sur la Figure 5, une représentation schématique est faite de ces deux états : l'état cristallin est ordonné, l'état amorphe présente des macro-polymères de cellulose non linéaires, désordonnés. Cet ordonnancement est principalement dûe au placement, plus ou moins régulier, des atomes.

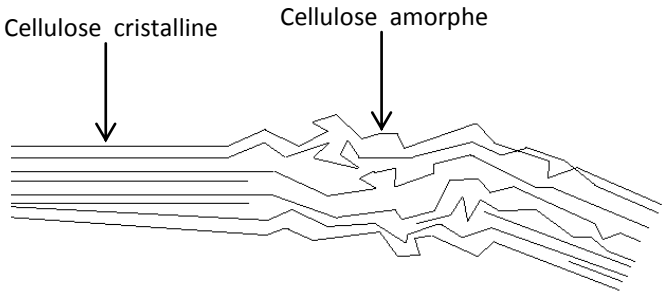


Figure 5. Structure amorphe et cristalline de la cellulose (Visakh et al. 2010)

La cellulose est constituée d'unités anhydroglucopyranoses reliées par des liaisons β(1->4) glycosidiques pour former le motif disaccharidique cellobiose qui constitue le motif de base (Figure 6).

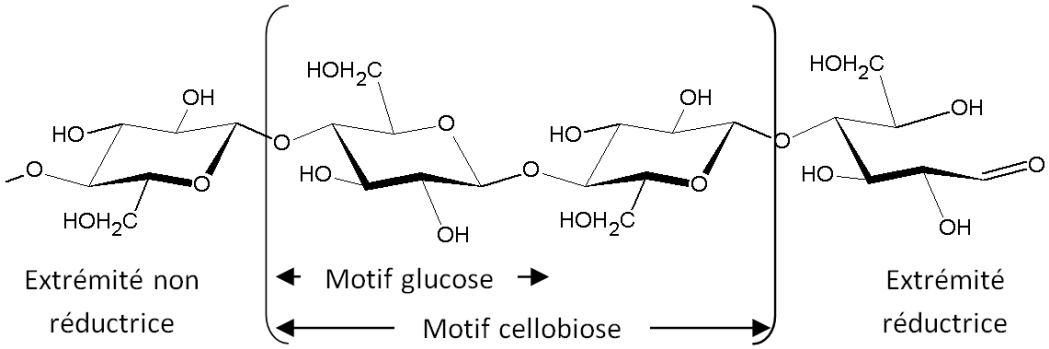


Figure 6. Représentation de la cellulose

En comparaison avec d'autres polysaccharides, ces unités anhydroglucopyranoses sont en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle, ce qui assure une grande stabilité de la molécule et de la cellulose (notament stabilité thermique). La molécule de cellulose est donc entièrement rigide et forme des liaisons hydrogène, à la fois intra et intermoléculaire constituant ainsi des micro-domaines hautement organisés (Figure 7). Ces liaisons hydrogène sont responsables de la formation des microfibrilles détaillées précédemment, dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées et d'autres moins (Figure 5). La structure et les nombreuses liaisons hydrogène de la cellulose sont à l'origine de son caractère infusible (qui ne fond pas sous l'effet de chaleur), peu réactif et peu soluble dans l'eau ou dans d'autres solvants organiques.

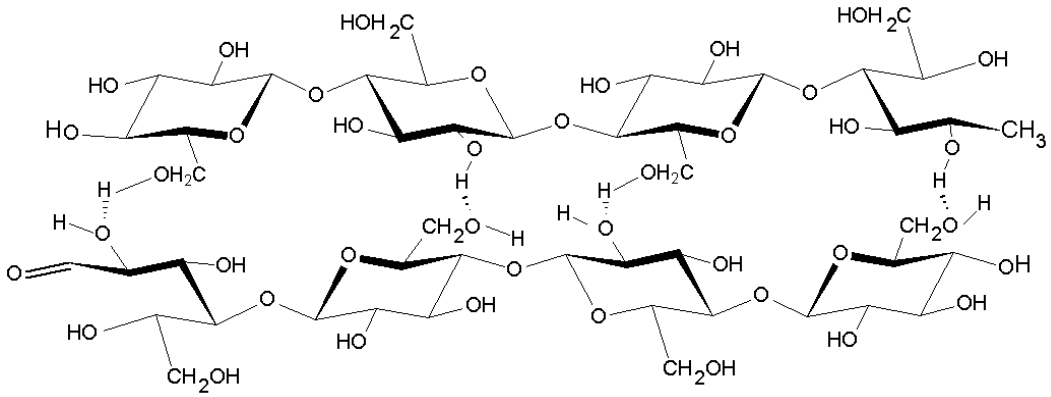


Figure 7. Formation de liaisons intra et intermoléculaires de la cellulose

I.4.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides non cellulosiques présents dans les parois cellulaires des végétaux. Elles représentent 20 à 35% de la constitution du bois. Leur grande diversité structurale varie en fonction de la nature de l'essence du bois, c'est un paramètre important à prendre en compte dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Plus de 200 polysaccharides composent les différents types d'hémicelluloses : glucuronoxylanes, glucomannanes, arabinoglucuronoxylanes, galactoglucomannanes, arabinogalactanes. Le point commun de ces hémicelluloses est quelles sont formées de différentes unités osidiques (Figure 8) telles que des pentoses, des hexoses et des acides uroniques. Cependant, les hémicelluloses des feuillus (glucuronoxylanes, glucomannanes) sont beaucoup plus hétérogènes que celles des résineux (arabinoglucuronoxylanes, galactoglucomannanes, arabinogalactanes).

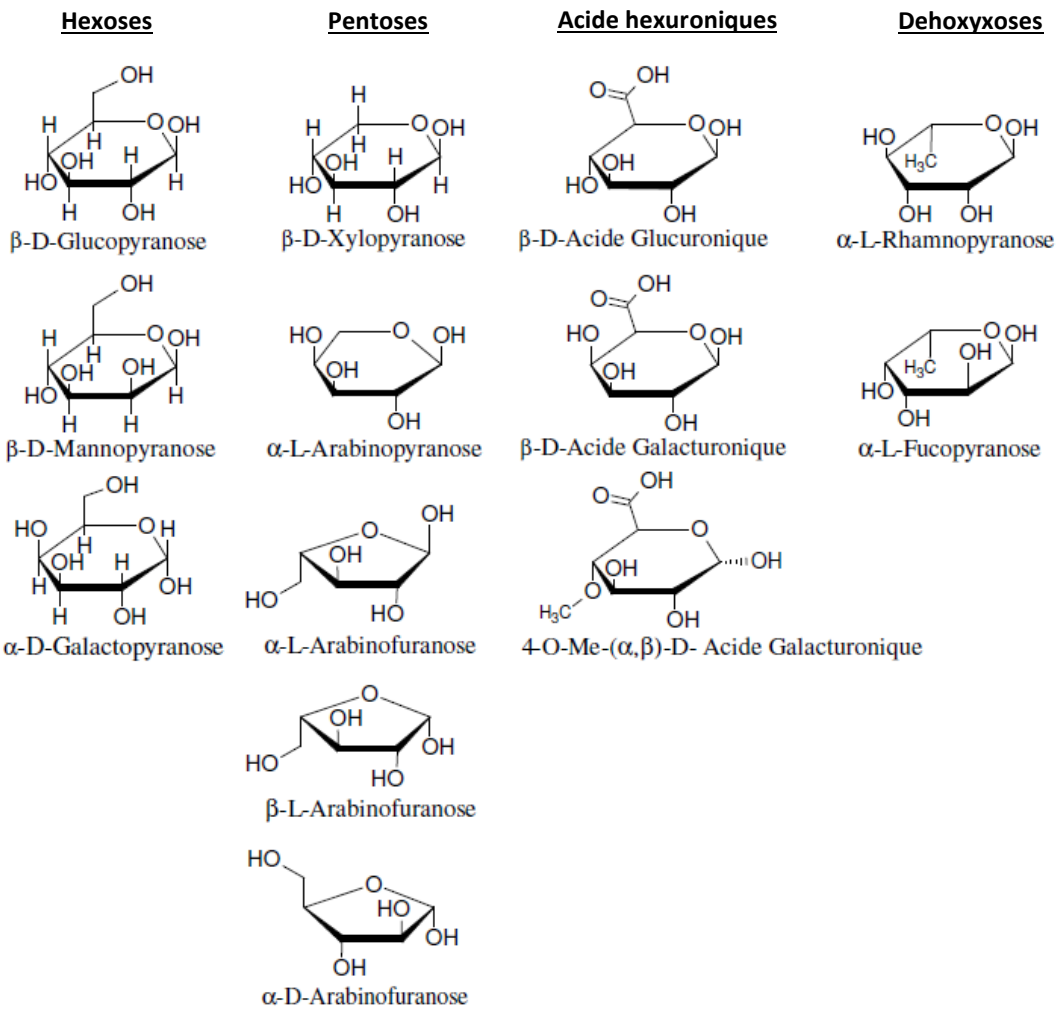
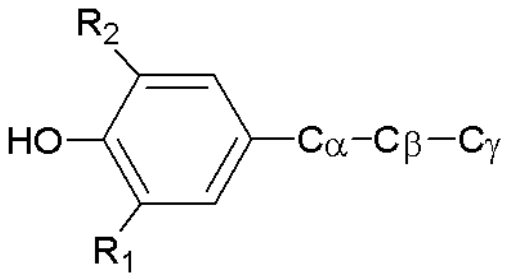


Figure 8. Unités osidiques entrant dans la composition des hémicelluloses

Les hémicelluloses peuvent être extraites à partir de l'holocellulose, après délignification du bois. La séparation des différents types d'hémicelluloses peut se faire par une hydrolyse acide. De façon générale, la réactivité chimique des hémicelluloses est importante, expliquant ainsi leurs vitesses de dégradation élevées au cours de la pyrolyse douce du bois. Cette réactivité est principalement due à leurs structures qui, à la différence de la cellulose, sont caractérisées par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes, un poids moléculaire bas, des ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités, et une structure amorphe.

I.4.3. La lignine

Ce polymère complexe comporte des motifs aliphatiques et aromatiques, c'est une substance amorphe intégrée dans les parois cellulaires des végétaux à la fin du développement des cellules. Il est constitué d'un réseau tridimensionnel complexe (Figure 9), constitué d'unités phénylpropanes et représente 16 à 35 % de la matière sèche du bois.



R1 = H, R2 = H : unité p-hydroxyphényle (H)
R1 = OCH_3, R2 = H : unité guaiacyle (G)
R1 = OCH_3, R2 = OCH_3 : unité syringyle (S)

Figure 9. Unités structurales de la lignine

Sa teneur varie au sein de la paroi, elle est plus importante au niveau de la lamelle moyenne. Le degré de réticulation élevé de la lignine contribue fortement à la rigidité des matériaux lignocellulosiques (Figure 10). La structure de la lignine des feuillus est constitué principalment d'unité de type G et S, alors que celle des résineux contient surtout des unités de type G (Haluk 1994). Les lignines des feuillus ayant plus de groupements méthoxy, elles présentent moins de liaisons intermoléculaires (liaisons hydrogènes) et sont par conséquent sont plus facilement solubles.

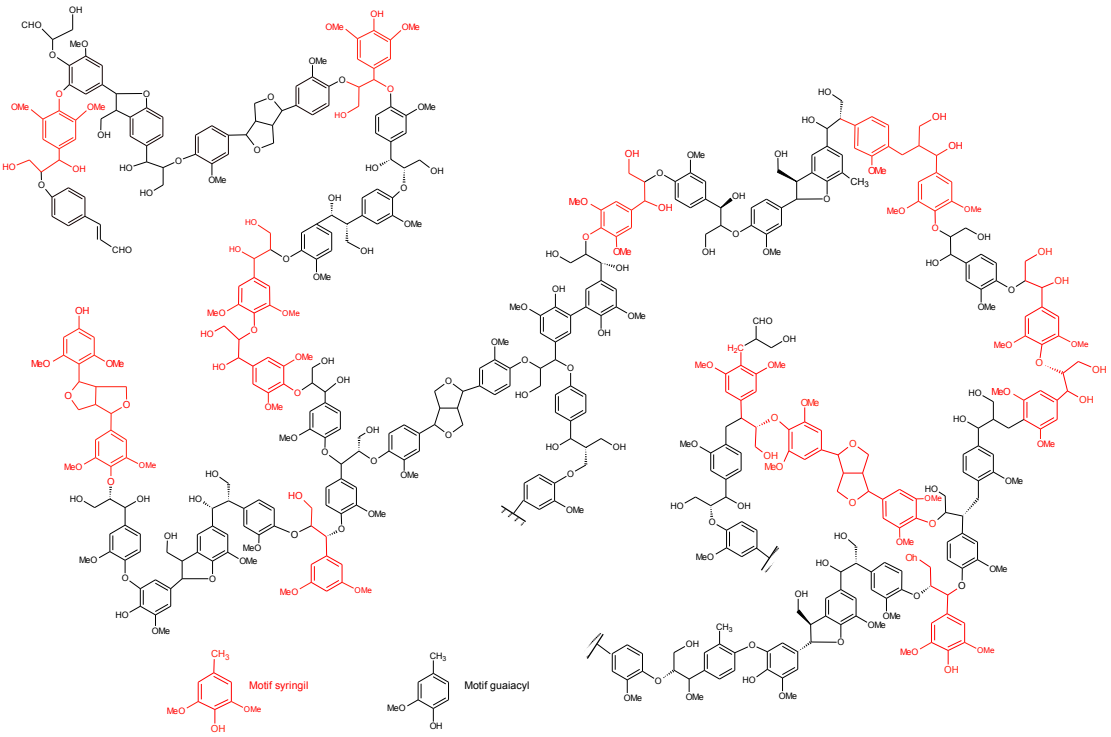


Figure 10. Structure générale de la lignine

La lignine est un ensemble de polymères polyphénoliques fortement hydroxylés, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. La lignine résulte de la polymérisation enzymatique oxydative de trois alcools phénoliques (Figure 11): les alcools coumarylique, conifé rylique et sinapylique. Ces fonctions alcools sont à la base de sa réactivité et impliquent d'autres groupes fonctionnels comme des groupements carbonyle ou des noyaux aromatiques. La proportion de ces différents précurseurs varie en fonction de l'essence du bois.

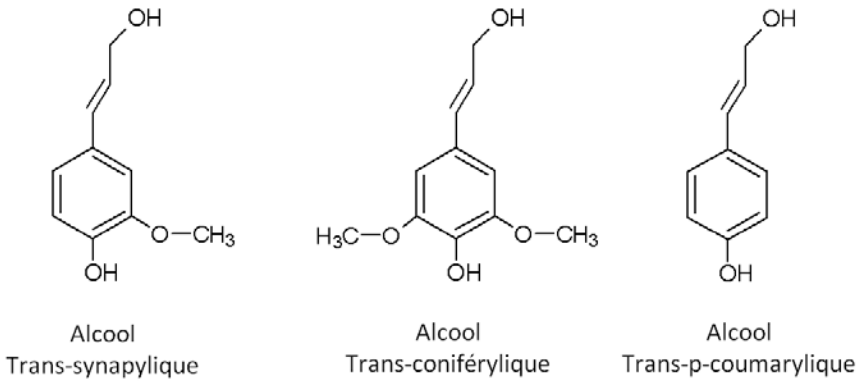


Figure 11. Unités phénylpropanes précurseurs de la biosynthèse de la lignine

Les nombreux types de liaison intermonomérique qui existent entre les diverses unités phénylpropanes (Figure 12) rendent la structure de la lignine encore plus complexe. Les plus rencontrés sont les liaisons phényl-coumarane (β-5), les liaisons résinol (β-β), les liaisons biphényle (5-5), les liaisons labiles β-O-4 alkyl-aryl éther. On peut citer également les liaisons diaryl éther (4-O-5) et benzyl-aryl éther (α-O-4).

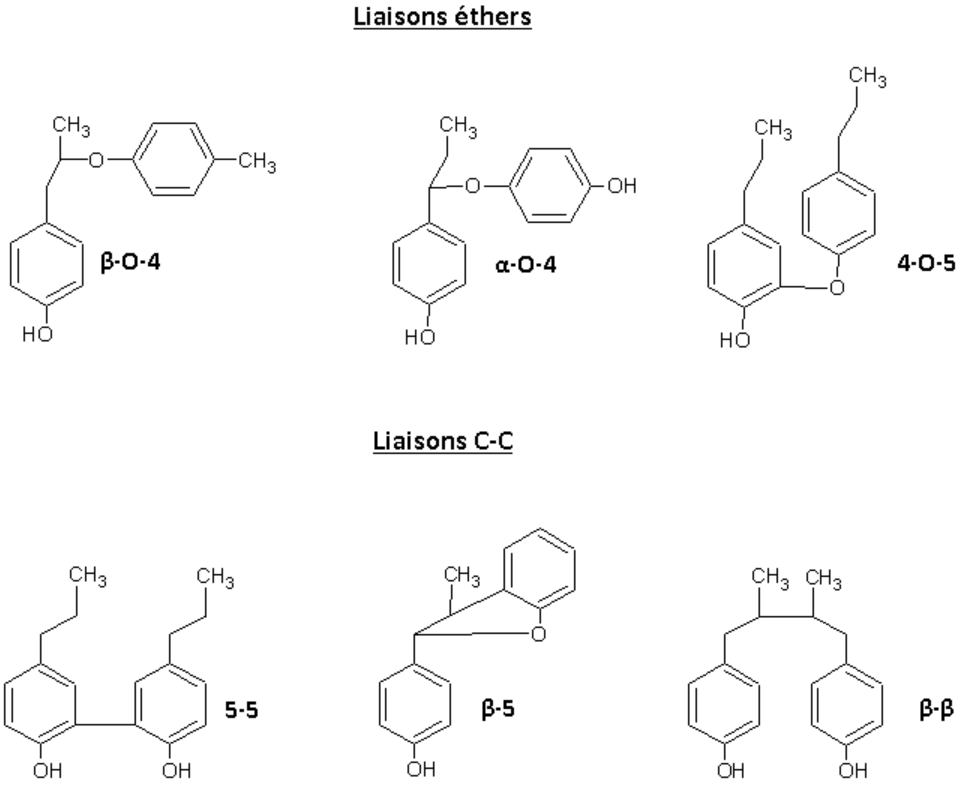


Figure 12. Principaux types de liaisons rencontrées dans la lignine (Sjöström 1993)

I.4.4. Les extractibles et autres substances de faible poids moléculaires

Les extractibles sont des composés de faibles poids moléculaires qui ne sont pas intégrés dans la paroi cellulaire du bois. Ce sont, pour la plupart, des composants non structuraux du bois, déposés au sein de la paroi cellulaire au cours de la duraménisation. Selon la nature de l'essence, ils peuvent représenter jusqu'à 10 % de la masse sèche du bois. Dans la plupart des cas, la quantité d'extractibles contenue dans les bois de feuillus provenant des zones tempérées est inférieure à celle présente dans les bois de résineux (Fengel et Wegener 1984). Les bois tropicaux quant à eux, présentent des taux d'extraits pouvant être beaucoup plus élevés comme dans le teck (Tectona grandis) où ils représentent environ 13% de la masse sèche (Bhat *et al.* 2005 ; Thulasidas et Bhat

2007). Malgré leurs faibles pourcentages, les extractibles jouent un rôle déterminant sur la couleur, l'hygroscopie, l'hydrophobie, l'odeur et la durabilité du bois (Amusant *et al.* 2007, Schultz *et al.* 1995, Schultz et Nicholos 2000, Schultz *et al.* 1990). Pour certaines essences, Ils peuvent également avoir un rôle toxique et répulsif contre les attaques fongiques, bactériennes et d'insectes (Venalainen *et al.* 2004). Les extractibles comprennent un large éventail de substances appartenant à des familles chimiques très diverses. Cependant, ces milliers de composés (Horvah 2006) peuvent être regroupés en trois grandes familles (Hillis 1971):

- les terpènes (et terpénoides) :

une partie de ces extraits est également appelée gemme. Ce sont des composés constitués, en grande partie, d'hydrogène et de carbone. Ces extraits se différencient par le nombre de carbone constituant leur squelette (Figure 13): monoterpène C10, sesquiterpènes C15, diterpènes C20, sesterpènes C25, triterpènes C30. Contrairement au résineux, où l'ensemble de ces terpènes sont présents, dans le cas des feuillus, on ne retrouve uniquement que les triterpènes.

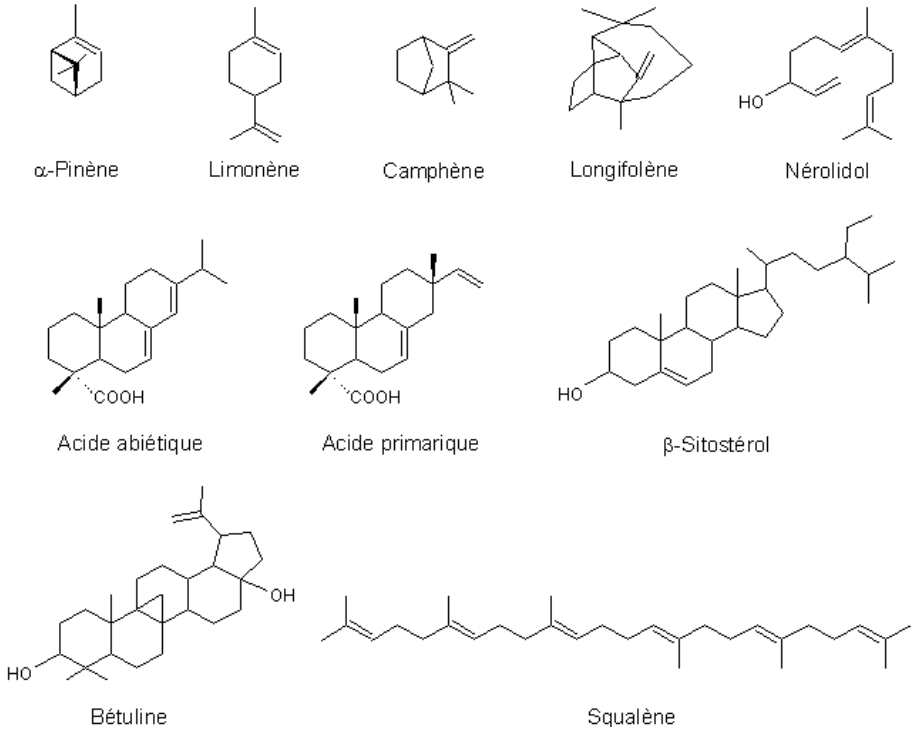


Figure 13. Terpènes et terpènoïdes isolés de bois de résineux et de feuillus

- les composés phénoliques :

on retrouve dans cette famille les composés phénoliques simples, comme la vanilline (Figure 14), les lignanes, les stilbènes, les tanins condensés ou hydrolysables et les flavanoïdes.

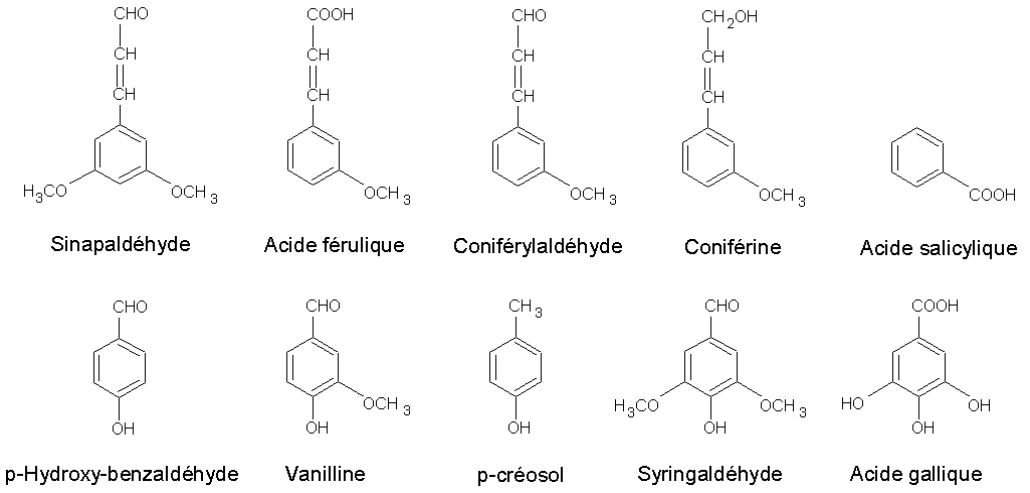


Figure 14. Composés phénoliques simples isolés de bois feuillus et de résineux

- les cires et graisses :

cette dernière classe d'extraits regroupe les composés aliphatiques (Figure 15) tels que les acides gras saturés et insaturés (triglycérides et diglycérides), les alcanes et les alcools gras (par exemple, l'acide oléique et l'acide stéarique).

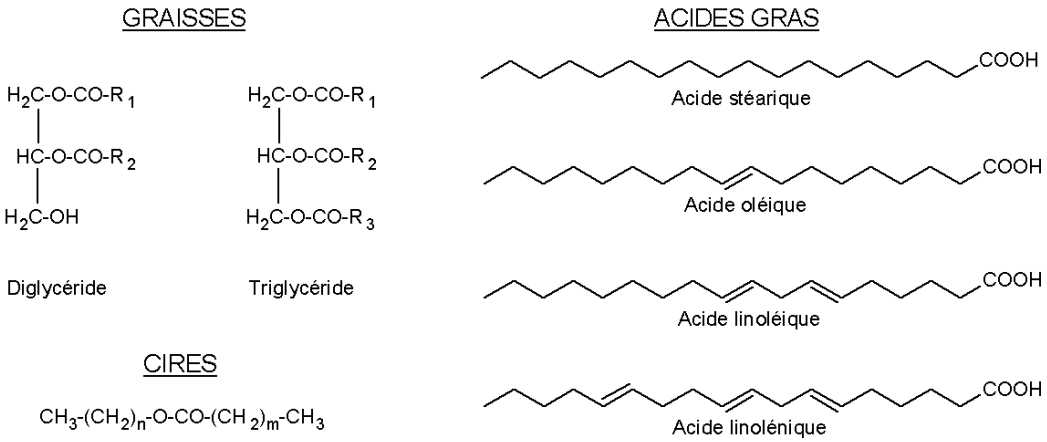


Figure 15. Graisses et cires isolées de différents bois

En plus de ces extractibles, des substances minérales sont également présentes dans le bois en très faibles quantités, inférieure à 1%. Ces minéraux sont principalement le potassium, le calcium, le magnésium, le phosphore mais aussi le fer et le manganèse.

II. Préservation et protection du bois

La structure anatomique et la composition chimique du bois sont responsables des propriétés macroscopiques comme la résistance mécanique, la stabilité dimentionnelle, la conductivité thermique, la durabilité, etc., qui font du bois un matériau naturel noble. Or, ces propriétés peuvent être facilement dégradées par des facteurs extérieurs, comme l'humidité, la chaleur, la lumière, la lune, couplés ou non aux facteurs biotiques (champignons, insectes). D'autre part ces dégradations peuvent être accentuées par l'usage (intérieur, extérieur, extérieur au contact du sol, ambiance marine, etc.) et le lieu géographique de l'utilisation (variatons ou valeurs extrêmes de température, d'humidité, présence forte d'agents biotiques). Une classification des risques en fonction de la situation en service est donnée par la norme EN 335-2. Cette norme définit cinq classes d'emploi suivant les risques biologiques de dégradation auxquels le bois va être exposé durant sa mise en service. Ces classes d'utilisation, les risques biologiques ainsi que les classes de durabilité recquises correspondantes sont illustrés dans le Tableau 2.

Dans le cas d'utilisations difficiles ou extrêmes l'utilisation d'une essence durable est nécessaire. Pour satisfaire ce critère, des essences exotiques naturellement très durables peuvent être employées. Cependant, pour des raisons économiques et de valorisation, certaines essences locales, même de faible durabilité naturelle, sont utilisées. Dans ce cas, des traitements de préservation, plus ou moins sévères, sont nécessaires afin d'améliorer la résistance du bois. Les procédés qui conduisent à l'obtention d'un bois traité adapté à un usage spécifique intègrent de nombreux critères (nature et imprégnabilité de l'essence, type de produit,…) et répondent généralement à des normes nécessitant la prise en compte d'exigences environnementales et des réglementations européennes.

L'impact pour l'environnement des produits de protection et/ou de préservation ajoutés au bois est un paramètre important, aussi bien durant la période de son utilisation que lors de son recyclage.

Classes d'emploi	Situation générale en service		Description de l'exposition à l'humidification en service	Exemple d'emplois	Risque biologique		Classes de durabilité recquises
					Champignons	insectes	
1	- Toujours à l'abri des intempéries - A l'intérieur		Sec	Mobilier intérieur	–	Coléoptères et termites selon les régions	5 à 1
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 à 1
3	3a	- A l'extérieur - au dessus du sol - protégé	Occasionnellement humide	Charpentes	Pourritures superficielles faiblement virulentes	Coléoptères et termites selon les régions	2 à 1, éventuellement 3 imprégnées
	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	2 à 1 et 3 imprégnées
	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	2 à 1

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

II.1. Législation Environnementale

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

- les goudrons et les huiles :

Ces produits sont principalement des créosotes. Ils sont obtenus par distillation de matières organiques. Du fait de son caractère hydrofuge et biocide, la créosote permet de conférer au bois traité, des propriétés destinées à des classes d'emploi de catégorie 4 ou 5 (Borgin et Corbett 1970). La créosote a une toxicité qui ne répond plus à la directive européenne biocides de 1998 et entrée en vigueur en 2000, ce qui a justifié l'abandon de son utilisation.

- les produits organiques :

Les principaux produits utilisés dans les traitements de préservation sont les organochlorés, les carbamates et les triazoles. 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 produits hydrosolubles

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 et 5 a longuement été réalisé 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). En France, un décret datant de 2004 interdit l'utilisation d'arsenic pour le traitement des bois, sauf sous certaines dérogations. 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 faible toxicité pour l'homme, vis-à-vis des produits cités précedemment tout en offrant une efficacité insecticide et 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. Les produits à base de bore sont couramment utilisés pour traiter des bois qui seront utilisés en classes de risque 1, 2 et 3. Le fait que le bore soit facilement lessivable par la pluie ne lui permet pas une utilisation en classe de risque 4.

La plupart de ces produits de préservation du bois, jugés toxiques vis-à-vis de l'environnement, ont été abandonnés suite à la directive biocide mise en place en Europe en 1998. De même, les contraintes environnementales de plus en plus sévères et surtout la limitation des composés organiques volatiles (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. Au cours de ces dernières années, des méthodes alternatives dites « non-biocide » ont été développées. Ces procédés de préservation consistent à modifier la structure du matériau par des traitements chimiques (Courtois *et al.* 2006, Hill 2006) ou par des traitements physiques de type thermiques (Viitaniemi *et al.* 1997, Militz 2002, Hill 2006).

II.2. Nouveaux procédés « non-biocides » de préservation par modification du bois

La modification directe de la structure anatomique du bois et/ou chimique des bio-polymères offre de nouvelles fonctionnalités qui peuvent être introduites durablement. Récement l'accent a été mis sur la modification par voie thermochimique. Le monde industriel s'est emparé de ces nouveaux procédés basés sur une pyrolyse douce du bois.

II.2.1. Modifications chimiques

La présence de nombreux groupements hydroxyles sur les bio-polymères, rend le bois fortement hygroscopique et réactif (réactivité chimique proche de celle des alcools). De ce fait, le bois est connu pour réagir avec différents types de produits (Rowell 2005, Hill 2006), parmi les plus utilisés on peut citer :

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

Dans le but de limiter la destruction précoce des réactifs, la majorité des modifications chimiques effectuées sur le bois sont réalisée dans des conditions anhydres. Ces procédés de traitement permettent de modifier directement la structure chimique des polymères constitutifs des parois cellulaires du bois. Certains nombres de réactions chimiques peuvent engendrer une amélioration durable, de plusieurs propriétés du bois, telles que la stabilité dimensionnelle et la résistance fongique.

II.2.2. Traitements thermiques

Les préoccupations environnementales font émerger de nouvelles solutions dans le domaine de la durabilité du bois, notamment le traitement thermique qui est une solution alternative aux

traitements chimiques et traitements par imprégnation. Les bois traités thermiquement peuvent être percus comme une intercurrence à l'utilisation des bois tropicaux et permettent de diminuer l'impact environnemental de leur exploitation (déforestation et impact carbonne du transport). Le deuxième aspect écologique souvent mentionné est la valorisation d'essences locales peut durables et faiblement valorisées. En fin de vie, le bois traité thermiquement n'ayant pas été mis en présence de produits chimiques anthropiques, son recyclage par réutilisation ou son élimination ne posent pas de problèmes particuliers. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la consommation énergétique du procédé est considérée comme faible (peu énergivore), bien plus faible qu'une phase de séchage industrielle et se positionne à titre d'exemple entre l'usinage - assemblage des bois massifs et la fabrication des matériaux en bois reconstitués (source, ADEME 2010).

III. Différents types de traitements thermiques

Le traitement thermique consiste en une pyrolyse ménagée du bois réalisée sur une gamme de températures comprises entre 180 et 250°C. Comme toute pyrolyse ce traitement est réalisé sous atmosphère inerte, en abscence d'oxygène. Industriellement différentes atmosphères sont employées : fumée de pyrolyse, azote, vapeur d'eau, vide, immersion dans un bain d'huile. Le paragraphe suivant expose les différents procédés de traitements thermiques qui existent ainsi que les principaux changements physico-chimiques que subit le matériau bois durant ces types de traitement ainsi que les nouvelles propriétés conférées. Nous presentons également les méthodes et les paramètres de contrôle du procédé.

III.1. Historique

Le bois traité thermiquement suscite depuis plusieurs années des travaux de recherche importants. Les premières études menées avaient pour finalité les énergies renouvelables issues de la biomasse (Ecoles des Mines de Paris et de Saint Etienne, 1976-77). Ce matériau était considéré comme une ressource énergétique située entre le charbon et le bois de chauffage. C'est seulement à la fin des années 1980 que le bois torréfié est apparu. Après une étude portant sur les gaz et liquides libérés lors de la thermodégradation du bois, 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 bois Rétifié©. Plus récemment, des études équivalentes à celle menée par l'école française se sont développées dans d'autres pays d'Europe : 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 traitements thermiques du bois qui se veulent être différents les uns des autres. 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 œuvre. Un cinquième type de traitement, conductif sous vide relatif, a plus récemment été mis en place industriellement mais, en raison de la crise économique, a été retiré du marché.

III.1.1. Le procédé PLATO

Ce procédé est basé sur une modification par thermohydrolyse. Il se décompose en trois étapes. Le Bois est traité dans une enceinte saturée en vapeur d'eau sous pression, à environ 180°C (Ruyter 1989, Boonstra *et al.* 1998). La seconde étape est un séchage simple (sous air) qui permet de descendre l'humidité du bois aux alentours des 10%. Finalement le bois est durci sous atmosphère sèche à une température comprise entre 150°C et 190°C. Comme pour les deux premiers procédés, l'hydro-thermolyse permet d'améliorer certaines propriétés du bois sans pour autant éviter l'affaiblissement mécanique. Cette étape de traitement et de durcissement du bois crée des réactions entre les aldéhydes formés au cours des réactions de thermodégradation de la lignine (par clivage homolytique) et les molécules de lignine, et entraine ainsi la réticulation du complexe de lignine. 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.

III.1.2. Procédé de pyrolyse ménagée, Rétification

Le procédé français de rétification (Duchez et Guyonnet 1998) est une pyrolyse ménagée du bois, qui a pour effet de dégrader les hémicelluloses et de modifier la lignine. La dégradation des hémicelluloses abaisse l'hygroscopie et donc l'instabilité dimensionnelle du bois. La conduite de la rétification consiste en une montée progressive de la température jusqu'à la pyrolyse douce. La température maximale atteinte est de 250°C. Après un certain temps de cuisson, qui dépend de la masse et des dimensions du produit à traiter, on refroidit jusqu'à température ambiante. 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 essences de bois traitées sont essentiellement du pin, du peuplier, du frêne et du hêtre. Elles peuvent être introduites humides ou stabilisées à 12% d'humidité absolue. L'amélioration des propriétés physiques et de la durabilité est malheureusement accompagnée par une forte baisse des propriétés mécaniques (Mouras *et al.* 2002). Ce phénomène connu de tous peut-être expliqué par la forte perte en masse du matériau, de l'ordre de 30% massique. Enfin il est important de noter, que le bois traité thermiquement perd sa couleur d'origine pour devenir marron foncé, ce qui limite son champ d'application.

III.1.3. Le procédé THERMOWOOD, VTT

Ce procédé, inventé dans les années 90 par le Centre de Recherche Finlandais VTT, est similaire au procédé de rétification, avec comme unique différence l'injection de vapeur d'eau dans l'enceinte de traitement (Mayes et Oksanen 2002). Le processus de cuisson se décompose en trois étapes. Un séchage sous vapeur d'eau à une température de 100°C, avec ensuite une stabilisation de la température à 130°C afin d'obtenir une humidité du bois proche de zéro. La seconde étape correspond à la phase active du traitement thermique : la température est amenée entre 185°C et 230°C, l'enceinte du four étant saturée en vapeur d'eau et en gaz de pyrolyse. Finalement, le bois est stabilisé, par abaissement progressif de la température à l'aide d'aspersion d'eau. Comme dans le procédé précédent, différentes essences peuvent êtres traitées sèches ou humides. L'amélioration de certaines propriétés se faisant au détriment de la résistance mécanique.

III.1.4. Le procédé OHT-Menz Holz

Des études de cuisson du bois, dans un bain d'huile, ont été développées dans le cadre de sa préservation (Rapp et Sailer 2000). Le bois est chargé sec (6% d'humidité) dans un autoclave, puis de l'huile végétale chaude est introduite dans l'enceinte de cuisson. 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 coeur du matériau) durant 4 heures. A ce temps de cuisson doivent être ajoutés les temps de montée et de descente de température. 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. D'autre part il semblerait que cette technique ait tendance à provoquer des dégâts internes importants. Un surcoût d'investissement ainsi qu'un recyclage des huiles usagées sont à prévoir.

III.1.5. Procédé de pyrolyse ménagé, conductif sous vide relatif : Prodeo®

Ce procédé industriel consiste à chauffer le bois par conduction, ce qui permet de mettre sur le marché des bois traités de manière homogène. Cette pyrolyse douce, sous atmosphère contrôlée, se décompose en trois étapes :

séchage entre 20 et 120°C, relaxation du bois (passage des transitions vitreuses des différents polymères, 150-200°C), et destruction des hémicelluloses et modification des lignines (210-250°C). Le traitement thermique est réalisé dans une enceinte isolée thermiquement. Les piles de bois sont constituées de planches et de plaques métalliques empilées les unes sur les autres. Le contact intime du bois et du métal permet la transmission de chaleur par conduction (Ropp *et al.* 2008). Le contrôle du procédé se fait par pesée en dynamique du four au cours des différentes phases de traitement. Ce procédé est réalisé sous vide relatif, ce qui permet d'améliorer l'isolation thermique de l'enceinte et de récupérer également les produits de décomposition, stockés pour valorisation après condensation. La durée moyenne d'un traitement thermique est de l'ordre de 30h.

D'autres procédés, un peu moins développés au niveau industriel mais existant sur le marché, figurent dans le Tableau 3, au paragraphe suivant. L'ensemble des procédés, leurs brevets ou marques déposées ainsi que leurs différentes caractéristiques (gamme de températures, volume du four, etc.) y sont décrites.

III.1.6. Limite technologique et industrielle des différents procédés

Comme on peut le constater plusieurs procédés distincts ont été développés. Malgré les efforts récents misent en oeuvre par les centres de recherche, la production de bois traité thermiquement reste très faible par rapport aux imprégnations classiques. Ce manque d'intérêt peut s'expliquer par les différents avantages et inconvénients dont la balance limite actuellement le développement industriel. Le principal défaut de cette technologie est le manque de données scientifiques concernant la thermodégradation du bois. Ce manque de connaissances empêche la bonne transposition technologique du pilote vers l'outil de production. En effet à petite échelle il est possible de produire un matériau traité thermiquement répondant aux normes de commercialisation. A cet effet les centres de recherche ont développé des « tables de traitement » qui font la liaison entre essences à traiter, épaisseurs, intensités de traitement. Malgré ces informations, pour une pyrolyse ménagée, il est difficile de produire des lots homogènes et de contrôler la qualité du produit final. Les procédés très majoritairement convectifs (y compris dans l'huile) apportent de chaleur par convection ce qui entraine forcément une hétérogénéité thermique

du four et donc une inégalité de traitement. On peut ainsi se retrouver face à des planches traitées avec une intensité différente, au sein d'un même lot. Cette différence n'est pas visible immédiatement à l'issu du traitement, il n'est donc pas possible de détecter un éventuel problème de cuisson avant la commercialisation. D'autre part à l'échelle industrielle, l'approvisonnement en qualité variable de taux d'humidité, couplée à l'étape imparfaite de séchage génère très souvent des déformations dégradant la qualité finale du matériau.

III.2. Industries et commerces

Bien que le bois traité thermiquement puisse maintenant être employé dans de nombreuses utilisations courantes, le marché reste encore limité. Le bois traité thermiquement est adapté pour diverses applications. Principalement là où il est exposé aux intempéries et aux variations d'humidité. C'est-à-dire soit en extérieur comme bardages, terrasses, mobiliers de jardin et fenêtres, soit en intérieur, meubles de cuisine, parquets, panneaux décoratifs, escaliers. Cependant ses propriétés physiques et sa faible résistance mécanique ne lui permettent pas d'être utilisé en bois de structure (Bengtsson *et al.* 2002). Le Tableau 3 présente les différentes technologies industrielles de production, ainsi que le fabriquant et les conditions de traitements utilisées.

Technologie	Fabricant	Marque déposée	Energie utilisée	Atmosphère	Température de chauffe	Durée (h)	Capacité du four (m^3)
Thermowood®	Jartek, Valutec	Thermowood® Thermohout® Lunzwood®	Electricité, Gaz naturel, Biomasse	Vapeur d'eau chaude	185-225 °C	25 - 72	8 - 100
Stabilprocess®	Sotralenz SAS	Stabilwood®			180-230 °C	24	15
Plato®		Plato®Wood		Vapeur d'eau chaude	190-200 °C	84 -108	
Thermoholz Austria				Vapeur d'eau chaude + Surpression	160-220 °C		
Procédé Besson	SPCM	BMT®	Gaz naturel	Réinjection des gaz émis	200 °C à cœur	20 - 25	8 - 10
Perdure®	PCI Industries	Perdure®, Le Bois Perdure®	Gaz naturel	Réinjection des gaz émis	200-240 °C	12 - 18	9 - 25
WTT	WTT A/S		Electricité, Fuel	Vapeur d'eau chaude + Pression (14 à 20 bars)	140-210 °C	12 - 24	6 - 30
Moldrup / IWT	MSL			Vapeur d'eau chaude + Pression (12 bars)		12 - 50	8 - 30
Baschild			Biomasse, Gaz	Vapeur d'eau chaude	180-210°C	24 - 72	20
Maspell	Maspell/WDE		Electricité	Gaz + Humidité	< 220 °C		25
Rétification®	Rey	Bois Rétifié®, Réti®, Retibois® Retitech®, Retifier®	Electricité	Injection azote ou autre gaz	220-280°C	< 14	4 - 20

Mis à part le procédé Thermowood, où une phase de séchage contrôlée par thermocouple placés au cœur du bois peut être intégrée dans le cycle de traitement thermique, tous les autres procédés nécessitent un séchage artificiel au préalable.

Tableau 3. Les différentes technologies pour le traitement à haute température du bois (Source : Abibois, 2012)

Le Tableau 3 montre que la tendance aujourd'hui est plutôt à l'investissement sur des cellules de chauffe utilisant la vapeur d'eau surchauffée. Cette technique permet de produire du bois traité pour des montées en température plus faibles et des durées de cycles plus courtes, donc susceptibles d'être moins coûteuses et énergivores.

III.2.1. Production du bois traité thermiquement en France

Au niveau national, la France compte à ce jour environ 13 sites de production réalisant des prestations de modifications thermiques du bois. L'ensemble de ces différents sites proposent une capacité de production de bois traité à haute température supérieure 30 000 $m^3.an^{-1}$. On remarque que le traitement thermique du bois en France est essentiellement tourné vers le traitement d'essences feuillues, contrairement aux pays nordiques qui travaillent sur des essences résineuses. Cette différence provient probablement du fait que l'industrie de ces pays scandinaves est principalement orientée et standardisée pour les résineux.

La Figure 16 représente la situation des différents sites de production de bois modifié à haute température, sur le territoire français.

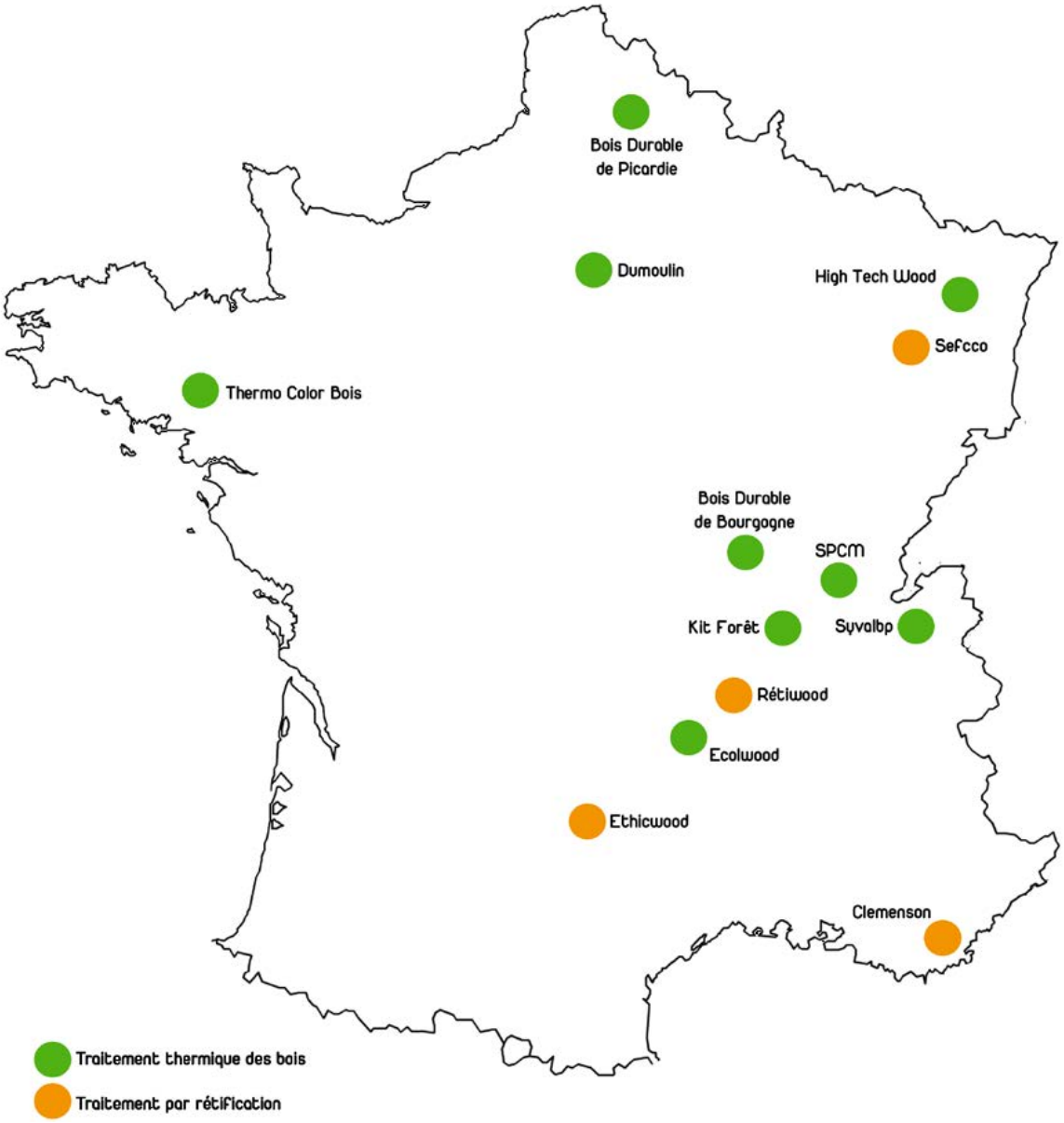


Figure 16. Sites de production réalisant des prestations de traitement thermique du bois en France (Source : Abibois, 2012)

Sur les treize sites de production : quatre utiilisent le procédé de rétification et neuf celui du traitement thermique. La différence entre ces deux derniers est la gamme de température utilisée lors de la phase finale de modification du matériau. Pour qu'un bois soit considéré comme rétifié® (contraction de réticulation et de torréfaction), il faut une température minimale de l'ordre de 240°C. En deçà, il s'agit uniquement de bois chauffés.

III.2.2. Production du bois traité thermiquement en Europe

En Europe, le traitement thermique connaît une forte croissance du nombre d'installations industrielles depuis 2007. On compte désormais plus d'une trentaine d'unités de traitement thermique à travers l'Europe. Les volumes des enceintes de traitement varient de 4 à 100 m^3, conduisant à des capacités de production annuelles se situant entre 5 000 et 145 000 m^3 par unité, pour une capacité totale, dans ces régions, allant jusqu' à plus de 320 000 $m^3.an^{-1}$. La répartition de ces différents sites et capacités de production est représentée sur la Figure 17.



Figure 17. Sites et capacité de production du bois modifié thermiquement en Europe
(Source : Abibois, 2012)

Comme le montre la Figure 17, la France est le pays Européen qui comptabilise le plus de sites industriels réalisant la modification thermique du bois. Cependant sa capacité de production,

30 000 $m^3.an^{-1}$, est largement inférieure à d'autre pays, tels que l'Allemagne et la Finlande qui produisent respectivement 55 000 m^3/an et 145 000 m^3/an.

III.2.3. Production du bois traité thermiquement dans le reste du monde

Les Finlandais sont les premiers producteurs de bois traité thermiquement dans le monde fruit d'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-employées. En dehors de l'Europe seul le japon et le nord de l'Amérique s'intéressent à ce procédé. Les unités de productions et les activiés de recherche sont principalement centrées au Canada.

III.3. Transformations du matériau bois par thermodégradation

III.3.1. Modifications de la composition chimique

Le traitement thermique change la composition chimique du bois par thermo-dégradation des constituants des bio-polymères et des extraits. Cette modification chimique dépend de l'intensité du traitement (couple temps, tempétaure) (Hakkou et *al.* 2006, Welzbacher et *al.* 2007, Nguila et *al.* 2009). Cette dégradation chimique des constituants du bois suit le déroulement suivant : le faible degré de polymérisation et la structure amorphe plus réactive des hémicelluloses font que celles-ci, thermosensibles, se dégradent systématiquement, la lignine, elle, subit des modifications de sa structure tandis que la cellulose beaucoup plus stable thermiquement ne semble pas trop affectée par le traitement (Hakkou *et al.* 2005).

Dans un cycle de production industriel, avant le processus de pyrolyse à basse température (<120 ºC), le bois perd de sa teneur en humidité (eau libre), cette phase de séchage toujours présente est une étape sensible du traitement qui peut générer des déformations mécaniques. A plus haute température (180 à 250°C), durant la phase de traitement à proprement dite (thermodégradation, Figure 18) on observe une dépolymérisation, une déshydratation et une désacétylation des hémicelluloses (Fengel et Wegener 1989, Tjeerdsma *et al.* 1998) et une 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). La cellulose, quant à elle voit son taux de cristalinité augmenter (Fengel et Wegener 1989) et certains composés volatils sont libérés (Bourgois *et al.* 1989). Poussé à l'extrème, pour des températures plus élevées la pyrolyse transforme le bois en charbon en augmentant très fortement son taux de carbone (70-80%) (Gomez-Serrano *et al.* 1993).

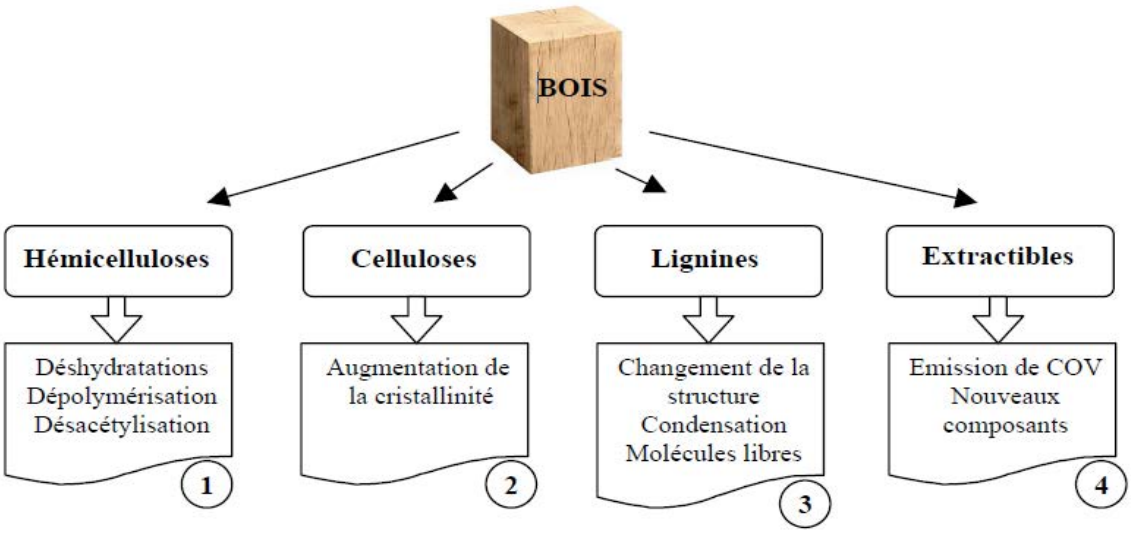


Figure 18. Modifications chimiques du bois produites par le traitement thermique

a. Modification des hémicelluloses

Il est généralement admis (Weiland *et al.* 2001) que les hémicelluloses sont fortement dégradées au cours du traitement thermique générant ainsi des sous-produits volatils (eau, méthanol, acide acétique, furfural et d'autres produits chimiques de faible poids moléculaire). En effet, les hémicelluloses sont les premiers composés structurels de la paroi cellulaire qui soient affectés, même à basses températures. Les hémicelluloses commencent à se dégrader à partir de 120°C et ce jusqu'à 260°C (Hon et Shiraishi 1991). Cette dégradation débute par une désacétylation libérant de l'acide acétique, qui par la suite agit comme catalyseur de la dépolymérisation, augmentant ainsi la décomposition des polysaccharides (Tjeerdsma *et al.* 1998, Sivonen *et al.* 2002, Nuopponen *et al.* 2004).

A l'aide d'analyses de CP/MAS RMN ^{13}C, Nguila Inari *et al.* (2007) ont indiqué que de nouveaux signaux, apparaissent dans la plage de 125-135 ppm et vers 35 ppm. Ils sont probablement dus à la formation de produits de déshydratation des hémicelluloses et non à la réticulation thermique de la lignine et à la formation de ponts méthylène. Ce sont les xylanes qui semblent être les plus réactifs et donc les plus sensibles vis-à-vis des réactions de dégradation et de déshydratation (Kotilanen 2000). Ils sont la principale source de produits volatils. Les résultats issus de l'analyse élémentaire du bois traité thermiquement le confirment. Nguila *et al.* (2006) ont observé une diminution importante du rapport O/C, qui n'est pas due uniquement à la dégradation des hémicelluloses mais plus certainement à la formation de produits de dégradation non oxygénés résultant de la déshydratation des polymères initialement présents dans le bois et/ou à la formation de nouveaux composants carbonés résultant de la dégradation et de la recondensation de sous-produits volatils. 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 respectivement des produits de dégradation des pentoses et des hexoses (Sjöström 1993, Nuopponen *et al.* 2004). Il est donc 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 dégradation et à la diminution du taux de furfural, d'hydroxyméthylfurfural et d'autres produits (Peters *et al.* 2008, Peters *et al.* 2009). Les différents types d'hémicelluloses n'ont pas le même comportement vis-à-vis de la température de traitement (Avat 1993, Repellin 2006). Les cinétiques de thermodégradation entre feuillus et résineux vont donc être différentes. Les xylanes étant des composés très sensibles face à la thermodégradation et étant d'avantage présent chez les feuillus que chez les résineux, ils favoriseront probablement les réactions de thermodégradation des feuillus. La teneur en polysaccharides diminue donc en fonction de la sévérité du traitement mais aussi de la nature de l'essence du bois. En effet, les polysaccharides des feuillus sont plus sensibles vis-à-vis de la thermodégradation que ceux issus des résineux (Zaman *et al.* 2000). Par détermination de la quantité en sucres après hydrolyse acide, il a été montré que les teneurs en xylose, arabinose, galactose et mannose diminuent suite au traitement thermique, confirmant ainsi que les hémicelluloses sont les premiers composants affectés par le traitement (Jämsä et Viitaniemi 2001, Nguila *et al.* 2007, Esteves *et al.* 2008c, González-Peña *et al.* 2009a).

b. Modification de la cellulose

Du fait de sa cristallinité, la cellulose est beaucoup moins affectée par le traitement thermique que les hémicelluloses, seule la cristallinité de la cellulose change avec la température. Jusqu'à 200°C. Elle augmente du fait de la dégradation partielle 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). Comme le montre la figure 19, 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*).

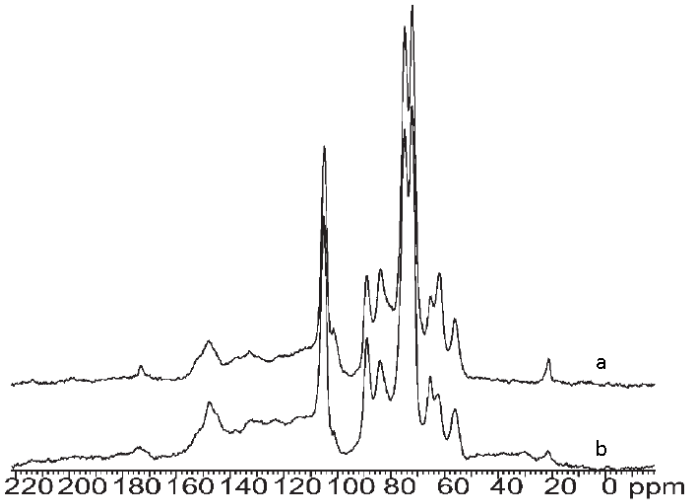


Figure 19. Spectra ^{13}C CPMAS NMR du Pin non traité (a) et traité à 230 °C (b) (Sivonen et al. 2002)

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 le *Cryptomeria japonica*, en affirmant que la cristallinité de la cellulose diminuait avec la température. En accord avec Roffael et Schaller (1971), l'augmentation de la cristallinité de la cellulose entre 120 et 160°C est suivie d'une diminution, ce qui peut expliquer l'apparente contradiction entre ces résultats. L'augmentation de la cristallinité est fortement influencée par l'humidité initiale, comme le prouvent Bhuiyan et Hirai (2005), qui ont observé un doublement de la cristallinité des échantillons pour une humidité élevée. La stabilité thermique de la cellulose peut également être attribuée au caractère très structuré des fibrilles de la cellulose (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 a observé une augmentation de la proportion de glucose dans les produits d'hydrolyse acide en raison de la dégradation sélective et préalable des hémicelluloses. La température de modification de la cellulose se situerait entre 170°C et 400°C (Ramiah 1970) et selon Bourgois et Guyonnet (1988), le traitement du pin à 260°C, sous atmosphère inerte, ne modifie pas la cellulose de manière significative.

c. Modification de la lignine

Le traitement thermique du bois affecte non seulement ses hémicelluloses, forme de nombreux sous-produits volatils, mais modifie également la lignine. Ce dernier phénomène a été montré après détermination de la teneur en lignine de Klason puis analyse des sucres par HPLC, du bois après traitement (Nguila *et al.* 2007). En effet la lignine subirait des réactions de thermoréticulation (Nguila *et al.* 2007). Le bois de résineux, comme de feuillus traité montre un pourcentage relatif plus élevé

que celui du bois non traité (Bourgois et Guyonnet 1988, Dirol et Guyonnet 1993, Zaman *et al.* 2000). Cette observation est à mettre en cohérence avec la disparition des hémicelluloses. Disparition qui fait mathématiquement augmenter le pourcentage relatif de la lignine. Des résultats similaires ont été rapportés par Esteves *et al.* (2008c). Malgré cette augmentation du taux de lignine, il semblerait que celle-ci commence à se dégrader dés le début du traitement, dans des proportions très inférieures à celles des polysaccharides (Windeisen *et al*. 2006, Windeisen *et al.* 2007, Esteves *et al.* 2008c) formant ainsi du charbon. Même si la formation de charbon pour des températures élevées, de 300 à 450°C, soit bien connue (Zawadski et Wisniewski 2002), la formation de ce charbon pendant le traitement thermique n'avait pas encore été clairement démontré jusqu'à l'étude de Nguila *et al.* (2007). A partir d'analyses XPS, ces auteurs ont montré que la formation de charbon issu de la lignine commence bien dans la gamme de température utilisée pour le traitement entre 200 et 240°C. D'autre part Kotilanen *et al.* (2000) ont démontré qu'après traitement thermique, ils observaient une augmentation de la concentration des groupes carbonyles de la lignine. Cette augmentation est due aux réactions d'esthérification produites au cours du traitement thermique et les esters ainsi formés sont essentiellement liés à la complexité de lignine (Tjeerdsma et Militz, 2005). Une attention particulière doit tout de même être portée sur les méthodes standards de détermination du taux de lignine. La lignine obtenue suivant ces méthodes et dans le cas du bois traité thermiquement n'est probablement pas de la lignine « pure ». En effet, la plupart des études utilisent la lignine de Klason. Cette méthode consiste en une hydrolyse acide permettant d'éliminer les autres composants comme les polysaccharides afin d'obtenir la lignine. Cependant la composition de cette dernière semble être modifiée structurellement par les conditions réactionnelles dures de ce protocole (López *et al.* 2010). Une autre méthode, celle de la Milled Wood Lignin (MWL), qui consite quant à elle à récupérer directement la lignine, serait plus représentative de la structure de la lignine native. Plusieurs auteurs ont suggéré que des 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). C'est pour cette raison que des analyses ont été menées sur la Milled Wood Lignin (MWL) (Brosse *et al.* 2010). Des analyses CP/MAS RMN ^{13}C sur du bois de hêtre traité ont confirmé que le traitement thermique affecte la lignine par des réactions de dépolymérisation et de recondensation (Brosse *et al.* 2010). Cette étude a également montré que le clivage de la liaison éther, en particulier β-O-4, est l'une des réactions principale de dépolymérisation. Cette réaction conduit à la formation de groupes phénoliques libres et de groupes α- et β- carbonyles (Nuopponen *et al.* 2004). De plus, des analyses spectroscopiques (RMN ^{13}C et RMN ^{31}P) de la MWL indiquent que les réactions de recondensation impliquent principalement les unités guayacile (Brosse *et al.* 2010).

Même si la MWL ne reflète qu'une petite partie du réseau de la lignine du bois, les résultats des études précédentes montrent clairement que la lignine a été fortement modifiée au cours du traitement thermique. Ces résultats sont également compatibles avec le fait que même si la dégradation des hémicelluloses est l'une des principales raisons expliquant l'amélioration de la durabilité du bois traité thermiquement contre les agents de pourriture, la modification de la lignine pourrait expliquer pourquoi les champignons de pourriture blanche ne dégradent pas le bois traité (Lekounougou *et al.* 2009). Dans ce cas particulier, bien que la lignine soit un nutriment, le champignon n'enclenche pas le métabolisme de dégradation probablement en raison du fait qu'il ne reconnaisse plus le motif structural de la lignine modifié par le traitement.

d. Modification des extractibles

La plupart des extraits disparaissent par volatilisation ou se dégradent pendant le traitement thermique. Bourgois *et al.* (1989), ont identifié un mélange de produits dans les extraits du bois traité thermiquement à savoir des cires et des résines. González-Pena *et al.* (2004) ont étudié l'effet des extractibles lors de la dégradation du bois pendant le traitement thermique et n'ont trouvé aucune relation significative. La thermodégradation des composants structurels de la paroi cellulaire du bois est source de formation de sous-produits au sein du matériau, qui vont sensiblement faire augmenter la teneur en extraits, en fonction de la sévérité du traitement thermique (Esteves *et al.* 2008c). La Figure 20 montre que le taux d'extraits contenus dans le bois après traitement thermique augmente en fonction de la température de traitement et donc de la perte de masse du bois, générée par sa thermodégradtion (Hakkou *et al.* 2005). Selon Poncsak *et al.* (2009), les réactions de thermodégradation semblent générer principalement des composés polaires, tel que la vanilline ou l'hydroxymethylfurfural.

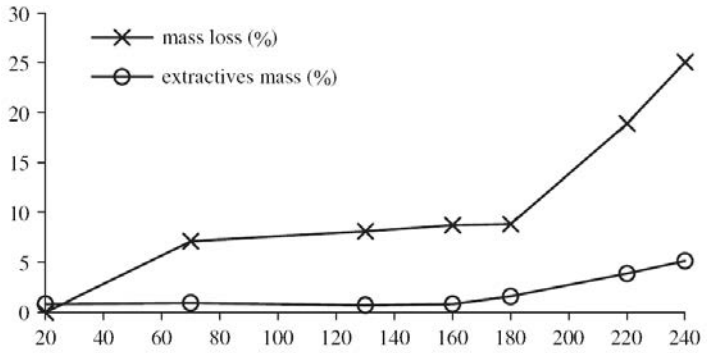


Figure 20. Perte de masse et évolution du taux d'extraits en fonction de la température (°C) lors du traitement thermique du hêtre (Hakkou *et al.* 2005)

III.3.2. Composition élémentaire et contrôle de la qualité

La nature de l'essence et plus précisément la composition chimique du bois est directement liée aux cinétiques de thermo-dégradation (Figure 21). Les feuillus renferment une quantité de xylanes, dont les motifs acétyles sont particulièrement nombreux, plus importante que celle des résineux. Une grande quantité d'acide acétique est libérée au cours de la thermo-dégradation du bois catalysant ainsi les réactions de dégradation des hémicelluloses. De ce fait, les feuillus sont plus sensibles à la thermo-dégradation que les résineux. La température de traitement influe également de façon importante sur la cinétique de perte de masse, confirmant que la thermo-dégradation est un processus activé par la chaleur. La vitesse de montée en température, quant à elle, semble avoir une moindre influence sur ces cinétiques de thermo-dégradation (Chaouch *et al.* 2010). En raison du profil exponentiel décroissant de la courbe cinétique (Figure 21), la durée du traitement joue un rôle prépondérant sur l'intensité de traitement (Bourgois *et al.* 1989) et donc sur la perte de masse finale du bois (Chaouch *et al.* 2010).

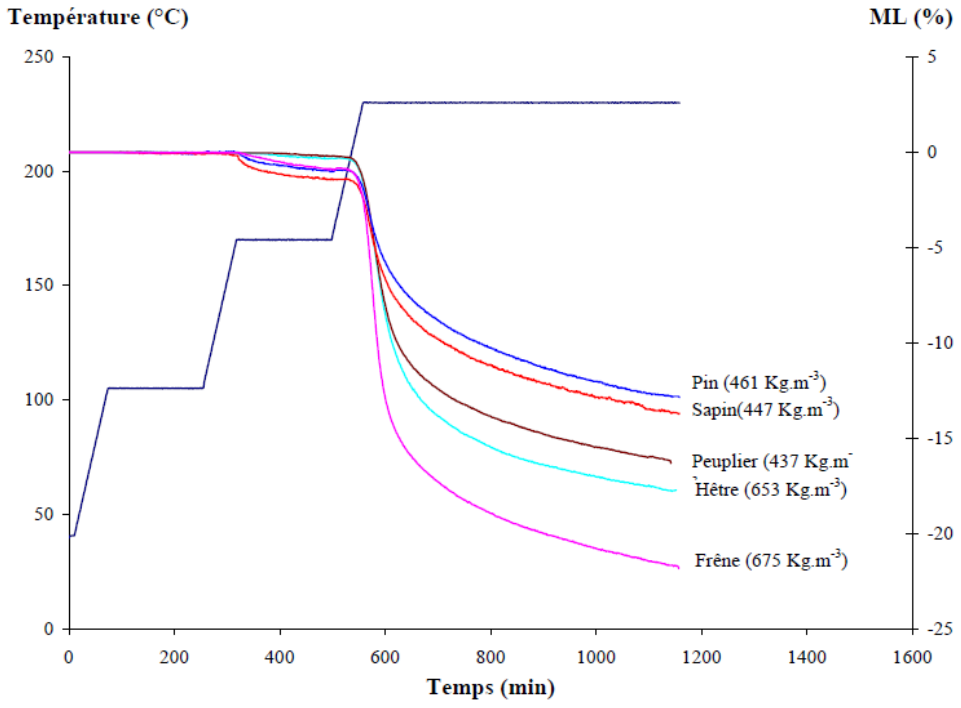


Figure 21. Evolution de la perte de masse ML% pour différentes essences de bois traitées à 230°C en fonction du temps de traitement (Chaouch M., 2012 a)

L'intensité de traitement est également liée à la résistance fongique du bois traité. Hakkou *et al.* (2006) a montré une corrélation entre ML et WL. Ils ont ainsi soumis la possibilité d'utiliser ML comme paramètre de contrôle lors du traitement thermique. Cependant, la perte de masse reste

difficile à mesurer sur un four industriel. La complexité de la mise en équation ML = f (couple durée-température) à mener à l'investigation d'autres paramètres, plus faciles à mesurer sur site industriel. En raison de l'importance des réactions de déshydratation pendant le traitement thermique, Nguila *et al.* (2009) a montré que le taux de carbone augmentait en fonction de l'intensité de traitement alors que celui de l'oxygène diminuait. Le rapport O/C a donc été mis en corrélation avec l'intensité de traitement et la perte de masse du bois (Šušteršic *et al.* 2010), puis par la suite avec la perte de masse causée par les attaques fongiques (Chaouch *et al.* 2010). La teneur en carbone et le ratio O/C peuvent donc être utilisée pour caractériser et prédire la durabilité du bois conférée par traitement thermique. Malgré le fait que les mesures O/C soient peu coûteuses et plus facile à mettre en place au niveau industriel, sa modélisation en relation avec l'intensité de traitement et la durabilité reste très complexe (Willems 2013).

III.3.3. Bilan sur les précédentes les techniques utilisées dans la compréhension des mécanismes de thermodégradation

Le manque avéré de méthode de contrôle de la qualité du bois traité thermiquement, rend le développement d'une méthode fiable et rapide de post-évaluation de la qualité du processus, indispensable. Diverses méthodes d'analyse ont été mises au point, ces dernières années, dans le but de développer d'autres paramètres de contrôle qualité.

a. Détermination de paramètres de contrôle supplémentaires

Par le biais d'analyses spectrométriques infrarouges (2000) et UV/Visible (2001), Kotilanen a réussit à relié les pertes de masse des bois (ML) aux paramètres de cuissons utilisés lors des traitements. Hinterstoisser *et al.* (2003) proposent le proche infrarouge (NIR) de la surface du bois traité thermiquement pour un contrôle qualité. En effet ils notent des différences importantes entre les bois traités pour des temps de 1,5 h à 48 h. Une relation étroite entre les modifications chimiques et les spectres infrarouges (NIR) du bois de hêtre modifié a également été signalée par Schwanninger *et al.* 2004. Une analyses de ces résultats a également mis en liaison les modifications de la lignine et des hémicelluloses, tel que les réactions de réticulation et de désacétylation (respectivement), aux températures du traitement. Esteves et Pereira (2008 a) ont également utilisé la spectroscopie NIR afin de prédire les propriétés des bois traités thermiquement. Ils ont par la suite mis en place des courbes d'étalonnage 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. Plus récemment, une méthode d'analyse spectroscopique moyen infra-rouge ainsi qu'une autre technique de spectroscopie dans le proche infra-rouge ont été respectivement

proposées par González-Peña (2009 b) et Mehrotra *et al.* (2010), comme moyen de prédiction de la qualité des bois traités.

Aucune de ces méthodes ne peut cependant être utilisée sur site industriel dans le but de contrôler la qualité du bois traité et/ou de piloter le four. Toutes les analyses décrites auparavant sont réalisées avant et après traitement, mais aucune méthode ne peut permettre de suivre leurs données tout au long du traitement.

b. Etude des mécanismes et des réactions de thermodégradation

Des analyses TG-DSC-FTIR ont été menées sur les cinétiques de thermodégradtion du bois en fonction de l'essence et de la température de traitement. Les résultats ont montré une plus grande sensibilité des feuillus face à la chaleur, par rapport au résineux. Weiland et Guyonnet (2001) ont également mis en avant les stabilités thermiques de ces différentes espèces de bois ainsi que celle des principaux polymères les constituant (Tableau 4).

Constituants (%)	Température de thermodégradation
Cellulose	A partir de 300°C
Hémicelluloses	A partir de 200°C
Lignine	A partir de 300°C

Tableau 4. Plages de décomposition thermique des principaux composés du bois (Weiland et Guyonnet, 2001).

Korosec *et al.* (2009) ont eux aussi proposé la thermogravimétrie comme technique potentielle de détermination du degré de modification lors du traitement thermique de l'épicéa (*Picea abies*). Cette méthode permet d'évaluer l'intensité du traitment thermique subit par le bois. Par la suite, Weiland et Guyonnet (2001) ont proposé une technique analytique reposant sur la comparaison «d'empreintes» obtenues par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS. A travers ce travail, ils ont analysé les fumées issues de la thermodegradation du bois et ont montré la formation de nombreux sous produits volatils, comme de l'eau, du dioxyde de carbone, du furfural, de l'acide acétique et le méthanol. Cette méthode peut donc être considérée comme un bon outil d'expertise du traitement thermique et des réactions de thermodégradation. D'autres composés ont également été identifiés comme des phénols volatils, comme le 2,6-dimethoxyphenol et comme le 2,6-dimethoxy-4-allyl-phénol (Caldeira *et al.* 2005). Sous l'effet de la chaleur, une décarboxylation et une rupture des liaisons aryl-ether de la lignine, entraînent la formation d'aldéhydes cinnamiques comme le coniferaldehyde ou le sinapaldéhyde. A des températures plus

élevées, une estherification de ces aldéhydes, peut entraîner la formation des aldéhydes benzoïques correspondants : la vanilline, à partir du coniferaldehyde, et le syringaldehyde, à partir du sinapaldéhyde (Desobry et Barthelemy 2006). Plusieurs travaux ont donc permis de mettre au point une analyse d'identification des produits volatils présents dans les fumées provenant de la combustion et de la thermodégradation du bois, mais aucune n'a permis une quatification de ces composants.

III.3.4. Modifications physiques

a. Hygroscopie et hydrophilie

Mouillabilité

La mouillabilité est l'aptitude d'un liquide à former un contact direct sur un solide. Cette aptitude dépend de l'affinité des deux produits et du milieu environnant. Un liquide de grande affinité avec le solide va s'étaler en fine épaisseur sur le solide, dans ce cas on parle de mouillage fort ou total. Dans le cas de l'eau on parlera de solide hydrophile. Un liquide de faible affinité, voire d'affinité nulle s'étalera difficilement voir pas du tout en surface du solide, comme dans le cas du mercure sur du verre, un film gazeux résiduel empêche le contact direct entre la goutte de mercure et le verre. Dans cette configuration, si le liquide est de l'eau on parle de solide hydrophobe. Pour caractériser la mouillabilité, le paramètre retenu est l'angle de contact. Cet angle est l'angle intérieur (dans la goutte) formé au point triple (point de jonction solide, liquide et milieu environnant) entre le plan du solide et la tangente de la goutte au point triple. Pour des faibles valeurs de l'angle de contact on parle de mouillage fort, dans le cas de valeurs supérieures à 90° on parle de mouillage faible. Pour une valeur de l'angle de zéro le mouillage est total, pour une valeur de 180° le mouillage est nul. Une notion supplémentaire précise la dynamique de crétaion de l'angle de contact. Si le front du liquide est créé par avancée sur le solide, on parle alors d'angle de contact à l'avancée (cas le plus courant : dépose de liquide en surface d'un solide). Si le front de liquide est créé par recul on parle d'angle de contact au recul ; cette configuration s'applique au démouillage de solide par un liquide. Le bois, milieu poreux et fortement hétérogène, rend la mesure de la mouillabilité complexe, mais pas impossible. Il est industriellement utile de connaitre la mouillabilité dans le cas d'application de colle, laque, peinture, vernis. Il a été montré que la mouillabilité du bois traité thermiquement diminue de façon importante dès que la température de traitement est supérieure à 135°C (Hakkou *et al.* 2005). Les premiers résultats (Pétrissans *et al.* 2003) ont montré que la variation de mouillabilité n'est pas directement liée à la perte de masse du bois ni à la présence ou variation du taux d'extraits. Il a donc été suggéré dans un second temps que la diminution de la mouillabilité du

bois traité était due à l'augmentation de la cristallinité de la cellulose. Cette hypothèse a pu être levée par Hakkou *et al.* (2005) qui ont montré que les réactions de thermodégradation et la formation des extraits ne sont pas les principaux acteurs dans l'évolution des propriétés hydrophobes du bois. Par la suite, des études spectroscopiques par ^{13}C CPMAS RMN et par FTIR ont suggéré que le changement de mouillabilité pouvait être dû à une modification de l'arrangement conformationnel des biopolymères du bois provenant de la perte d'eau résiduelle et/ou 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 à l'avancé d'une goutte d'eau est plus élevé pour le bois traité thermiquement (hydrophobie) que pour le bois non traité (hydrophilie). La différence de l'angle de contact entre le bois traité et non traité est à son maximum dès lors que le traitement s'effectue à une température supérieure à celle de la transition vitreuse du bois qui dépend de sa composition et de son humidité (Hakkou *et al.* 2005). De plus, l'énergie de surface est plus faible pour le bois ayant subit un traitement que pour le bois non traité, ce qui montre bien que le traitement permet de diminuer la mouillabilité du bois (Kocaefe *et al.* 2008). Plus récemment, Bakara *et al.* (2013) ont montré des résultats similaires et ont signalé que la quantité d'acide acétique libérée lors de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses est lié à la réduction de la mouillabilité du bois. En effet cette quantité d'acide acétique libérée influe sur la réduction des groupes hydroxyles (Kocaefe *et al.* 2010), en les remplaçant par des groupes acetyles, plus hydrophobes, conduisant à une meilleure stabilité du bois.

Reprise en humidité et humidité d'équilibre

L'humidité d'équilibre du bois après traitement thermique dépend de l'essence de bois, de l'intensité (températures et durées) et du type de traitement thermique. 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'adsorption d'eau diminue avec l'augmentation de la température et du temps de traitement. Ces résultats ont été confirmés par Nikolov et Encev (1967). Epmeier *et al.* (2001) ont obtenu de faible diminution d'humidité d'équilibre, avec le bois d'épicéa traité selon le procédé allemand (OHT) à des températures allant de 160°C à 190°C. Des résultats similaires ont été observés pour le bois d'épicéa et de hêtre traités selon le procédé français à des températures de 200°C à 260°C (Kamdem *et al.* 2002). Une baisse de l'humidité d'équilibre peut être atteinte à faible perte de masse. En effet, Esteves *et al.* (2007 a, b) ont signalé que l'humidité d'équilibre du bois diminue pour une perte de masse thermique de 4 à 6% et reste constante pour des pertes de masse plus élevées. 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. Il a donc était montré que contrairement aux conditions avant traitement, les conditions de traitement thermique jouaient un rôle prépondérant sur l'évolution de la reprise en humidité alors que les conditions avant traitement (Bekhta et Niemz 2003), il n'existe aucune relation entre la baisse de l'humidité d'équilibre et les conditions avant le traitement. Selon Nakano et Miyazaki (2003), la dégradation des hémicelluloses pourrait être la cause de la diminution de l'humidité d'équilibre. La raison de cette diminution est donnée par Jämsä et Viitaniemi (2001), qui ont montré que la diminution d'eau adsorbée par les parois cellulaires après traitement thermique provient de la transformation chimique que subit le bois suivie d'une baisse des groupes hydroxyles (Bakara *et al.* 2013). Repellin et Guyonnet (2005) ont conclu que la réduction du gonflement du bois traité 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 structurelles et les modifications chimiques de la lignine pourraient aussi jouer un rôle important. Plus récemment et grâce à une nouvelle technique (Time-of-flight remote detection MRI [TOF RD MRI]), Telkki *et al.* (2010) ont montré 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.

b. Stabilité dimensionnelle

La diminution de l'humidité d'équilibre du bois après traitement thermique entraîne une amélioration de la stabilité dimensionnelle. Dirol et Guyonnet (1993) ont montré que les gonflements radiaux et tangentiels sont toujours plus faibles après traitement thermique pour l'épicéa, le sapin et le 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). Afin de déterminer 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 les gonflements du bois traité et non traité. La détermination de la stabilité dimensionnelle est généralement réalisée dans une atmosphère d'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 est améliorée en augmentant l'intensité 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) mais aussi de la direction du bois. Korkut *et al.* (2012) ont montré pour du frêne traité thermiquement à 180°C pendant 4 heures, une diminution du gonflement aux alentours

de 25%, 15%, et 10% respectivement pour les directions longitudinales, radiales et tangentielles et pour le châtaignier 35%, 32% et 30%. Les valeurs de l'ASE sont alors plus élevées dans le plan tangentiel, que dans les deux autres plans (Tjeerdsma *et al.* 1998, Mayes et Oksanen 2002, Esteves *et al.* 2007a, b, 2008b). Une baisse du gonflement se traduit par une augmentation de la stabilité dimensionnelle, qui est due principalement à la diminution de son hygroscopicité en raison des modifications chimiques : les hémicelluloses sont hydrolysées pendant le traitement thermique ayant pour conséquence 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 libres. 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. Toutefois Weiland et Guyonnet (2003) ont indiqué que cette amélioration ne peut pas être due à la réticulation car 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. La réticulation de la lignine et la réorganisation des composants lignocellulosiques du bois ont été également proposés comme autres explications à l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois traité thermiquement (Korkut et Kocaefe 2009).

c. Durabilité

La notion de durabilité est une notion toute relative, car on ne peut pas dire qu'un bois est durable sans préciser dans quelles conditions d'emploi il est utilisé. On peut donc qualifier la durabilité du bois comme étant sa capacité à demeurer intact durant sa période d'utilisation. Ces différentes utilisations sont classées par classes d'emploi qui regroupent les risques que peut subir le matériau, déterminant ainsi les classes de durabilité. Ces dernières issues de la norme EN115, figurent dans le Tableau 2.

De nombreuses essences de bois sont peu durables face à l'attaque fongique, dans les conditions adéquates au développement de ces agents de pourriture. Un des avantages considérables qui est conféré au bois par le traitement thermique, est la résistance vis-à-vis de la biodégradation (Tjeerdsma *et al.* 2000 ; Hakkou *et al.* 2006). En effet, plusieurs études ont montré une amélioration de la résistance fongique pour différentes essences de bois traitées thermiquement face à différents types de champignons. Dirol et Guyonnet (1993) ont étudié l'effet du traitement thermique, pour une gamme de température comprise entre 200 et 260°C sur la durabilité de trois essences de bois locales, considérées comme peu durables (épicéa, sapin, peuplier), face aux champignons de pourriture blanche (*Coriolus versicolor*) et brune (*Gloeophyllum trabeum* et *Coniophora puteana*). Leur étude signale que dans tous les cas, la perte de masse du bois traité, causée par l'attaque des champignons de pourriture, est inférieure à 1%, alors que pour les échantillons non traités elle peut dépasser les 40%. L'amélioration de la durabilité du bois traité face aux différents agents de pourriture est observée quelque soit le type de traitement utilisé (Tjeerdsma *et al.* 2000, Sailer *et al.* 2000, Kamdem *et al.* 2002, Welzbacher et Rapp 2002, Allegretti *et al.* 2012). Selon les essences et l'intensité de traitement thermique utilisé, le bois traité peut atteindre une durabilité de classe 3. En revanche, le traitement thermique n'améliore pas significativement la résistance à la pourriture lorsque le bois est en contact avec le sol (classes d'emploi 4 et 5) qui contient plusieurs types de pourriture (Kamdem *et al.* 2002). Les différentes classes d'emploi du bois figurent dans le tableau 4.
Quatre théories expliquant l'amélioration de la durabilité anti-fongique du bois traité thermiquement ont été abordées lors de nombreux travaux figurant dans la littérature (Weiland et Guyonnet 2003, Kamdem *et al.* 2002).

[1] L'augmentation du caractère hydrophobe du bois, après traitement, limiterait le transport capillaire de l'eau dans le matériau et limiterait donc la croissance du champignon en altérant ses conditions optimales de développement (par manque d'eau). De plus, le bois traité thermiquement possède un point de saturation des fibres (PSF) inférieur à celui du bois non traité, ce qui conduit à une meilleure résistance face aux agents de pourritures (Weiland et Guyonnet 2003, Hakkou *et al.* 2006).

[2] La génération, durant le traitement, de molécules libres (goudrons et extractibles) ayant un caractère toxique empêche le champignon de se développer. En effet, quelques extractibles provenant du hêtre, du peuplier, et du pin maritime modifiés thermiquement ont des propriétés fongiques (Kamdem *et al.* 2000, Peters *et al.* 2009). Il a également été montré que l'amélioration de la durabilité n'est pas due à de nouvelles substances formées au cours du traitement (Kamdem *et al.* 2002, Hakkou *et al*. 2006). Il est alors raisonable de penser que cette hypothèse ne peut pas être retenue.

[3] La forte dégradation thermique des hémicelluloses fait disparaître le principal nutriment du champignon (de pourriture blanche) et empêche ainsi son développement. L'amélioration de la durabilité est donc liée à la dégradation des hémicelluloses et au changement de la composition chimique (Hakkou *et al.* 2006). 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. La lignine restant un nutriment important du champignon, cette hypothèse ne peut pas à elle seule expliquer la durabilité conférée par le traitrement.

[4] La modification d'un des polymères du bois, générée par le traitement thermique, bloque le système enzymatique de dégradation du champignon qui ne reconnaît plus le polymère à dégrader. Les modifications chimiques subit par la lignine empêchent les enzymes fongiques de dégrader les molécules (Vallet *et al.* 2001). 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), l'amélioration de la durabilité est essentiellement due au fait que 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 (Hakkou *et al.* 2006). Il est également possible qu'il y ait estérification de la cellulose par l'acide acétique libéré après dégradation des hémicelluloses.

En ce qui concerne les insectes, 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 traité n'est ni répulsif ni toxique vis-à-vis de ces insectes (Doi et *al.* 2004). Surini *et al.* (2012) ont étudié la résistance du bois traité, par le procédé de traitement sous-vide (120 mbars), 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). Etant donné le faible impact du traitement thermique sur la résistance du bois traité face aux attaques d'insectes et de termites, très peu d'études sont menées sur ce sujet aujourd'hui.

d. 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, Akyıldız et Ates 2008). La plupart de ces études portent globalement sur les mêmes propriétés du matériau, module

d'élasticité (MOE) et module de rupture (MOR) en flexion, dureté Brinell ou Janka et MOE/MOR en Compression. Le MOE est une propriété de première nécessité technologique pour les emplois en structure où les pièces de bois sont fréquemment sollicitées. C'est une caractéristique mécanique de référence qui caractérise la proportionnalité entre la charge et la déformation et qui constitue un indicateur de la rigidité du bois. La contrainte de rupture (MOR) correspond quant à elle à la pression qu'il est nécessaire d'appliquer au matériau pour atteindre sa rupture.

Dans la majorité des publications, un manque important d'information (caractéristiques de cuisson, masse volumique du bois avant traitement, humidité du bois au moment des essais mécaniques, pertes de masse du bois au cours du traitement…), ne permet pas réellement de pouvoir tirer des conclusions précises concernant l'évolution des propriétés mécaniques du bois en fonction de l'essence et du traitement. Toutefois, on peut trouver dans la littérature, plusieurs résultats intéressants vis-à-vis de la flexion de la compression et de la dureté. Ces propriétés mécaniques peuvent être déterminées par des tests statiques ou dynamiques. La flexion statique est l'une des méthodes la plus utilisée pour déterminer le comportement mécanique du bois.

Le bois traité thermiquement perd de son élasticité (MOE) en flexion et devient plus fragile (MOR) (Stamm 1956, Rusche 1973, Viitaniemi *et al.* 1997, Chanrion et Schreiber 2002, Poncsak *et al.* 2006, Kocaefe *et al*. 2007). Ces deux caractéristiques sont les propriétés mécaniques les plus affectées par le traitement thermique (Yildiz *et al.* 2002). Leurs affaiblissements sont en étroite relation avec l'intensité (température, durée) du traitement thermique utilisée (Inoue *et al.* 1993, Bekhta *at al.* 2003) et la nature de l'essence de bois (Santos 2000, Korkut *et al.* 2008). Les Figures 22 et 23 représentent les affaiblissements du MOE et du MOR, en fonction des conditions de traitement, issus de différents travaux (Frühwald 2007, Li Shi *et al.* 2007, Korkut *et al.* 2008, Mburu *et al.* 2008).

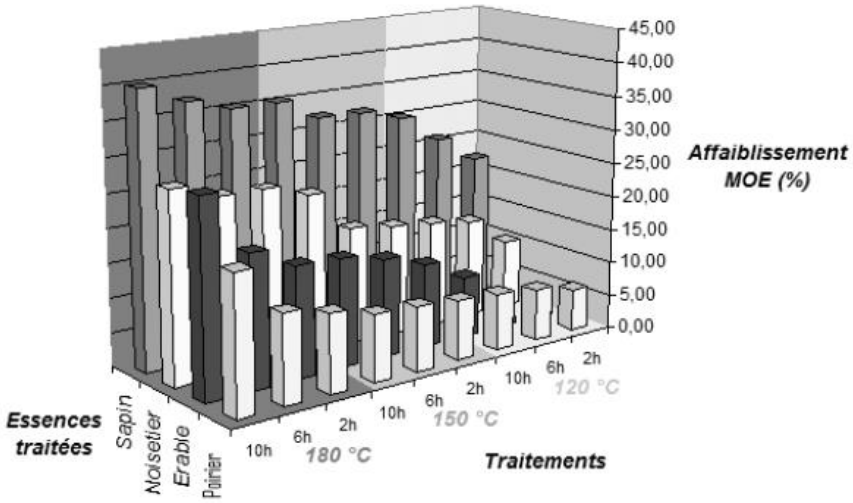


Figure 22. Affaiblissement du MOE (flexion) en fonction des paramètres de cuisson et de l'essence traitée (Korkut *et al.* 2008)

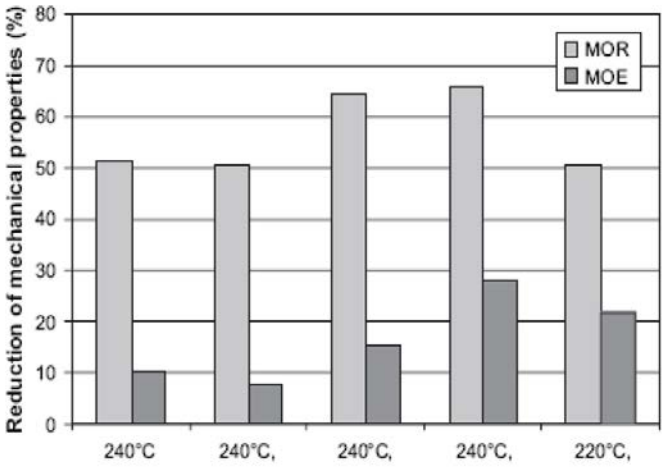


Figure 23. Affaiblissement (%) du MOE et du MOR du grévillier, en fonction de la température et de la perte de masse lors du traitement (Mburu et al. 2008)

La perte de masse du bois générée par la thermodégradation étant également en relation avec l'intensité de traitement et l'essence du bois (Younsi *et al.* 2007), il est normal que les propriétés mécaniques diminuent en fonction de l'augmentation de cette perte de masse (Esteves *et al.* 2007b). Cependant, certains travaux ont montré que le MOE augmente légèrement au début du traitement (pour de faibles intensités) et diminue pour des intensités de traitement plus importantes (Kubojima *et al.* 2000b). L'augmentation de la cristallinité de la cellulose et la diminution de l'humidité du bois en sont les principales causes. L'effet de la cristallinité prédomine au début du procédé ainsi qu'au cours de traitement thermique réalisés à basses températures. Pour des intensités de traitement plus élevés, la dégradation thermique prend l'ascendant, conduisant à la diminution du module de Young (Bengtsson *et al.* 2002, Kamdem *et al.* 2002, Andersons *et al.* 2012). En revanche, Santos (2000) a signalé que le traitement thermique de l'*Eucalyptus globulus* mène à une forte augmentation du module d'élasticité (MOE). Pour 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). Les propriétés mécaniques augmentent avec une augmentation de la masse volumique du bois, cette dernière dépend de la proportion relative des fibres par rapport aux éléments cellulaires, notamment les éléments de vaisseaux, ainsi que l'épaisseur propre de leur paroi (Jodin 1994). Néanmoins, Leclercq (1981) a constaté que la masse volumique n'est pas un critère suffisant pour estimer avec précision les propriétés du bois puisqu'une même masse volumique peut correspondre à des échantillons de structure anatomique différente qui présentent des propriétés différentes. Cet auteur a étudié le rôle des éléments

anatomiques sur la résistance mécanique du bois et a constaté que la cette dernière est influencée positivement par la proportion, la longueur et l'épaisseur des parois des fibres les moins.

La résistance à la compression diminue également en fonction de l'intensité du traitement thermique (Unsal et Ayrilmis 2005) et semble avoir la même tendance que celle en flexion. Des analyses vibratoires ont montré que le module de Young (ou module d'élasticité) en compression, dans la direction longitudinale et radiale augmente d'abord au début du traitement thermique et diminue ensuite (Kubojima et al. 1998). La résistance en compression diminue quand l'intensité du taitement augmente (Schneider 1973, Gunduz *et al.* 2009). Les résultats issus des travaux de Santos *et al.* (2000) le confirment (Figure 24). Cette diminution des propriétés mécaniques en compression est également lié à la nature du bois : elles sont plus fortement affaiblies dans le cas d'un feuillus que dans le cas d'un résineux (Yıldız *et al.* 2002).

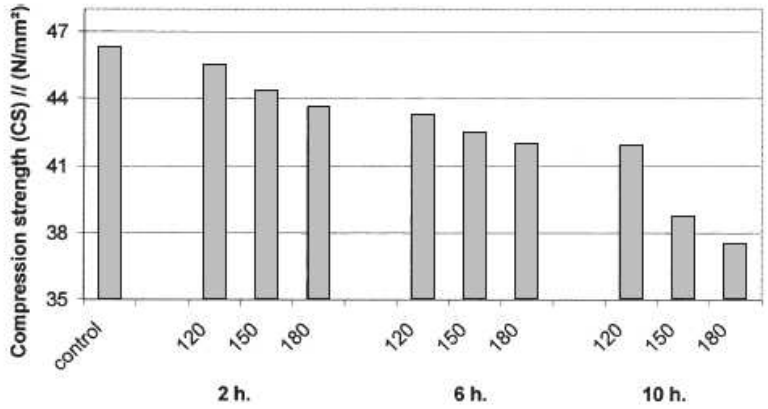


Figure 24. Variation de la résistance à la compression de l'Eucalyptus traité suivant différentes intensités (Santos et al. 2000)

Il est étonnant de s'apercevoir que très peu d'études relatent des tests de dureté. De par sa couleur, le bois traité thermiquement peut être utilisé en revêtement de sol ou mural (parquet, bardage…), la dureté est donc un paramètre à ne pas négliger. Toutefois, on sait que pendant la cuisson la réticulation des lignines, fait que le bois durcit (Chanrion and Schreiber 2002). On peut donc s'attendre à ce que la dureté augment également. Cependant les études montrent un affaiblissent notable de la dureté Janka, pouvant aller jusqu'à 60% (Korkut et al. 2008, Priadi et al.2013). Comme pour les propriétés mécaniques vues auparavant, la dureté du bois diminue en fonction de l'intensité de traitement (Dilik et al.2012). L'affaiblissement de la dureté est expliqué par le fait que le traitement thermique dégrade la paroi cellulaire du bois (perte de masse, ammaincicement des parois). Cette fragilité a été confirmée par observation au microscope électronique à balayage en surface du bois, en montrant des parties fissurées et désorganisées dans la paroi cellulaire (Priadi et al. 2013). Les dimensions de ces fractures varient de façon constante avec la température de

traitement jusqu'à 250°C avec une forte augmentation pour des températures plus élevées (Nakano et Miyazaki 2003). La densité du bois rétifié diminue en fonction de la température (Yildiz et al.2002). Bien que le bois perde de la masse au cours de la thermodégradation, il subit également des retraits dimensionnels. La diminution de la masse volumique est donc plus faible que la valeur de la perte de masse du bois, générée par le traitement (Todorovic et al. 2012). Les effets mesurés du traitement thermique sur la masse volumique (anhydre) ont permis de constater qu'elle diminue légèrement, dans des proportions variant entre 5 à 10 %. La suppression de certains composants de la paroi cellulaire, pendant le traitement, peut expliquer que la dimension des pores du bois augmente avec l'intensité de ce dernier (Hietala et al. 2002). Ce phénomène explique la diminution de la masse volumique du bois traité. La dureté peut augmenter ou diminuer en fonction de l'essence du bois et des conditions de traitement (Poncsak et al. 2006, Kocaefe et al. 2007).

Très peu de travaux ont montré l'influence du type de procédés utilisé sur les propriétés mécaniques finales du bois traité. On peut tout de même noter qu'aucune différence significatives à été trouvé entre le module d'élasticité du bois traité dans l'huile et celui traité sous atmosphère inerte à différentes températures (Sailer et al. 2000). Le module de cisaillement et la résistance en traction présentent les mêmes tendances que le module de Young en flexion, en fonction de l'intensité de traitement (Santos et al. 2000, Boonstra et al. 2007, Dilik et al. 2012, Kasemsiri et al. 2012). Les propriétés de fissuration sont également fortement réduites (Woessner et al. 2008).

e. Surface, couleur, odeur

Usinage, collage, dépôt de finitions

Le traitement thermique améliore l'état de surface du bois et plus particulièrement la rugosité (Ozcan *et al.* 2012, Priadi *et al.* 2013). Le bois traité thermiquement s'usine bien, cependant il génère de très fines poussières difficiles à piéger. La friction de ces fines poussières dans les systèmes conventionnels d'aspiration peut provoquer une charge électrostatique qui peut générer un incendie par arc électrique. Pour des traitements supérieurs à 200°C, la surface du bois devient plus hydrophobe, le mouillage des colles et des finitions (solvant eau) est plus dificille par rapport à un bois non traité (Pétrissans *et al.* 2003, Follrich *et al.* 2006). La densité et la structure anatomique du bois jouent un rôle important dans la qualité et la force de collage entre deux pièces de bois. Ozcan et al. 2012 ont montré que plus la durée et la température du traitement augmentent plus la force de liaison (collage) des spécimens traités diminue. 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. 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 bois traité exposé aux intempéries pendant 5 ans, présentent des fissures comme dans le cas du bois non traité (Bakara *et al.* 2013), 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).

Couleur

Le traitement thermique est conçu pour apporter de nouvelles opportunités commerciales aux nombreuses espèces de feuillus et de résineux. La valeur marchan de d'une espèce peut donc être augmentée grâce au traitement thermique qui modifie sont apparence son apparence. En effet, la couleur est une caractéristique du bois très importante pour le consommateur. Le traitement thermique change la couleur naturelle du bois. En fonction de l'intensité de traitement, le bois prend une coloration brun-marron, uniforme dans sa masse. Ce changement de couleur permet de valoriser les essences en leur donnant l'apparence d'un bois noble et/ou tropical. La plupart des études sur la couleur du bois, que l'on trouve dans la littérature, quantifient 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)). La modification de la couleur est d'autant plus intense que la température est élevée (Viitaniemi *et al.* 1997, Shi *et al.* 2011). L'assombrissement s'accélère lorsque la température de traitement dépasse les 200°C. La même tendance est observée en fonction de la durée du traitement. En d'autre mots, plus l'intensité du traitement est importante, plus la couleur va être modifiée (Mitsui *et al.* 2001, Militz 2002, Bekhta et Niemz 2003, Mitsui *et al.* 2003, 2004). Même pour de faibles pertes de masses, entre 2 à 4%, Esteves *et al.* (2008d) ont observé des changements notables de couleur. L'effet de la température de traitement sur le changement de couleur dans l'aubier est plus évident que dans le duramen. La couleur de l'aubier et celle du duramen ont tendance à être plus uniformes lorsque la température est supérieure à 200°C. Bien que cet effet dépende de l'intensité de traitement, il est également lié à la composition chimique du bois. 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). Les extractibles semblent aussi participer à l'évolution de la couleur du bois traité thermiquement (McDonald *et al.* 1997, Sundqvist

et Morén 2002, Ahajji *et al.* 2008). La formation de produits d'oxydation tels que les quinones, est également indiquée comme raison du changement de couleur (Tjeerdsma *et al.* 1998, Mitsui *et al.* 2001, Bekhta et Niemz 2003). La couleur brunâtre produite, peut donc être expliquée par la dégradation des hémicelluloses et par l'augmentation de produits de faibles poids moléculaires, comme des dérivés de sucres. L'ampleur de la dégradation thermique semble être directement liée à la mesure de de la coloration (Mitsui *et al.* 2003). Il a donc été postulé que cette évolution de couleur puisse constituer un indicateur reflétant l'intensité de la thermodagradation du bois (Sundqvist 2004). Cependant, les méthodes de mesure ainsi que l'hétérogénéité originel de la couleur du matériau bois rend extrêmement difficile la corrélation couleur-intensité de traitement.

Odeur

Les bois ayant subi un traitement thermique ont une odeur caractéristique (odeur de fumée, odeur de goudron de bois), forte en sortie du four et qui s'attenue au fil des jours. En emploi extérieur, la question de la perception d'odeur ne se pose pas. Seul en emploi intérieur, cette perception de l'odeur peut-être pénalisante. Cette odeur pourrait être due à la production de furfural (Militz 2002, Peters *et al.* 2008).

Chapitre II. MATERIELS ET METHODES

I. Caractérisation de la composition chimique

Les analyses détaillées dans cette partie ont été utilisés pour caractériser chimiquement les bois traités, sous vide et sous azote, au sein du pilote mis au point au laboratoire. Ils ont également permis d'obtenir et d'analyser les poudres de bois, les fractions de lignine de Klason et d'hollocellulose concernant l'étude des des réactions de thermodégradation.

I.1. Mesure du taux d'extractibles

Les échantillons de bois traité ou non, ont été broyés en poudre puis tamisés afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 0,2 et 0,5 mm. Ce choix se justifie par le fait qu'une telle granulométrie améliore l'efficacité des protocoles concernant, nottament, les dosages de composition chimique (Krogell et al. 2013). D'un autre côté, ne pas trop réduire le bois en poussière permet de ne pas trop altérer les caractéristiques du matériau, avant tous types d'analyses. Ces poudres ont été séchées en étuve à 103°C jusqu'à ce que leurs masses soient stabilisées. La procédure suivie est similaire à celle de la norme ASTM D1107-96 (ASTM 1998). L'ensemble des poudres de bois ont subit une extraction au soxhlet avec une solution toluène/éthanol (2:1, v/v, 6 heures), puis avec de l'éthanol (6 heures). Les solvants peuvent être diférenciés en fonction de leur polarité. Les solvants apolaires (toluène) possèdent un moment dipolaire permanent nul alors que les solvants polaires (éthanol) possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptible(s) de former des liaisons hydrogène. Cette propriété justifie l'utilisation de ces solvants afin déléliminer principalement les composés phénoliques du bois. Les poudres extraites ont ensuite été séchées (103°C, 48 h). Les taux d'extractibles (E (%)) ont été mesurés pour l'ensemble des échantillons par la relation suivante :

$$E\ (\%) = (m_1 - m_2) / m_1$$

Avec m_1 la masse de la sciure avant extraction et m_2 la masse après extraction.

I.2. Dosage des polymères constitutifs du bois

I.2.1. Extraction de l'hollocellulose

Une quantité de 500 mg (m_{bext}) de poudre préalablement extraite est placée dans un ballon de 100 mL avec 30 mL d'eau destillée. Ce ballon est ensuite chauffé à 75°C environ. On y ajoute ensuite 0.1

mL d'acide acétique et 2 mL de solution de sodium de chlorite à une concentration de 15%, toutes les heures, pendant 7 heures.

Le mélange est ensuite filtré Le résidu obtenu est lavé avec 100 mL d'eau distillée puis extrait au soxhlet avec de l'éthanol pendant 2h.

L'hollocellulose ainsi obtenue est ensuite séchée à 103 °C jusque stabilisation de la masse (m_{hollo}). Le taux d'hollocellulose (Hollo (%)) est calculé par la relation :

$$\textbf{Hollo (\%)} = (m_{hollo} / m_{bext}) \times 100$$

Avec m_{hollo} exprimée en mg.

I.2.2. Extraction de l'alpha-cellulose

Une masse (m_3) d'hollocelulose obtenue avec le protocle précédent, est placée dans un ballon de 250 mL contenant 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration massique 17,5 %. Ce ballon est fermé et maintenu à une température de 20°C. Le mélange est ensuite agité avec précaution jusqu'à ce qu'il soit homogène. On y ajoute ensuite 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 17.5% (pourcentage volumique) toute les 5 minutes et pendant 15 minutes, puis le mélange est ensuite laissé au repos 30 minutes. Il est ensuite dilué avec 33 mL d'eau distillée et maintenu au repos pendant 1 heure avant filtration sur *Büchner*.

L'alpha-cellulose ainsi obtenue est lavée successivement avec 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium à une concentration volumique de 8,3%, 100 mL d'eau distillée, 15 mL d'acide acétique de concentration volumique égale à 10% et avec 250 mL d'eau distillée. Le résidu d'alpha-cellulose est ensuite séché à 103°C jusqu'à ce que sa masse (m_4), soit constante. Le taux d'alphacellulose (α-cell (%)) est donc obtenu avec la relation :

$$\textbf{α-cell (\%)} = (m_3 - m_4) / m_3$$

Le taux d'hémicellulose (%) est ainsi déduit par la relation suivante :

$$\textbf{Hemicelluloses(\%) = Hollo (\%) - α-cell(\%)}$$

I.2.3. Extraction de la lignine de Klason

La lignine de Klason est obtenue par hydrolyse acide qui dégrade l' hollocellulose. 500 mg de poudre de bois (m_{bext}) préalablement extraite est placée dans un ballon de 100 mL avec 10 mL d'acide sulfurique à 72 % dans l'eau et laissée au repos pendant 4h, à température ambiante. Ce mélange est ensuite dilué avec 60 mL d'eau distillée et chauffé à reflux pendant 4 heures, avant d'être filtré sur

Buchner. Le résidu de lignine de Klason est lavé avec 30 mL d'eau distillée puis séché à 103°C. Le taux de lignine de Klason (Kl (%)) est déterminé suivant la relation :

$$\mathbf{Kl\ (\%) = (m_{Kl} / m_{bext}) \times 100}$$

I.2.4. Dosage des polysaccharides

Les différents filtrats obtenus à la fin de l'extraction des lignines de Klason sont dilués avec 30 mL d'eau distillée supplémentaire. Ces mélanges sont séparés et quantifiés au Dionex ICS-3000, constitué d'une pompe à gradient (SP), un échantilloneur automatique (AS) et d'un détecteur électrochimique (ED, composé d'une électrode en or et d'une électrode référence Ag/AgCl). Cette chaîne chromatographique est équipée d'une colonne Carboparc PA1 (4x250 mm, Dionex) et d'une colonne de garde (4x50mm, Dionex), utilisée comme phase stationnaire avec pour éluant 1mM d'hydroxyde de sodium. La phase mobile est préparée par dilution d'une solution NaOH 46-48 % (PA S/4930/05 Fisher Scientific) dans de l'eau ultra-pure. Les monosaccharides et les acides uroniques sont ainsi séparés respectivement en utilisant des conditions isocratiques et un gradient d'élution linéaire. Tous les éluants ont été dégazés, avant utilisation, avec de l'hélium pendant 20 minutes, ils ont ensuite été maintenus sous une pression constante d'hélium (module de dégazage, DIONEX). Entre chaque analyse, la colonne est lavée pendant 10 min avec 250 mM de NaOH dans le but de rééquilibrer le système pendant 15 minutes et de le réinitialiser aux conditions initiales. Les échantillons sont injectés dans une boucle complète de 25 µL et les séparations sont effectuées à une température de 35 °C et à une vitesse de 0.4 $mL.min^{-1}$. La séquence d'impulsions pour la détection ampérométrique est composée d'un potentiel de +100 mV (0-200ms), +100 mV (200-400 ms), -2000mV (410-420 ms), +600 mV (430ms), et -100mV (440 -500ms). Les résultats obtenus à la suite de ces analyses sont exploités à l'aide du logiciel *Chromeleon version 6.8 (Dionex Corp., USA)* et permettent d'obtenir les concentrations des différents sucres : Arabinose, Galactose, Glucose, Xylose, Mannose… Les taux de ces polysaccharides sont déterminés avec la relation:

$$\mathbf{\%\ Sucre = [(C * Vf) / (m_{bext} * Hollo/100)] * ((100 - E)/100)}$$

Avec : C = Concentration de sucre dans l'échantillon hydrolysé, en $mg.ml^{-1}$
Vf = Volume du filtrat, en ml
$\mathbf{m_{bext}}$ = Masse initial de l'échantillon extrait, en mg

I.3. Analyses élémentaires

Le bois a été broyé puis tamisé jusqu'à obtenir une poudre dont la granulométrie est comprise entre 0.2 et 0.5 de diamètre. En ce qui concerne les bois ainsi que leurs différentes fractions de lignine et

d'holocellulose passés aux thermodésorbeurs, cette étape avait déjà eu lieu avant la thermodégradation. Ces différents échantillons de poudre ont ensuite été séchés dans une étuve à une température de 103°C, pendant 24h. A la fin de cette étape de séchage, les poudres ont été stockées dans des piluliers fermés en attendant d'être analysées. Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un micro-analyseur *Thermofinnigam Flash EA1112*, équipé d'une colonne chromatographique Porapak de type Q. Les éléments dosés lors de ces analyses sont les taux de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Deux essais au minimum ont été effectués pour chaque échantillon et l'ensemble des résultats sont données avec une précision de +/- 0.2%.

I.4. Analyses chromatographiques des bois traités thermiquement

Ces analyses ont pour objectif de générer in-situ un traitement thermique du bois dans le thermodesorbeur (TD) et d'analyser les produits volatiles issus de cette thermodégradation par analyse chromatographique en phase gazeuse (GC) couplée à un spectre de masse (MS). La thermodesorption est réalisée sur la machine Perkin Elmer, Turbomatrix 300 Thermal Desorber. Environ 30 mg de poudre de bois (traité ou non) sont placé entre deux bouchons en laine de verre, dans un tube en verre d'un diamètre de 6.35 mm et de longueur 90 mm. Le traitement thermique est réalisé sous hélium (gaz vecteur disponble sur l'appareil). Avant d'hêtre chauffée à la température de traitement, de l'hélium est injecté pendant 1 minute avec un débit de $1ml.min^{-1}$ afin de faire une purge pour expulser l'oxygène présent dans l'échantillon et d'éviter sa combustion dès le début du traitement. Ces analyses ont été réalisées dans le cadre de l'étude de l'influence de l'atmosphère sur la thermodégradation du bois. La température utilisée lors de la thermodésorption était donc de 230°C et le temps de traitement de 15 minutes. Les produits volatiles analysés sont en fait les volatiles encore présents dans le bois après qu'il ait subit un traitement thermique (sous vide ou sous azote) dans le four « nouvelle génération ». Les quantités des différents produits volatiles encore présents dans les bois traités sont ensuite comparées à ceux des bois témoins. La méthode concernant cette analyse est détaillée au chapitre 2.5 de la publication 1.

II. Caractérisation des propriétés physiques

II.1. Propriétés mécaniques

Les essais mécaniques sont réalisés en suivant la norme européenne EN 408 (2003), qui porte sur les propriétés physiques et mécaniques des bois en structure.

II.1.1. Flexion 3 points

Les échantillons de bois ont été soumis à des essais de flexion trois points (Figure 25) sur une machine INSTRON 4467. Les dimensions des échantillons testés sont 0.20 m x 0.01 m x 0.01 m (L x R x T). Avant d'être soumis au test d'effort, ces échantillons ont été conditionnés à 22°C et 65% d'humidité relative, dans le but de stabiliser l'humidité absolue du bois aux alentour de 12%. Le déplacement de la force appliquée sur l'échantillon est de 1,8 $mm.s^{-1}$ et la portée entre appui (L) de 180 mm. Chaque test a été répété 12 fois, par type de traitement thermique (trois échantillons par planche issues des traitements sous vide et sous azote). Les résultats obtenus sont la force maximale (F_{max}) et la flèche (f). Ces deux résultats permettent de déterminer le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR), suivant les relations :

$$\mathbf{MOE = (F \times L^3) / (48 \times f \times I_{gz})} \quad \text{et} \quad \mathbf{MOR = (3/2) \times (F_{max} \times L) / (b \times h^2)}$$

Avec : I_{gz}= moment quadratique = $(b \times h^3) / 12$

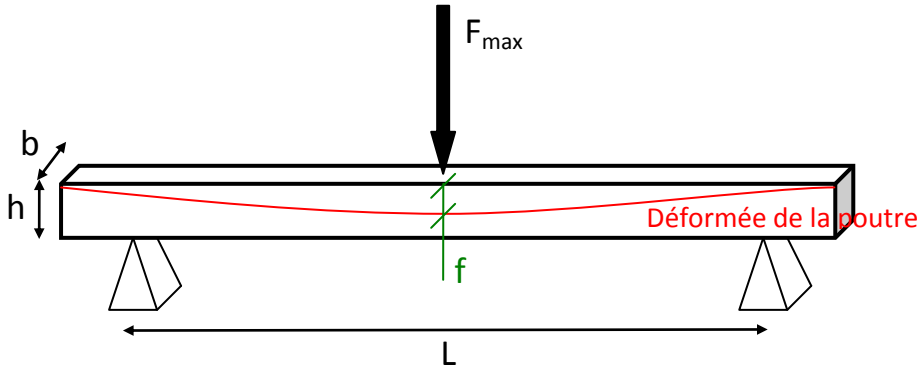


Figure 25. Principe de du test de flexion 3 points

II.1.2. Dureté Brinell

Les éprouvettes de bois ont été soumises à des essais de dureté Brinell sur la machine Universelle, INSTRON 4467. La méthode consiste à appliquer un effort, sur la surface du matériau dont on veut mesurer la dureté, à l'aide d'une bille en acier d'un diamètre de 10 mm. Dans un premier temps, la force (F) soumise à l'échantillon de bois se fait en appliquant une charge (vitesse d'application égale à 0,2 $kN.s^{-1}$) pendant 15 secondes. Ensuite cette force est maintenue à la même valeur durant 25 secondes. Puis finalement elle est relâchée. Chaque essai a été répété 12 fois, par type de traitement thermique (trois échantillons par planche issues des traitements sous vide et sous azote). Chaque essai réalisé sur un même échantillon est espacé d'au moins 30 mm des bords et une distance d'au minimum 25 mm a été respectée entre chaque point d'impact. Les résultats obtenus sont la force

maximale appliquée (F) sur l'échantillon et le diamètre de l'impact laissée par la bille à la fin de l'essai (d). La dureté Brinell est ensuite déterminer à l'aide de la relation suivante :

$$HB = \frac{2 \cdot F}{g \cdot \pi \cdot D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)}$$

Avec : **HB** = Dureté Brinell
F = Force appliquée [N]
D = Diamètre de la bille [mm]
d = Diamètre de l'empreinte laissée par la bille. [mm]
g = Accélération terrestre. [$m.s^{-2}$] *(9.80665)*

II.2. Colorimétrie

La colorimétrie des bois a été réalisée avec un appareil *DR LANCE Spectro-Pen*. Ces analyses ont été réalisées sur les poudres traitées au sein de la TG-DSC. Afin de créer une surface plane et de réaliser ces essais dans de bonnes conditions, les échantillons sous forme de poudre, ont été déposés sur du parafilm, afin de former une couche d'environ 2mm d'épaisseur. Les essais sont effectués sur une surface de 0.8 cm^2 et chaque échantillons est analysé 10 fois, permettant d'obtenir une précision de +/- 5%. Les résultats obtenus sont les coordonnées chromatiques L*a*b. Ces coordonnées représente réciproquement la clarté (nuance de blanc à gris (L*), une nuance entre le rouge et le vert (a*) et une nuance entre le jaune et le bleu (b*). Pour simplifier les résultats issus de ces analyses, la différence de couleur ΔE a été calculée par la relation :

$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2}$$

où Δ représente la différence entre l'échantillon traité et l'échantillon référence.

II.3. Test de résistance fongique

Les tests de durabilité ont été réalisés uniquement pour l'étude de l'influence du vide sur la thermodégradation du bois traité. Une partie de chaque planche de bois a été coupée en petites éprouvettes de dimension 25 x 10 x 5 mm respectivement dans les sens longitudinal, radial et tangentiel. L'ensemble de ces échantillons a été séché en étuve à 103°C jusqu'à stabilisation de la masse m_0. Les tests de résistance fongique ont été réalisés suivant la norme EN 113. Le milieu de culture se compose de 30 g de malt 40 g d'agar, le tout dilué dans 1 L d'eau distillée. Ce mélange gélosé est chauffé à 100°C jusqu'à homogènéisation, puis son pH est ajusté à 4,8 en y ajoutant la quantité nécessaire d'une solution d'acide chlorhydrique d'une concentration massique de 0,1%.

Finalement cette solution est stérilisée en autoclave, à 120°C pendant 25 minutes. Après refroidissement, le mélange gélosé est réparti (20 mL) dans des boîtes de Pétri stérilisées, de 9 cm de diamètre. Cette étape se fait sous hotte à flux laminaire, proche d'une flamme en milieu stérile. Après gélification du milieu de culture, les mycéliums fongiques sont déposés au milieu de celui-ci.

Les champignons utilisés sont : *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT), *Coniophora puteana* (CP) et *Poria placenta* (PP). Les boîtes stockées en enceinte climatique à 22°C et 70 % d'humidité relatif pendant 2 semaines. L'ensemble des boîtes est colonisé par les différents mycéliums fongiques, trois échantillons de bois (un témoin et deux traités) sont disposés dans les boîtes de Pétri (Figure 26). Cette étape se fait également sous hotte stérile, pour limiter les contaminations qui viendraient perturber les essais. Ces boîtes sont à nouveau placées dans l'enceinte climatique (22°C et 70 % HR) pendant 16 semaines. Dans le but de vérifier la certitude des résultats, chaque essai est réalisé trois fois, à raison de deux éprouvettes de bois traité et une éprouvette référence par boite de Pétri.

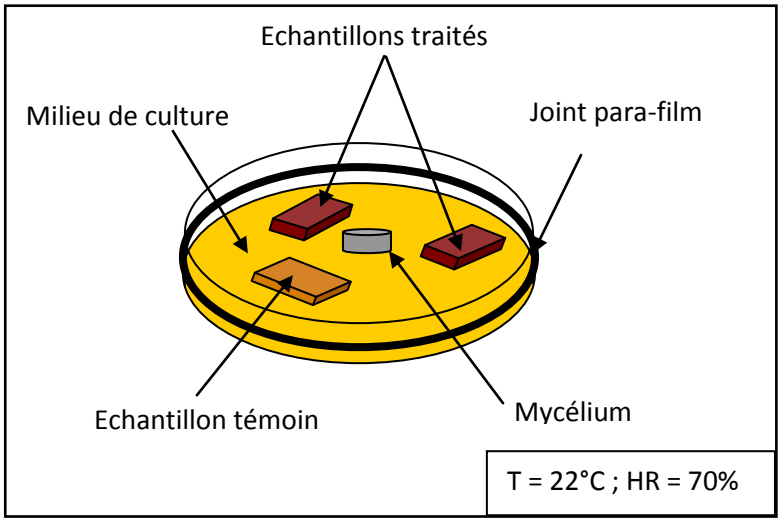


Figure 26. Principe d'évaluation de la résistance fongique suivant la norme EN 113, durée de culture 16 semaines

A la fin de cette période d'incubation, les échantillons de bois sont nettoyés, séchés puis pesés (m_1). La durabilité est ensuite évaluée par la détermination de la perte de masse (WL) due à l'attaque des différents champignons, donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{WL(\%) = (m_0 - m_1) / m_0}$$

Nos résultats représentent donc la valeur moyenne de la perte de masse (WL) sur les 6 échantillons utilisés par champignons et par traitement. Un essai n'étant valable que si la virulance du champignon est bien observée sur les échantillons témoins présents dans chaque boîte. La valeur de WL (%) permet de déterminer la classe de durabilité naturelle du bois. Selon la norme NF EN 350-1, cette classification repose sur l'espèce de champignon causant la perte de masse moyenne du bois la plus importante. Les relations entre la perte de masse et les classes de durabilité du bois sont présentées dans le Tableau 5.

Classes de durabilité	Descriptifs	Valeur de WL (%)
1	Très durable	WL ≤ 5
2	Durable	5 ≤ WL ≤ 10
3	Moyennement durable	10 ≤ WL ≤ 15
4	Faiblement durable	15 ≤ WL ≤ 30
5	Non durable	WL ≥ 30

Tableau 5. Classes de durabilité du bois en fonction de sa dégradation face aux attaques fongiques

III. Conception et mise au point du pilote de traitement semi-industriel

III.1. Descriptif technologique du pilote

Au sein de l'équipe nous possédions déjà un pilote de traitement thermique par conduction. Mais sa technologie particulière ne nous a pas permis de le modifier pour pouvoir travailler sous vide. Nous avons donc développé un nouvel outil de traitement.

Le pilote de traitement thermique est constitué d'un caisson tubulaire en inox d'un volume de 0,25 m^3, isolé thermiquement (laine de roche, feuillard d'aluminium) et résistante au vide. Cette enceinte est composée principalement de trois plaques métalliques chauffées et régulées par des résistances électriques, disposées au contact en dessous et au dessus des deux planches de bois à traiter. Cette disposition permet d'assurer une homogénéité thermique de surface. L'ensemble est suspendu à une balance, fixée sur un chassis métalique reposant sur quatres pieds. La balance se situe donc à l'extérieur de l'enceinte de traitement (Figure 27) et permet de suivre en dynamique la perte de masse du bois. Cette particularité permet de qualifier ce pilote de « macrothermobalance ». L'acquisition des températures se fait à l'aide de thermocouples disposés au cœur des planches et des plaques chauffantes, à une profondeur de 50 mm. Le four est doté de deux ouvertures situées à

chacune de ses extrémités, ce qui facilite sont chargement/déchargement ainsi que la mise en place des différents branchements électriques et instruments de mesures.

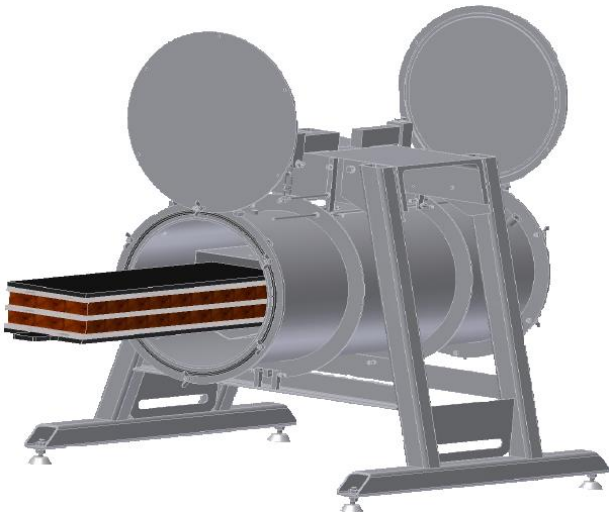


Figure 27. Nouveau pilote de traitement thermique (vide ou azote) par conduction

Le four est muni d'une entrée et d'une sortie d'azote ainsi que d'une pompe à vide, pour réaliser soit un traitement thermique sous balayage d'azote, soit un traitement thermique sous vide. Ces flux sont mesurés à l'aide de débitmètres. Toutes les expériences de traitement thermique ont été réalisées avec le même débit d'azote ($3L.min^{-1}$) et pour le même vide relatif (200 mbar). La Figure 28 montre l'enceinte de traitement thermique et le principe de traitement par conduction.

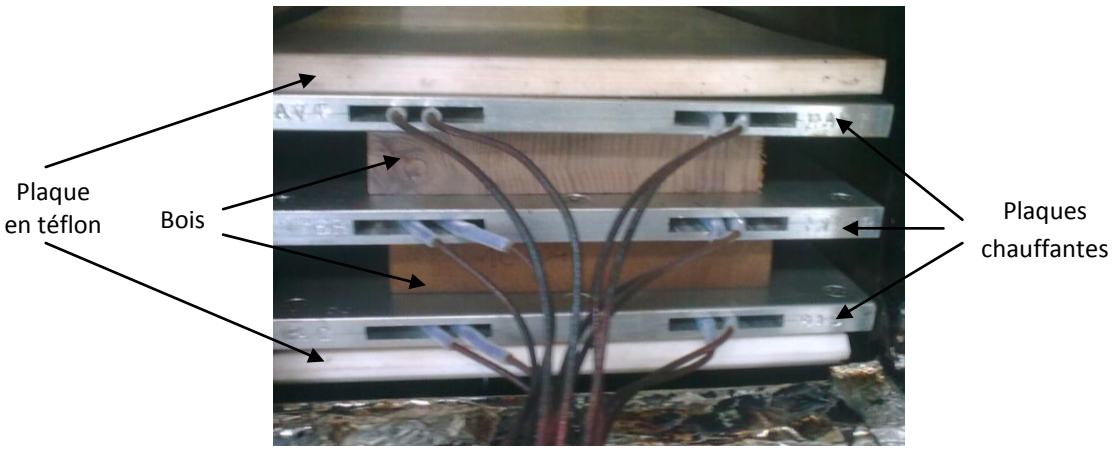


Figure 28. Principe de traitement thermique par conduction.

III.2. Acquisition des données

Pour effectuer un traitement thermique dans des conditions de cuisson très proches des conditions industrielles, le pilote permet de répondre aux objectifs suivants :

- traiter thermiquement par conduction, sous azote ou sous vide, des échantillons de bois dont les dimensions sont de section industrielle (110 (T) x 650 (L) x 25 (R) mm),
- enregistrer la perte de masse durant les différentes phases de séchage et/ou de thermodégradation,
- enregistrer les différentes températures (plaques chauffantes, à cœur du bois)
- programmer des plateaux de température,
- programmer des montées en température.
- programmer des pressions relatives (traitement thermique sous vide).
- programmer des débits d'azote (traitement thermique sous azote).

Un automate programmable gère le «pilote instrumenté» et échange avec le PC tant pour le paramétrage que pour l'archivage des données. Cette communication se fait via une interface Homme/Machine sous le logiciel SIMATIC WinCC V 7.0 flexible Runtime (Siemens, Germany).

III.3. Validation du procédé

Un premier prototype de traitement thermique a été mis au point, au sein du laboratoire dans le cadre des travaux de thèse de Mounir Chaouch (Chaouch et al 2010). La qualité des résultats produits nous a permis d'utiliser ce pilote comme référentiel pour la validation de notre nouvau pilote. Une première campagne d'essai a été réalisée afin de comparer les thermogrammes issus des traitements thermiques réalisés dans les deux pilotes de traitement thermique. Ces traitements sous azote, ont été effectués sur des planches de peuplier, provenant d'un même lot. Les montées en températures étaient de 0.5°C.min^{-1}, la température maximale de 230°C et les différents paliers de température (séchage à 103°C et phase de stabilisation à 170°C) sont identifiés sur la Figure 29. Les courbes représentent l'évolution des pertes de masse du bois au cours d'un traitement thermique sous azote, dans le nouveau (noir-pointillé) et ancien pilote (noir). Elles proviennent de la moyenne de trois traitements, réalisés dans chaque four. L'écart entre les deus courbes apparaît dès le début du palier de séchage. Mais il semble plus logique de penser que cet écart est dû à la différence de précision des outils de mesure dont sont dôtés les deux pilotes.

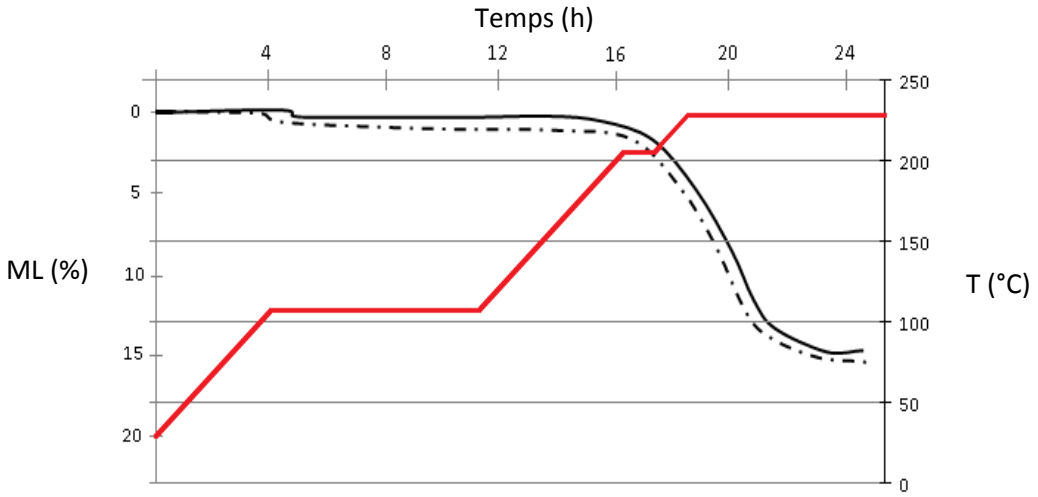


Figure 29. Thermogrammes issus du traitement thermique sous azote à 230°C et 0.5°C/min, du peuplier dans les deux pilotes de traitement thermique

La superposition des moyennes des cinétiques de thermodégradation du peuplier provenant des deux pilotes de traitement thermiques du laboratoire ne génère pas plus de 5 % d'écart entre les mesures. Nous considérons ici que cet écart est admissible pour valider le nouveau dispositif de traitement thermique.

III.4. Echantillonnage

Les échantillons sont issus de deux essences de bois européens, différenciées par leur espèce : un feuillu, le hêtre (Fagus sylvatica, ρ = 655 kg/m^3) et un résineux, le sapin (Abies pectinata, ρ = 450 kg/m^3). Le choix des planches à traiter s'est fait selon les critères suivant:

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

Les dimensions de chaque échantillon sont de 110 x 650 x 25 mm (T x L X R). Il s'agit là d'échantillons de sections industrielles représentatifs des planches traitées dans l'industrie (seule la longueur change). Le transfert thermique se faisant suivant un sens principalement radial (en fonction de l'orientation des fibres) la longueur joue un faible rôle technologique (transfert de chaleur, temps de traitement). Ces planches ont été traitées deux par deux (une même essence par cuisson) et chaque traitement a été répété deux fois (quatre planches par essence, au total), pour une même perte de masse visée de 12 %.

III.5. Traitements thermiques réalisés

Le processus de traitement comporte 3 plateaux successifs ainsi que 3 montées en température (Figure 30). Ces profils de montée en température ont à la fois des visées scientifiques (1er et 3ème plateau) mais aussi un objectif technologique (plateau 2), en effet il nous est apparu important de travailler dans des conditions aussi proches que possible de celles utilisées dans l'industrie. Les études ainsi menées devraient ainsi être facilement transposables à l'échelle industrielle. Un premier plateau isotherme de séchage à 103°C jusqu'à stabilisation de la masse, un second plateau à 170°C durant 2h et enfin un dernier plateau isotherme de traitement thermique à 230°C durant le temps nécessaire à ce que la perte de masse (ML) atteigne les 12% souhaités. Chaque plateau de température est atteint par une rampe de montée en température constante : 0,3°C.min^{-1} pour les deux premières et 0,2°C.min^{-1} pour atteindre la température finale de traitement (Figure 30).

De faibles montées en température sont utilisées afin de limiter les contraintes soumises au matériau et d'ainsi éviter au maximum les risques de fissurations, craquages et déformations A niveau industrielle, les montées en température sont généralement inférieures au degré par minute, ce qui semble être un paramètre très important quant à la qualité finale du bois traité. Le plateau intermédiaire à 170 °C est réalisé dans le but de stabiliser le bois avant que la thermodégradation ne débute. Lors de cette phase, l'eau de constitution du bois est éliminée et certains extractibles (légers) se volatilisent.

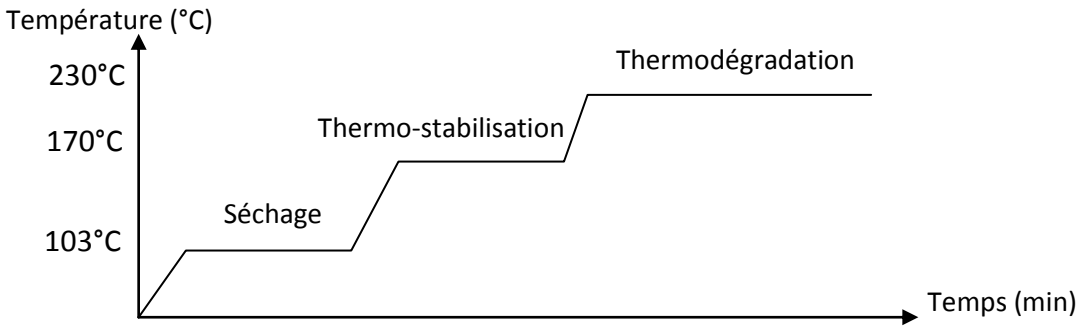


Figure 30. Processus des traitements thermiques réalisés afin d'obtenir une perte de masse (ML) de 12%

IV. Analyses des produits volatils formés lors de la thermodégradation du bois

Devant la difficulté de piéger les produits volatils de thermodégradation, en continu à la sortie d'un four de traitement thermique (ligne d'échantillonage extrêmemnt complexe), nous avons imaginé

une alternative en détournant un couplage TD-GC-MS de son utilisation première, afin de réaliser le traitement thermique sur de la sciure (Figure 31) in situ dans un thermo-désorbeur, les fumées étant collectées par adsorption au fur et à mesure de leur formation. Cette collecte n'étant pas cummulative, nous avons procédé à des traitements-adsorption par niveau de température :

- traitement à 180°C + adsorption, désorption, analyse, puis
- traitement d'un autre échantillon témoin échantillon à 200°C + adsorption, désorption, analyse et ainsi de suite.

La collecte - analyse est donc celle des fumées générées pour une température de cuisson. Il nous est donc possible de suivre la génération des différentes molécules en fonction du niveau de température, ce qui devrait nous permettre de mieux apréhender les mécanismes réactionnels de dégradation. Bien sur dans de telles conditions opératoires, notament concernant l'état de l'échantillon (sciure) et les très faibles quantités (mg) les conditions de temps ne sont plus les même que les conditons du pilote ou celles industrielles. Cela ne pose pas vraiment de problème car nous respectons toujours la même intensité de traitement qui se traduit par une perte de masse ciblée (thermodégradation).

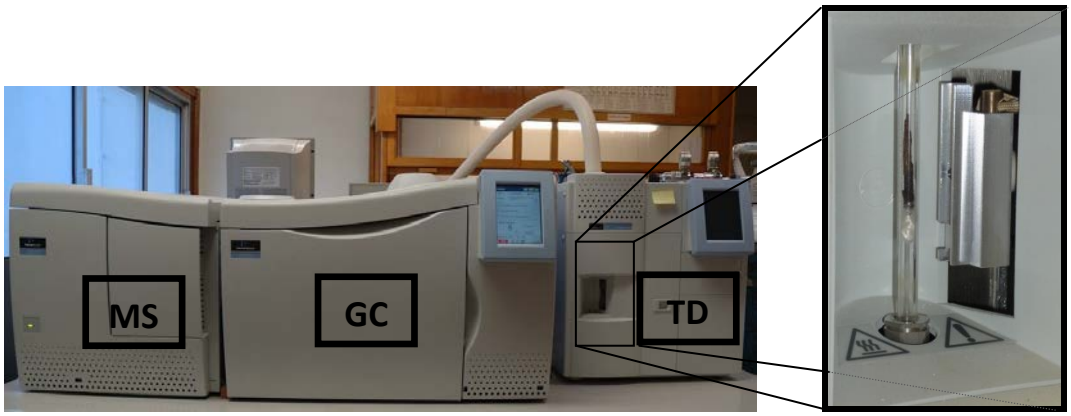


Figure 31. Couplage thermodesorbeur - chromatographe gaz - spectromètre de masse

Le thermodesorbeur est employé comme injecteur de chromatographie, permettant ainsi d'analyser des composés organiques volatils (COV) adsorbés sur différents types de matrices polymères solides en les désorbant par chauffage, puis en les injectant en ligne dans l'outil analytique (GC-MS). La désorption se fait à l'aide d'un four « fer à cheval » plaqué sur le tube contenant la matrice. Le chromatographe en phase gazeuse permet de séparer les molécules organiques et le détecteur de masse identifie ces molécules.

Nous avons donc utilisé certaines caractéristiques intéressantes de ce couplage TD-GC-MS (Figure 32) pour paramétrer nos cuissons et nos analyses:

- **La phase mobile est constituée d'hélium.** Cette phase inerte, nous permet de réaliser une pyrolyse douce identique à celle réalisées sous azote.

- **Le chauffage est éffectué au sein du thermodesorbeur**, à l'aide d'une résistance électrique qui permet un chauffage précis et fiable jusqu'à un maximum de 300°C. La gamme de températures habituellement utilisée dans les procédés de traitement thermique 180-250°C, est donc réalisable dans ce module de thermodesorption.

- **Le système de piégeage froid à effet Pelletier sert à capter les volatiles issus de la thermodégradation du bois placé comme matrice adsorbante.** L'appareil étant conçu avec des longueurs de tube très faibles et un contrôle en température de ceux-ci, la condensation des produits volatils est évitée et l'ensemble des produits dégagés pendant la thermodesorption est ainsi piègé et analysés.

- La possiblité d'effectuer un réglage adapté des températures. Le fait de pouvoir chauffer à hautes températures les autres éléments du thermosdesorbeur, la vanne troie voies (280°C) et la ligne de transfert (300°C), permet d'éviter tout encrassement ou colmatage du système (piégeage froid des volatils, goudrons). Cela nous permet d'analyser la totalité des produits volatils captés.

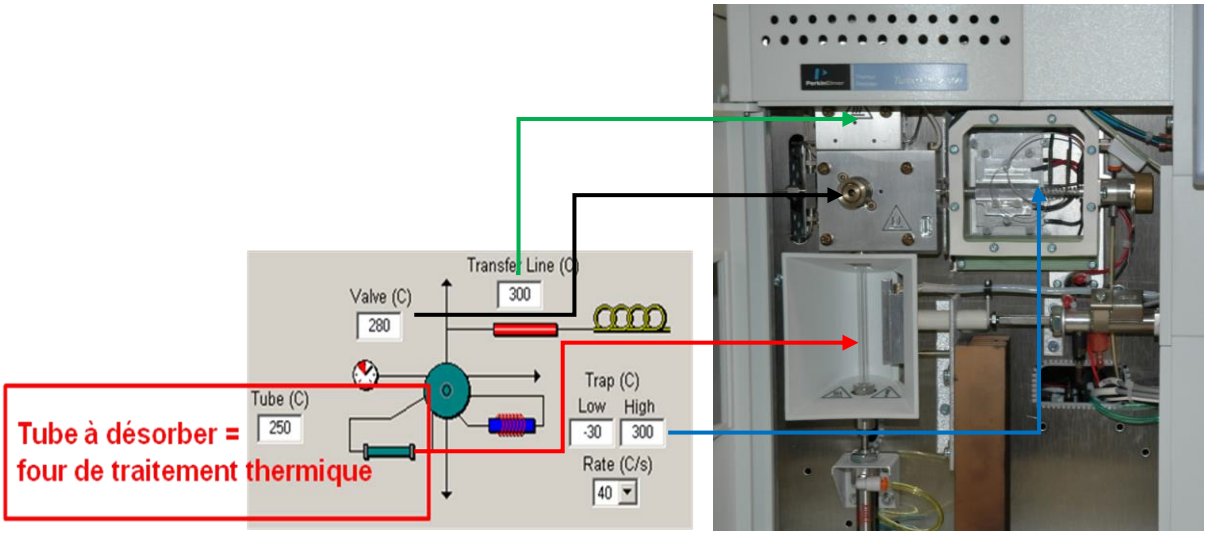


Figure 32. Schéma de principe du thermodesorbeur

IV.1. Echantillonnage

L'étude des réactions de thermodégradation du bois, par analyse des produits volatiles, a été menée sur cinq essences européennes, pour différentes intensités de traitement thermique. Ces essences sont le sapin (Abies pectinata, ρ = 450 kg/m^3 le pin (Pinus sylvestris, ρ = 460 kg/m^3), le hêtre (Fagus sylvatica, ρ = 655kg/m^3), le frêne (Fraxinus excelsior, ρ = 675 kg/m^3) et le peuplier (Populus nigra, ρ =

440 kg/m^3). Les études sur le hêtre et le sapin sont plus approfondis. L'ensemble de ces bois ont été broyés en poudre puis tamisés afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 0,2 et 0,5 mm. Ces poudres ont été séchées en étuve à 103°C.

IV.2. Protocole d'analyse

Environ 30 mg de poudre des différentes essences de bois ont été placés dans un tube de verre (diamètre de 3.5 mm et de longueur 90 mm, Supelco®), entre deux morceaux de laine de verre. Une fois l'échantillon mis en place, de l'hélium est injecté pendant une minute avec un débit d' 1mL/min (temps de purge obligatoire du système). Une résistance de chauffe est appliquée sur le porte échantillon pour les températures et les durées voulus. Les produits volatils provenant de la dégradation du bois sont entrainés à l'aide d'un débit de gaz de 1mL.min^{-1} puis piégés à froid à une température de -30°C. Les volatils captés sont ensuite déssorbés par un réchauffage brutal du piège passant en quelques secondes (8,25 sec) de -30°C à une température de 300°C maintenue ensuite sur un laps de temps d'une minute avec un débit d' 1 mL.min^{-1} vers une ligne de transfert à 300°C après division par un flux de split à 40 mL.min^{-1}. Différentes intensités de traitement thermiques ont été soumises aux échanitllons de bois. Ces intensités dépendent du couple température-durée de cuison, nous avons donc fait varier les durées de traitement de 15 à 80 minutes dans une gamme de température comprise entre 180°C et 280°C. Le transfert de chaleur réalisé par l'intermédiaire d'une résistance en fer à cheval, se fait directement au contact du bois et instanténément à la température fixée (pas de notion de montée en température). Chaque intensité de traitement a été répétée trois fois pour chacune des essences et un écart type maximal relatif de 5% a été évalué pour l'ensemble des essais. La partie d'analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse à été réalisée sur un appareil de type *Perkin Elmer Clarus 500*, pilotée par le logiciel *TurboMass v.5.4.2* doté d'une base de données *NIST MS Search 2.0 (2005)*. La séparation des différents composés à analyser se fait avec une phase stationnaire DB-5MS (longueur : 30m ; diamètre : 250mm et épaisseur du film : 0,25µm). Le GC a été programmé en température selon le schéma suivant : 60°C pendant 1 min, rampe à 10°C.min^{-1} jusqu'à 300°C (24 min), palier à 300°C pendant 5 min. Les produits volatils formés au cours de la dégradation thermique du bois sont ensuite identifiés. Chaque pic chromatographique correspond à un de ces composés. La partie MS de notre système d'analyse nous permet d'obtenir un spectre de masse pour chacun des pics. Ceux-ci sont ensuite comparés aux spectres de masse des différents composés contenus dans la la bibliothèque NIST. Via le logiciel MS Search 2.0 et les similitudes entre le spectre du pic et les spectres « références », le produit volatil

relatif au pic concerné est identifié (Figure 33). La quantification des produits de dégradation est exprimée en unité de surface absolue par mg de sciure de bois utilisé pour la TD-GC-MS.

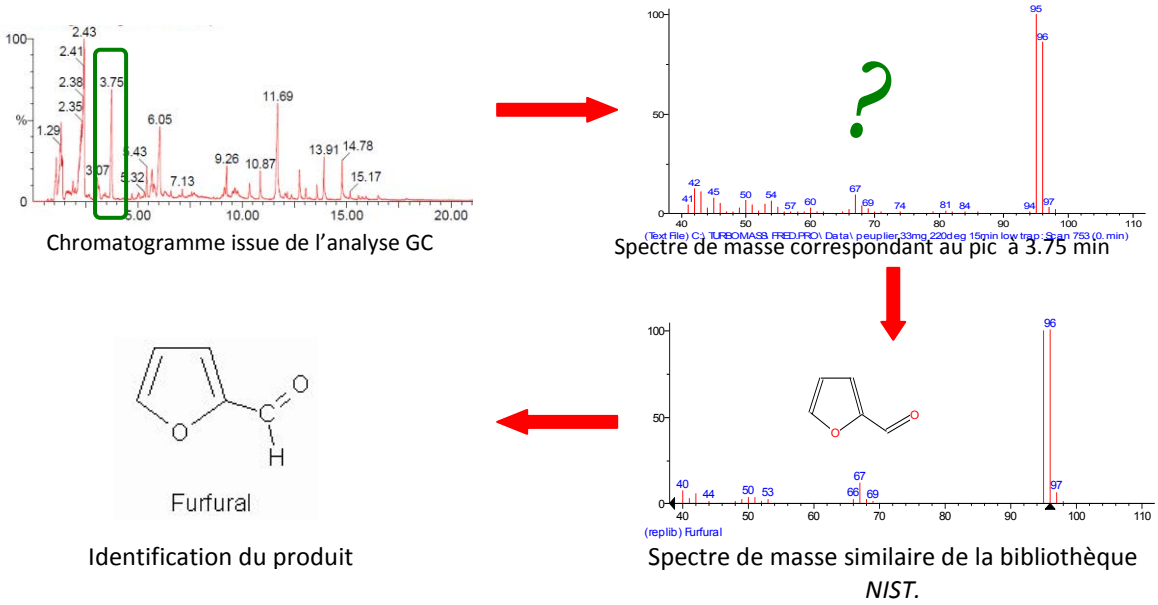


Figure 33. Principe d'identification des produits de thermodégradation du bois
(exemple: traitement thermique du hêtre à 230°C pendant 15 minutes)

V. Détermination de la DSC en fonction de l'intensité de traitement

La thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement des informations sur la stabilité thermique des matériaux à partir de très petites quantités d'échantillon. L'appareil TGA/DSC (Figure 34) permet de mesurer simultanément la masse de l'échantillon et le flux de chaleur qu'il absorbe lors de son chauffage. Les effets thermiques non liés à une variation de poids peuvent être ainsi mis en évidence (par exemple la fusion, les transitions vitreuses, les transitions solide-solide). Le signal DSC peut être également exploité quantitativement afin de déterminer les enthalpies de transition et de réaction. L'appareil TGA/DSC est un outil extrêmement polyvalent pour la caractérisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux dans des conditions contrôlées. C'est donc en utilisant le principe de cette méthode d'analyse sur le bois que nous simulons le traitement thermique, dans le four de l'appareil, pour déterminer l'énergie nécessaire à l'enclenchement de la ou des réactions de thermodégradation en fonction des conditions du traitement et de la nature de l'essence de bois.

V.1. Echantillonnage

Des essences de nature différente ont été analysée : le sapin (Abies pectinata, ρ = 450 kg/m^3), le hêtre (Fagus sylvatica, ρ = 655kg/m^3). La provenance de ces bois est identique à celle de ceux utilisés lors des essais de TD-GC-MS. Dans cette partie, la thermodégradation des fractions d'holocellulose et de lignine de Klason de ces bois ont également été étudiées. L'ensemble des échantillons a été broyé en poudre puis tamisé afin d'obtenir une granulométrie toujours comprise entre 0,2 et 0,5 mm. Ces poudres ont été séchées en étuve à 103°C jusqu'à ce que leurs masses soient stabilisées.

V.2. Protocole d'analyse

Pour simuler le traitement thermique du bois avec la TG-DSC, la poudre de bois est placée dans un premier creuset, alors qu'un second creuset est laissé vide pour servir de référence. Ces derniers sont introduits dans le four. Dans un premier temps, le four est dépressurisé trois fois de suite, afin de limiter la présence d'air (oxygène néfaste pour une réaction de pyroyse) puis de l'hélium est injecté. Le traitement thermique est ensuite réalisé en trois étapes : séchage à 103°C, stabilisation à 170°C et modification thermique à différentes températures comprisent entre (180 et 280°C). Ce processus permet de nous approcher au mieux des cycles utilisés lors de nos traitements thermiques réalisé au sein du pilote (vide/azote), bien que les conditions (montée en température, durée) ne soient pas tout à fait identiques à celle utilisées industriellement. Le processus de traitement commence à température ambiante et croît à une vitesse de 5°C.min^{-1}, jusqu'à une phase de séchage réalisée à 103 °C (pendant 5 minutes). Cette température est augmentée jusqu'au plateau final de traitement (180, 210, 230 et 280°C), toujours avec une montée en température de 5°C/min. Une fois arrivée à cette étape, la thermodégradation est fixée pour un temps donné de 15, 30, 45 ou 60 min. Ces conditions s'éloignent des conditions industrielles utilisées lors du traitement thermique mais nous permettent de réduire la durée de nos analyses tout en nous approchant des conditions de nos simulations de traitement utilisées en TD-GC-MS. Lors de la thermodégradation du bois, la perte de masse et l'énergie calorifique sont enregistrées en dynamique.

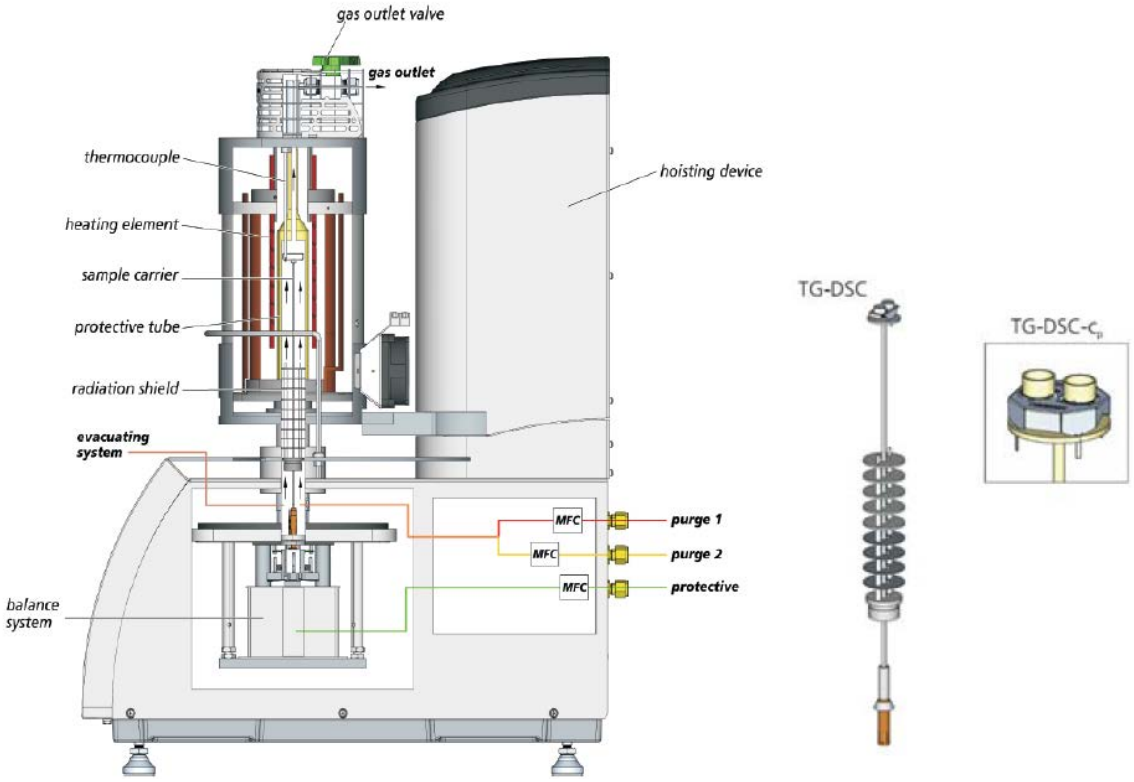


Figure 34. Shéma de principe des analyses TG-DSC

Les thermodégrammes obtenus ont l'allure suivante (Figure 35). La détermination des énergies est faite par intégration de la surface du pic exothermique se situant au début du palier de température et la perte de masse (ML) est déterminée par la relation suivante :

$$\mathbf{ML\ (\%) = (m_0 - m_1) / m_0}$$

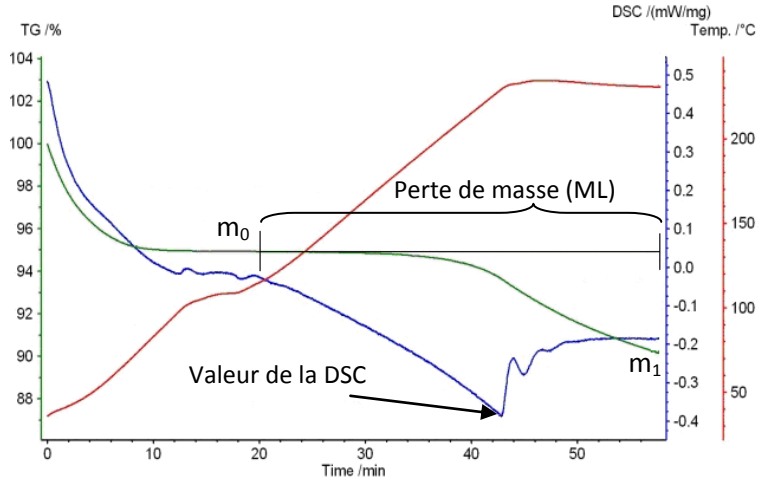


Figure 35. Principe de détermination de la perte de masse et de la DSC

Chapitre III. RESULTATS ET DISCUSSION

Comme mentionné dans l'introduction, l'objectif principal de ce travail est de compléter les connaissances sur la compréhension des réactions de dégradation intervenant lors du traitement thermique du bois par pyrolyse douce. Il est généralement admis que les réactions de thermodégradation, dues à ce procédé, augmentent la stabilité dimensionnelle et la durabilité du matériau. Différentes études menées au sein du laboratoire ont permis d'établir que le dénominateur commun qui relie l'évolution de la résistance fongique, les modifications chimiques, la baisse des propriétés mécaniques, le couple temps-température, est la perte de masse générée durant le traitement et correspondant principalement à la dégradation des hémicelluloses et la volatilisation des extractibles naturels. Elle est aujourd'hui le meilleur paramètre de prédiction concernant les propriétés finales du bois traité. Cependant il existe encore un manque de connaissances entre la description détaillée des processus chimiques mis en jeu et les propriétés macroscopiques conférées au matériau, par le traitement thermique. La première ambition de ce travail est d'approfondir les connaissances sur la description de l'effet du traitement thermique d'un point de vue moléculaire. Les caractérisations des transformations engendrées sur les macromolécules ayant fait l'objet de thèses précédentes, nous souhaitions aborder le point de vue des composés volatils, ceux-ci étant supposés être spécifiques des modifications subies par le matériau. Une première étude sur l'identification des différents composés volatils issus du traitement thermique a été réalisé par une approche de simulation innovante qui nous a permis de surcroît de progresser vers l'étude des cinétiques de thermodégradation en mettant principalement l'accent sur l'influence de la nature de l'essence du bois et de l'intensité de traitement. Dans la continuité de ces travaux, et dans le but de développer un meilleur outil industriel, nous avons étudié l'influence de paramètres autres que la température et la durée sur le l'efficacité du procédé, en particulier la nature et les conditions de l'atmophère du four. Pour ce faire, une nouvelle installation a été conçue et mise en place permettant de travailler dans des conditins proches de celles pratiquées dans l'industrie.

I. Influence de l'intensité de traitement sur la thermodegradation de différentes essences de bois

I.1. Introduction

L'évolution de la composition chimique du bois, au cours du traitement thermique joue un rôle important sur les propriétés finales du matériau. Les réactions de thermodégradation modifient l'ensemble de la structure (moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire) des constituants du bois. Cette modification va conférer à ce nouveau matériau de nouvelles propriétés telles qu'une meilleure stabilité dimensionnelle, une durabilité face aux agents de pourriture plus forte, alors que sa résistance mécanique va être altérée. La perte de masse du bois due au traitement thermique est le reflet de l'intensité de ce traitement. Cette dernière est générée par les nombreux produits volatils qui se dégagent du matériau tout au long de sa dégradation thermique. Nous avons imaginé une alternative en détournant un couplage TD-GC-MS de son utilisation première, afin de réaliser in situ le traitement thermique, par tranche de température et d'en analyser les produits formés. Par la suite, nous avons prolongé ce travail en réalisant la thermodégradation du bois dans un couplage STA-DSC-FTIR pour déterminer les énergies d'activations des réactions de thermodégradation du bois. L'analyse STA-DSC, a quant à elle permis de calculer les énergies nécéssaires utiles pour enclencher la thermodegradation du bois.

I.2. Résultats

Dans ce contexte, nous nous sommes dans un premier temps orienté vers l'étude et l'identification des différents produits volatils formés lors de la thermodégradation du bois. Cette étude, a été menée par des analyses de thermodesorption couplées à une chromatographie en phase gazeuse et à un spectre de masse. Nous avons obtenu une première approche des différents mécanismes de réactions de thermodégradation en fonction de l'intensité de traitement et de la nature de l'essence de bois. Les principaux résultats obtenus sont rapportés dans l'article intitulé « **Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation** », publié dans Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Suite à ces résultats nous avons orienté nos recherches vers l'utilisation de cette méthode d'analyse afin de caractériser un peu plus précisément les cinétiques des réactions de thermodégradation. Cette méthode, très peu utilisée permet de déterminer les énergies d'activation de formation des différents produits volatils provenant de la dégradation des hémicelluloses et de la lignine. Ces

énergies d'activation confirment l'état de dégradation des différents constituants du bois (hémicelluloses, lignine…) en fonction de l'intensité de traitement et de la nature de l'essence du bois. Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont rapportés dans l'article intitulé « **Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation**», publié dans Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Dans la continuité de nos travaux portant sur les cinétiques de thermodégradation et dans le cadre d'une « Short Term Scientific Mission », réalisée au sein du laboratoire « Norwegian Forest and Landscape Institute », nous avons mené une étude thermogravimétrique couplée à une analyse calorifique. Cette méthode permet de déterminer les énergies nécessaires pour enclencher la thermodégradation pour une intensité de traitement et une perte de masse souhaitée. Ces énergies se sont révélées être également en corrélation avec les compositions élémentaires ainsi que la colorimétrie du bois traité. Cette étude a été réalisée sur un feuillus (hêtre) et un résineux (sapin), mais également sur leurs fractions d'holocelluloses et de lignine de Klason respectives. Les principaux résultats sont rapportés dans l'article intitulé « **Utilization of TG-DSC to study thermal degradation of beech and silver fir** », présenté lors de l'annual meeting of International Research Group on Wood Protection, IRG44 (2013), en Suède.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011) 376–383

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation

Kevin Candelier, Mounir Chaouch, Stéphane Dumarçay, Anélie Pétrissans, Mathieu Pétrissans, Philippe Gérardin*

Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, EA 4370, Nancy Université, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 March 2011
Accepted 21 July 2011
Available online 29 July 2011

Keywords:
Degradation product
Hardwood
Mild pyrolysis
Softwood
Thermodegradation

ABSTRACT

Thermodesorption coupled to gas chromatography coupled to mass spectroscopy (TD-GC–MS) has been investigated to identify volatile degradation products generated during wood heat treatment by mild pyrolysis. For this purpose, wood samples of different softwood and hardwood species have been heat treated under nitrogen for different temperatures comprised between 180 and 230 °C during 15 min in the glass thermal desorption tube of the thermodesorber and the volatile wood degradation products trapped. The trapped products were then thermodesorbed and analysed by GC–MS. Chromatograms of the different samples indicated the formation of different products resulting from degradation of lignin and hemicelluloses. Hardwoods were shown to be more sensitive to thermodegradation than softwoods, for which degradation products appear at slightly higher temperature. The important formation of acetic acid is concomitant with the formation of most of degradation products and at the origin of the difference of reactivity observed between softwoods and hardwoods.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Utilization of wood as building material is subjected to increasing interest due to its intrinsic properties and its ability to fix carbon dioxide. However, in spite of numerous advantages like its cost, availability, workability, thermal performance and aesthetics, wood is susceptible to deterioration by micro-organisms under specific adverse conditions justifying the use of adequate preservation treatment. Wood heat treatment has been reported as an attractive alternative preservation method to classical methods based on utilization of biocides, which enables the treated wood to remain an environmentally friendly product. Wood heat treatment induces chemical modifications of cell wall components responsible of the improvement of wood properties. Lignin polymer network is modified [1,2], crystallinity of cellulose is modified [3,4], hemicelluloses are strongly degraded [3,5,6]. Chemical reactions involved during wood heat treatment as well as the final properties of the material depend directly on the treatment temperature and duration. Recently, it was also reported that mass loss caused by thermodegradation reactions and resulting wood elemental composition could be a reliable and accurate marker to predict decay resistance of heat-treated wood [7–11]. Indeed, previous studies have shown that heat treatment involves numerous dehydration reactions of amorphous polysaccharides [2–4,12] leading to formation of volatile by-products like furfural or hydroxymethylfurfural and to the formation of carbonaceous materials within the wood structure at the origin of the strong decrease of wood's O/C ratio [6,13]. In the same time, depolymerization of lignin network through cleavage of α or β-arylether linkage or dehydration reactions lead to the formation of numerous low molecular weight phenolic compounds [14–16]. Identification and quantification of volatile degradation products is of important to have better insight on mechanisms of wood thermodegradation to understand the different kinetics of degradation observed between softwoods and hardwoods. Such results are of great interest to improve industrial heat treatment processes and to be able to develop numerical methods to predict final properties of the material. Previous study showed that kinetic of degradation for similar curing conditions are strongly influenced by the nature of the wood species used [11]. During this study, softwoods (pine and Silver fir) have been shown to be more resistant to thermodegradation than hardwoods (beech, poplar and ash) as demonstrated by the lower weight losses recorded for boards treated using conductive heat treatment under nitrogen. Even if wood density cannot be totally excluded to explain these differences, wood species of lower densities being generally more resistant to thermodegradation than those of higher densities, wood chemical composition should also be involved to explain observed. differences. Higher susceptibility of hardwoods has been attributed to their hemicelluloses composition. Indeed, softwoods contain galactoglucomannan

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 48 40.
E-mail address: philippe.gerardin@lermab.uhp-nancy.fr (P. Gérardin).

0165-2370/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jaap.2011.07.010

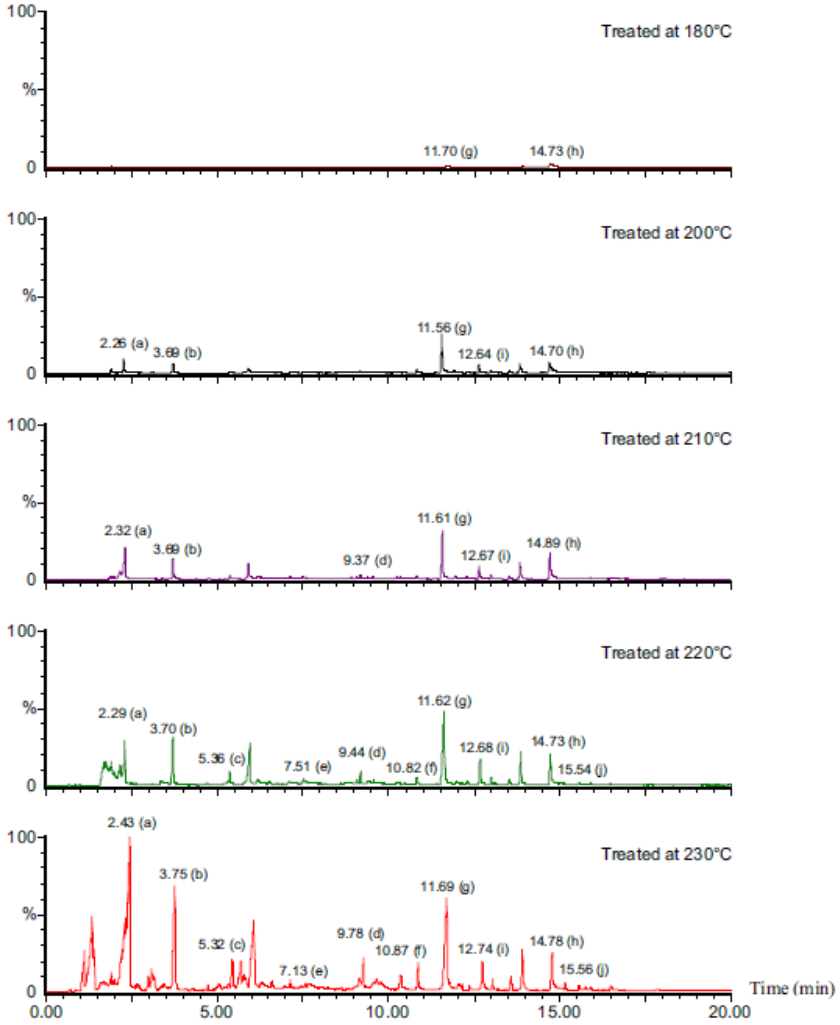


Fig. 1. Degradation products identified by TD-GC–MS from beech sawdust heat treated under helium during 15 min at different temperatures.

and arabinoglucuronoxylan, while hardwoods contain mainly glucuronoxylan and low amount of glucomannan. Moreover, xylan units of hardwood glucuronoxylan are strongly acetylated, comparatively to softwood hemicelluloses for which acetyl groups are attached to the glucomannan backbone [12,17]. Deacetylation of hemicelluloses causes liberation of acetic acid, which catalyzes depolymerization of the less ordered carbohydrates like hemicelluloses and amorphous cellulose. Similar results have been described by Prins and co-workers during torrefaction of woody biomass carried out at slightly higher temperatures ranging from 230 to 300 °C [18]. Deciduous wood types (beech and willow) were found to produce more volatiles than coniferous wood (larch) constituted especially of acetic acid and methanol. These authors attributed this difference of reactivity to the acetoxy and methoxy groups present as side chains in xylose units present in the xylan containing hemicellulose fraction.

The aim of this study is to give better insights on wood thermodegradation pathways during wood heat treatment by mild pyrolysis with special emphasis on the effects of the nature of the wood species and of the treatment temperature on the generation of volatile by-products. For this purpose, two softwoods and three hardwoods species were investigated and analysed using thermodesorption coupled to gas chromatography coupled to mass spectroscopy. Treatment was performed directly in the glass thermal desorption tube of the thermodesorber at temperatures ranging from 180 °C to 230 °C allowing easy analysis of all volatile by-products formed during thermal treatment.

2. Experimental

2.1. Material

Two different softwood (pine, *Pinus sylvestris* L. and Silver fir, *Abies pectinata* Lam) and three different hardwood species (beech, *Fagus sylvatica* L.; poplar, *Populus nigra* L.; ash, *Fraxinus excelsior* L.) were used during this study. Wood was grounded to fine sawdust and passed through different sieves to obtain a powder of granulometry comprised between 0.2 and 0.5 mm. Sawdust was

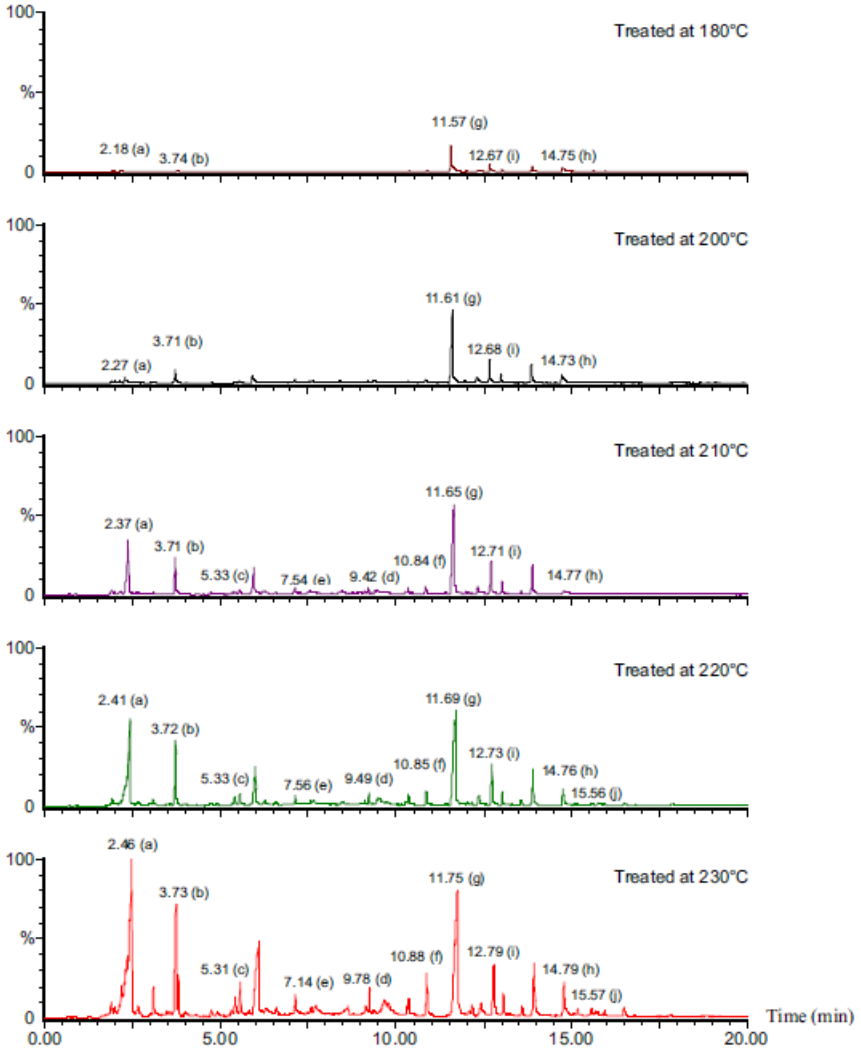


Fig. 2. Degradation products identified by TD-GC–MS from poplar sawdust heat treated under helium during 15 min at different temperatures.

conditioned at 103 °C for 24 h and stored in closed bottle before analysis.

2.2. Thermodesorption-GC–MS

Thermodesorption, coupled to GC/MS, permits analysis of volatile and semi volatile organics directly from small sample sizes without the need for solvent extraction or other steps of sample preparation reducing the risks to loss products. Thermodesorption phase is divided in two steps: a first step concerning heat treatment under inert atmosphere during which volatile and semi volatile products resulting from wood polymer degradation are formed and trapped on Tenax, and a second step during which these products are desorbed at 300 °C and transferred to the column for GC–MS analysis. The typical procedure used during our experiment is described thereafter. Approximatively 30 mg of sawdust of the different wood species were placed in the glass thermal desorption tube (O.D. ¼ in. × *L* 3½ in., Supelco) and centred between two pieces of glass wool. Thermal treatment was performed in a Turbomatrix 300 Thermal Desorber system (Perkin Elmer, USA) allowing thermal treatments in the range of 50–400 °C during different times. The conditions were: pre-purge for 1 min at room temperature using helium carrier gas at 1 mL min^{-1}, heating at the required temperature for 15 min using carrier gas at 20 mL min^{-1} and splitless trapping at −30 °C. The trap was then desorbed at 300 °C for 1 min at 1 mL min^{-1} through a transfer line at 300 °C with a split flow of 40 mL min^{-1}. Quantification of degradation products was expressed in peak absolute surface unit per mg of sawdust used for TD-GC–MS analysis. Maximum relative standard deviation calculated from 3 replicates for given curing conditions was estimated to ±5%.

3. Results and discussion

To check the effect of the nature of the wood species and obtain better insights in the mechanisms of thermodegradation, TD-GC–MS analyses have been performed on the different wood species. For this purpose, a few mg of sawdust placed in the thermodesorption tube of the thermodesorber were heated under nitrogen during 15 min at different temperatures ranging from

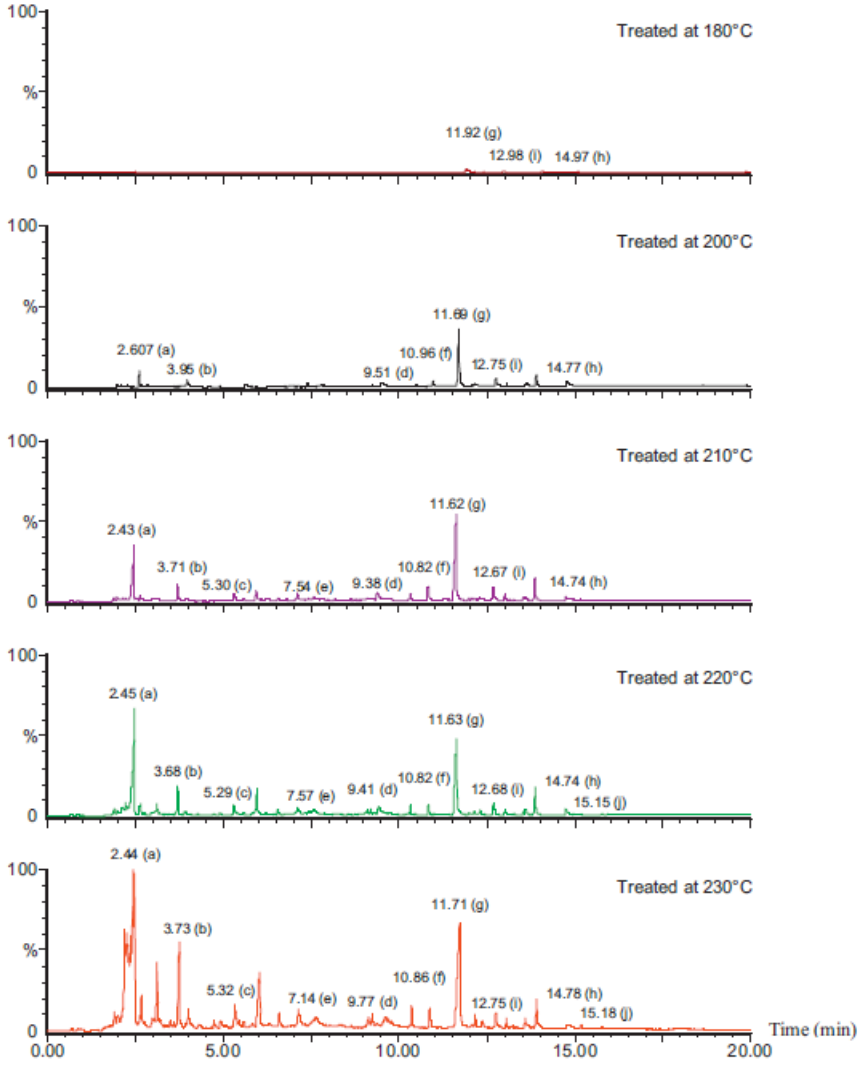


Fig. 3. Degradation products identified by TD-GC–MS from ash sawdust heat treated under helium during 15 min at different temperatures.

180 °C to 230 °C. Degradation products formed during heating were trapped on adsorbent before thermodesorption at 300 °C and GC–MS analysis. The chromatograms of the degradation products formed at the different temperatures for the different wood species are presented in Figs. 1–5

As observed during our previous studies, behaviour of hardwood and softwood species is quite different. Except small amounts of acetic acid at 2.45 min, vanillin at 11.5 min, acetovanillone at 12.7 min and an unidentified product at 13.85 min, no degradation products were detected for both softwood species up to 210 °C. Heating at higher temperatures resulted in a progressive apparition of higher quantities of acetic acid, furfural at 3.7 min, methylfurfural at 5.3 min and hydroxymethylfurfural at 9.4 min resulting from hemicelluloses degradation. Formation of these products is concomitant to acetic acid apparition corroborating its role in hemicelluloses degradation mechanisms [19]. Formation of acetic acid appears at lower temperature in the case of hardwoods resulting in a more rapid degradation of hemicelluloses comparatively to softwoods. At the same time, different lignin degradation products like guaiacol at 7.1 min, syringol at 10.8 min, eugenol at 12.0 min, methoxyeugenol at 15.1 min or *p*-vinylguaiacol at 10.35 min appear. Syringaldehyde was also detected in all hardwood degradation products in addition to vanillin resulting from guaiacyl and syringyl units respectively. Formation of these products may be explained on the basis of numerous degradation reactions involving different reactional mechanisms. Fig. 6 describes some possible reactional pathways based on a simple lignin model. It is probable that lignin degradation mechanisms involve both heterolytic and homolytic or free radical mechanisms. These latter ones are supported by the strong increase of free radical species observed by ESR after wood thermal treatment [20]. Most of these radical species have been attributed to phenoxyl radicals formed either on wood macromolecules or on extractives. Stability of phenoxyl and benzylic radicals formed may explain in great part these homolytic cleavage reactions. Degradation of amorphous polysaccharides occurred simultaneously to the formation of acetic acid, which has been reported to catalyze dehydration reactions to anhydrosugars [19]. Depolymerization of hemicelluloses leads to the formation of pentoses like xylose and arabinose and hexoses like mannose, glucose and galactose at

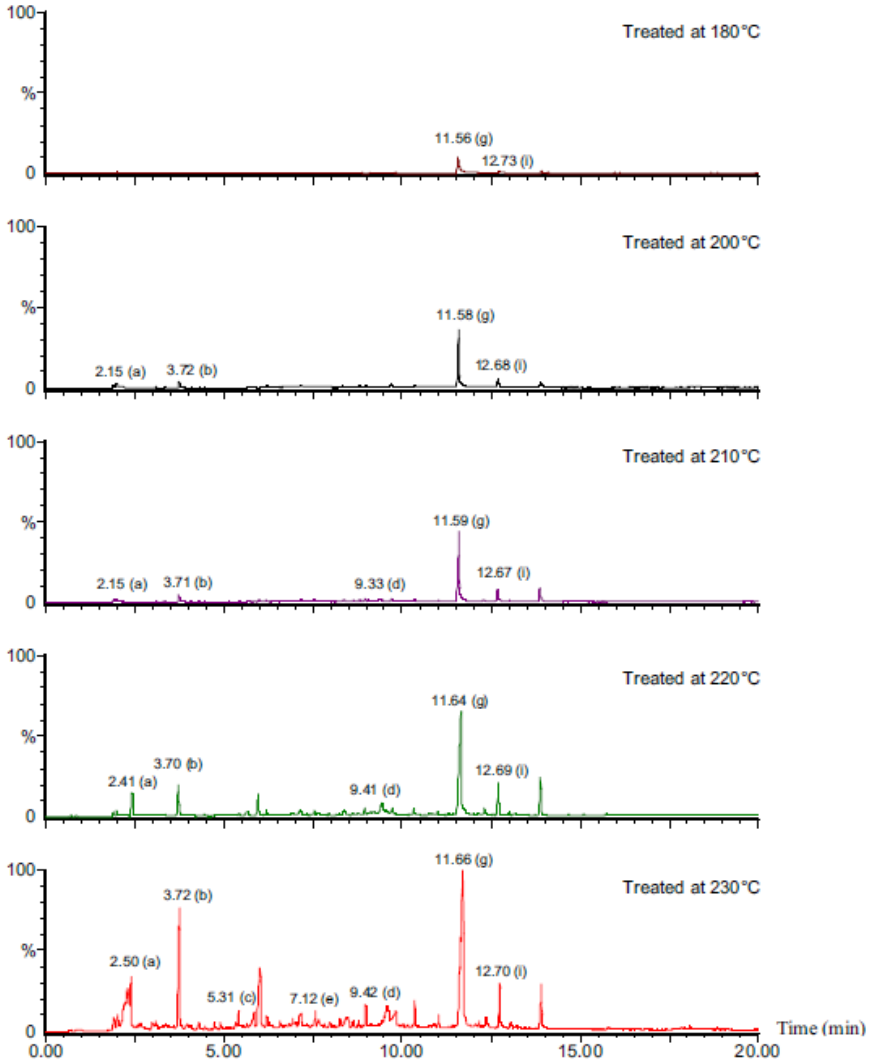


Fig. 4. Degradation products identified by TD-GC–MS from pine sawdust heat treated under helium during 15 min at different temperatures.

the origin of the formation of furfural and hydroxymethylfurfural through dehydration reaction respectively. These observations are consistent with those of Simkovic et al., who used TG/MS to study thermal decomposition of xylan and observed high amounts of acetic acid and water as the main liquid torrefaction products [21]. Formation of methylfurfural is probably due to homolytic breakdone of the C–O bond resulting in the formation of a stable radical in α position of the furan ring. In addition to the different degradation products mentioned above, numerous low molecular weight ketones, aldehydes, lactones and acids similar to those formed during wood toasting [22] are formed in more or less important quantities during thermal treatment of the different wood species.

To be able to quantify more precisely the difference of susceptibility to thermodegradation of the wood species studied, peaks of the main degradation were integrated. Each peak has been integrated from the total ion current and expressed in surface unit per mg of sawdust used for TD-GC–MS analysis. To facilitate comparisons, each peak has then been normalized on the basis of the peak of acetic acid formed during beech heat treatment at 230 °C, which present the highest intensity and for which an arbitrary value of 100 has been attributed. Tables 1 and 2 show the relative intensities of the main degradation products formed as a function of treatment temperature.

It is obvious from Table 1 that production of acetic acid is much more important in the case of hardwoods than in the case of softwoods. At 230 °C, up to ten times more acetic acid is produced in the case of beech comparatively to pine and Silver fir, while its production is six to seven times more important in the case of poplar and ash, respectively.

Formation of furfural is more important in the case of hardwoods comparatively to softwoods traducing the higher susceptibility to degradation of pentoses present in hardwoods hemicelluloses [23]. Formation of hydroxymethylfurfural and methylfurfural is less important compared to furfural and occur in a more or less similar way independently of the nature of the wood species.

For all wood species, vanillin is the most abundant phenolic degradation product formed during heat treatment. This product

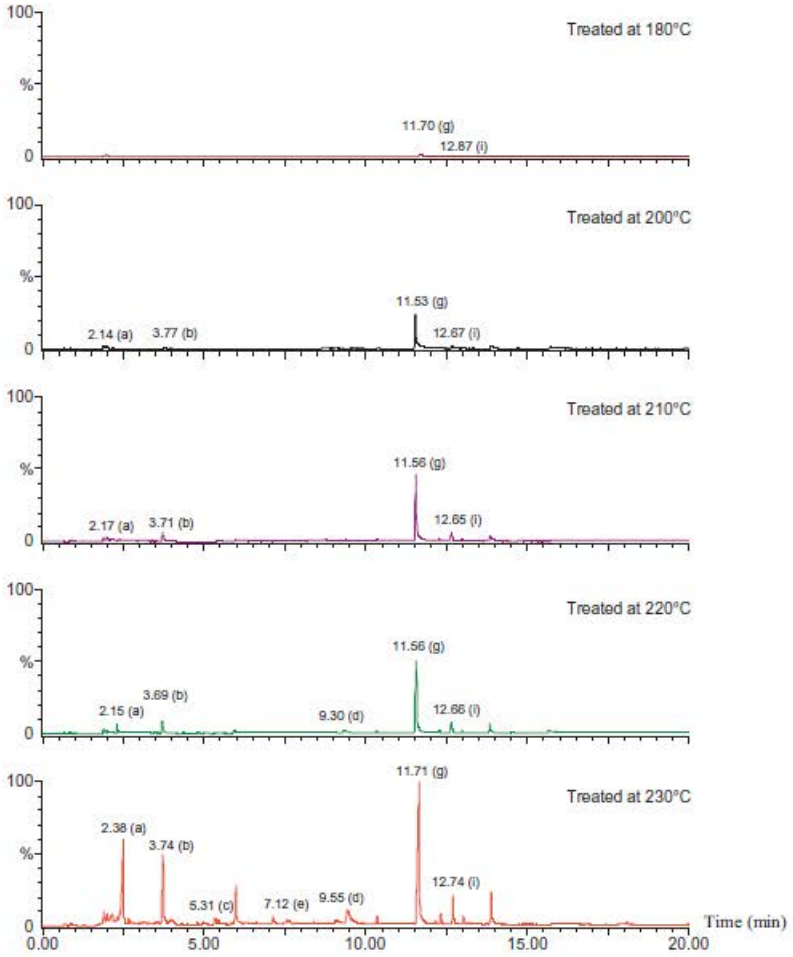


Fig. 5. Degradation products identified by TD-GC–MS from Silver fir sawdust heat treated under helium during 15 min at different temperatures.

Table 1
Evolution of the relative intensities[a] of the main hemicelluloses degradation products.

Product	Retention time (min)[b]	Wood species	Treatment temperature (°C)				
			180	200	210	220	230
Acetic acid	2.50	Pine	0.0	0.1	0.1	0.2	9.7
	2.38	Silver fir	0.0	0.0	0.7	3.6	12.8
	2.43	Beech	0.0	3.0	11.9	38.7	100.0
	2.46	Poplar	0.0	2.7	9.6	29.1	61.8
	2.44	Ash	0.0	2.1	6.5	20.5	68.5
Furfural	3.72	Pine	0.0	0.0	1.2	2.0	4.7
	3.74	Silver fir	0.0	0.7	1.0	4.0	10.9
	3.75	Beech	0.0	1.9	5.0	8.1	26.2
	3.73	Poplar	0.0	2.4	5.7	11.2	17.9
	3.73	Ash	0.0	1.1	0.1	3.7	8.3
Methylfurfural	5.31	Pine	0.0	0.0	0.1	0.3	0.4
	5.31	Silver fir	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
	5.32	Beech	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
	5.31	Poplar	0.0	0.1	0.3	0.5	0.4
	5.32	Ash	0.0	0.0	1.1	1.5	2.7
Hydroxymethylfurfural	9.42	Pine	0.0	0.0	0.4	1.1	2.6
	9.55	Silver fir	0.0	0.0	0.5	3.4	4.7
	9.78	Beech	0.0	0.0	0.9	1.2	4.1
	9.78	Poplar	0.0	0.5	1.4	3.6	8.6
	9.77	Ash	0.0	0.1	0.2	2.3	3.9

[a] Maximum relative standard deviation = 5%.
[b] Retention time at 230 °C.

Table 2
Evolution of the relative intensities[a] of the main lignin degradation products.

Product	Retention time (min)[b]	Wood species	Treatment temperature (°C)				
			180	200	210	220	230
Acetic acid	2.50	Pine	0.0	0.1	0.1	0.2	9.7
	2.38	Silver fir	0.0	0.0	0.7	3.6	12.8
	2.43	Beech	0.0	3.0	11.9	38.7	100.0
	2.46	Poplar	0.0	2.7	9.6	29.1	61.8
	2.44	Ash	0.0	2.1	6.5	20.5	68.5
Guaiacol	7.12	Pine	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7
	7.12	Silver fir	0.0	0.4	0.0	0.0	0.8
	7.13	Beech	0.0	0.2	0.4	0.4	1.0
	7.14	Poplar	0.0	0.4	0.8	1.4	2.4
	7.14	Ash	0.0	0.1	1.1	2.0	2.9
Syringol	–	Pine	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	–	Silver fir	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	10.87	Beech	0.0	0.4	1.8	1.1	3.7
	10.88	Poplar	0.0	0.6	1.0	2.1	5.5
	10.86	Ash	0.0	0.2	1.6	1.2	2.5
Vanillin	11.66	Pine	0.0	6.7	9.5	12.9	15.4
	11.71	Silver fir	0.0	8.1	9.5	21.1	26.9
	11.69	Beech	0.0	7.5	14.7	17.6	23.6
	11.75	Poplar	0.1	15.7	20.8	26.5	36.6
	11.71	Ash	0.0	0.6	13.6	14.6	20.6
Syringaldehyde	–	Pine	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	–	Silver fir	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	14.78	Beech	0.0	3.9	–	6.1	6.2
	14.79	Poplar	0.0	2.8	1.4	3.7	6.1
	14.78	Ash	0.0	0.0	1.5	1.6	1.3
Acetovanillin	12.70	Pine	0.0	1.3	2.1	3.1	4.0
	12.74	Silver fir	0.0	2.5	3.4	8.1	7.4
	12.74	Beech	0.0	3.5	8.2	8.9	10.7
	12.79	Poplar	0.0	7.3	9.1	12.8	16.8
	12.75	Ash	0.0	0.0	4.3	5.1	2.0
Acetosyringon	–	Pine	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	–	Silver fir	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	15.56	Beech	0.0	0.1	18.0	0.4	1.3
	15.57	Poplar	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0
	–	Ash	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[a] Maximum relative standard deviation = 5%.
[b] Retention time at 230 °C.

is generally present in small quantities in all the wood samples even at 180 °C. Syringaldehyde is formed during thermal treatment of hardwoods species for temperatures higher or equal to 210 °C. Acetovanillin is the second more abundant phenolic degradation product. Its formation starts at 200 °C and increases progressively with the increase of treatment temperature. Similarly to syringaldehyde, formation of acetosyringon is less obvious. Guaiacol and syringol are formed at higher temperatures and their concentrations remain relatively low compared to previous lignin degradation products.

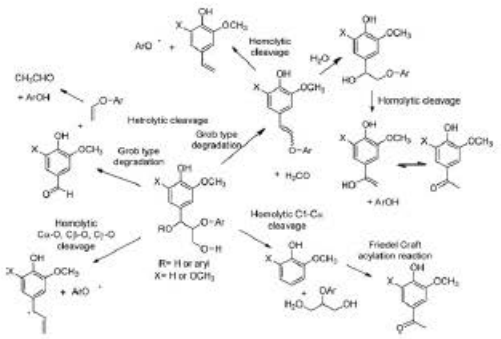


Fig. 6. Some possible pathways involved in lignin degradation under mild pyrolysis.

4. Conclusion

TD-GC–MS appears as an attractive tool to study volatile products formed during wood thermodegradation. Softwoods investigated during this study (pine, Silver fir) are less sensitive to thermodegradation than hardwoods (beech, ash, poplar). High amounts of acetic acid generated during thermodegradation of strongly acetylated glucuronoxylan of hardwoods is associated to the formation of numerous degradation product resulting from lignin as well as hemicelluloses acid catalyzed degradations. Taking into account the intrinsic differences between softwoods and hardwoods based on their different chemical compositions, the main degradation products identified are relatively similar except as concerns degradation products resulting from guaiacyl and syringyl units. The main difference concerns the kinetic of thermodegradation, which is directly influenced by treatment temperature and quantity of acetic acid liberated during thermal treatment. The degree of acetyl group present initially in wood could be therefore an important parameter to determine curing conditions to obtain a given level of thermodegradation. Results obtained clearly indicated that thermal degradation of lignin and hemicelluloses begin in a range of temperatures comprised between 210 and 230 °C, degradation of hardwoods beginning at slightly lower temperatures comparatively to softwoods. Further studies are currently under investigation using reference compounds to identify more precisely the origins of the different thermodegradation products. Knowledge of the thermodegradation pathways during wood heat treatment could enable more accurate determination of the curing

conditions (time and temperature) according to the nature of the wood species allowing thus to improve heat treatment processes and consequently properties of the heat treated products.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007–2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibre Cluster) and Frédéric Pontasse for his help during TD-GC–MS analysis.

References

[1] A. Zaman, R. Alen, R. Kotilainen, Heat behavior of *Pinus sylvestris* and *Betula pendula* at 200–230 °C, Wood Fiber Sci. 32 (2) (1984) 138–143.
[2] B. Tjeerdsma, H. Militz, Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat treated wood, Holz Roh Werkst. 63 (2005) 102–111.
[3] H. Sivonen, S.L. Maunu, F. Sundholm, S. Jämsä, P. Viitaniemi, Magnetic resonance studies of thermally modified wood, Holzforschung 56 (2002) 648–654.
[4] S. Yildiz, D. Gezer, U. Yildiz, Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat, Build. Environ. 41 (2006) 1762–1766.
[5] M. Nuopponen, T. Vuorinen, S. Jamsa, P. Viitaniemi, Thermal modifications in softwood studied by FTIR and UV resonance Raman spectroscopy, J. Wood Chem. Technol. 24 (1) (2004) 13–26.
[6] G. Nguila Inari, S. Mounguengui, P. Dumarçay, M. Pétrissans, P. Gérardin, Evidence of char formation during heat treatment by pyrolysis, Polym. Degrad. Stabil. 92 (2007) 997–1002.
[7] M. Hakkou, M. Pétrissans, P. Gérardin, A. Zoulalian, Investigation of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood, Polym. Degrad. Stabil. 91 (2006) 393–397.
[8] C. Welzbacher, C. Brischke, A. Rapp, Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber, Wood Mater. Sci. Eng. 2 (2) (2007) 66–76.
[9] G. Nguila Inari, M. Pétrissans, A. Pétrissans, P. Gérardin, Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity, Polym. Degrad. Stabil. 94 (2009) 365–368.
[10] Ž. Šušteršic, A. Mohareb, M. Chaouch, M. Pétrissans, M. Petrič, P. Gérardin, Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010) 94–97.
[11] M. Chaouch, M. Pétrissans, A. Pétrissans, P. Gérardin, Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010) 2255–2259.
[12] D. Fengel, G. Wegener, in: Walter de Gruyter (Ed.), Wood Chemistry Ultrastructure Reactions, 1989.
[13] G. Nguila Inari, M. Pétrissans, J.L. Lambert, J.J. Erhardt, P. Gérardin, XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment, Surf. Interface Anal. 38 (2006) 1336–1342.
[14] S. Poncsak, D. Kocaefe, F. Simard, A. Pichette, Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack pine, J. Wood Chem. Technol. 29 (3) (2009) 251–264.
[15] N. Brosse, R. El Hage, M. Chaouch, M. Pétrissans, S. Dumarçay, P. Gérardin, Investigations of chemical modifications of Beech Wood Lignin during heat treatment, Polym. Degrad. Stabil. 95 (9) (2010) 1721–1726.
[16] A. Mohareb, P. Sirmah, L. Desharnays, S. Dumarçay, M. Pétrissans, P. Gérardin, Effect of extractives on conferred and natural durability of *Cupressus lusitanica* heartwood, Ann. Forest Sci. 67 (2010) 504.
[17] E. Sjöström, Wood polysaccharides, in: Wood Chemistry. Fundamentals and Applications, Academic Press, 1981, Chapter 3, pp. 49–67.
[18] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products, J. Anal. Appl. Pyrol. 77 (2006) 35–40.
[19] H. Wikberg, S.L. Maunu, Characterisation of thermally modified hard and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR, Carbohyd. Polym. 58 (4) (2004) 461–466.
[20] A. Ahajji, P.N. Diouf, F. Aloui, I. Elbakali, D. Perrin, A. Merlin, B. George, Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives, Wood Sci. Technol. 43 (2009) 69–83.
[21] I. Simkovic, G. Varhegyi, M.J. Antal, Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of the thermal decomposition of (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan, J. Appl. Polym. Sci. 36 (1988) 721–728.
[22] B. Fernandez de Simon, I. Muino, E. Cadahia, Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips, J. Agric. Food Chem. 58 (17) (2010) 9587–9596.
[23] C. Xu, A. Pranovich, J. Hemming, B. Holmbom, S. Albrecht, H.A. Schols, S. Willför, Hydrolytic stability of water-soluble spruce O-acetyl galactoglucomannans, Holzforschung 63 (1) (2009) 61–68.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 101 (2013) 96–102

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Thermodesorption coupled to GC–MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation

Kévin Candelier[a], Stéphane Dumarçay[a], Anélie Pétrissans[a], Mathieu Pétrissans[a], Pascal Kamdem[b], Philippe Gérardin[a,*]

[a] Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, EA 4370, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[b] School of Packaging, Michigan State University, 448 Wilson Road, East Lansing 48824, MI, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 April 2012
Accepted 6 February 2013
Available online 14 February 2013

Keywords:
Activation energy
Arrhenius equation
Degradation product
Hardwood
Kinetic
Mild pyrolysis
Softwood

ABSTRACT

Identification of volatile degradation products generated and released during wood mild pyrolysis is important to better understand thermodegradation mechanisms. Previous studies have shown that thermodesorption coupled to GC–MS is an attractive tool to characterize and quantify products formed during wood thermal treatment indicating higher susceptibility of hardwoods to thermodegradation compare to softwoods. The aim of this study is to elucidate wood thermodegradation pathways with special emphasis on the kinetics reactions. To achieve this objective, one hardwood species (beech) and one softwood species (Silver fir) were subjected to thermal treatment directly in the thermal desorption glass tube of thermodesorber connected to GC–MS using helium as carrier and at temperatures of 210 and 230 °C for different times ranging from 10 to 80 min. The volatiles compounds formed were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectroscopy. From GC–MS data collected in this study, the kinetic curves of the formation of some of the products as a function of thermal treatment duration were established. Assuming that acetic acid and furfural were formed from hemicelluloses and vanillin from lignin, Arrhenius equation was used to estimate the mean activation energy formation of these two degradation by-products allowing obtaining indirect information on the thermal stability of both polymer.
© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Wood heat treatment by mild pyrolysis is used to improve wood properties such as its decay durability and dimensional stability [1,2]. These new properties are the result of chemical and physical modifications of wood cell wall polymers during thermal treatments [3–5]. Therefore, the knowledge of the mechanisms schemes of the wood thermo-degradation is of great interest to unravel important parameters that will fit in a kinetic model, usable and applicable to the industrial/commercial wood heat treatment process, and help in drafting recommendations concerning the operating temperature, residence time to improve and control the properties of thermally treated wood.

Previous studies have shown that thermodesorption coupled to GC–MS is a robust and reliable method for identification and quantification of volatile degradation products formed during wood mild pyrolysis [6]. This method can therefore be used to yield valuable information on mechanisms of wood thermodegradation and to understand the differences in kinetics between thermally treated softwood and hardwood species [7,8]. The higher susceptibility of hardwoods to thermodegradation compared to softwoods has been attributed to their higher content in acetyl groups from acetylated glucoroxylan leading to the formation of considerable amount of acetic acid involved in hemicelluloses and lignin degradation. Even if softwoods and hardwoods present different chemical compositions, similar degradation products have been identified during mild pyrolysis excepted for degradation products resulting from syringyl units. The main difference in the thermo-degradation kinetics was related to the thermal treatment temperature levels and the amount of acetic acid released during thermal treatment. Thermal degradation of softwoods occurred in the temperature range of 210–230 °C. Slightly lower temperatures are necessary for hardwood species. The majority of kinetic methods used in the area of thermal analysis to determine the rate of degradation of wood consider two variables, the temperature and the extent of conversion. The extent of conversion is determined as a fraction of the total mass loss in the thermodegradation process involving numerous reactions. Thermal analysis methods are therefore not species specific and cannot be directly linked to specific reactions of molecules. Consequently, experimental parameters are generally "global parameters" corresponding to the contribution of numerous intrinsic kinetic parameters of the different individual reactions. Contrary to these methods, the use of thermodesorption coupled to GC–MS allowed the identification and quantification of

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 48 40.
E-mail address: philippe.gerardin@lermab.uhp-nancy.fr (P. Gérardin).

0165-2370/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.006

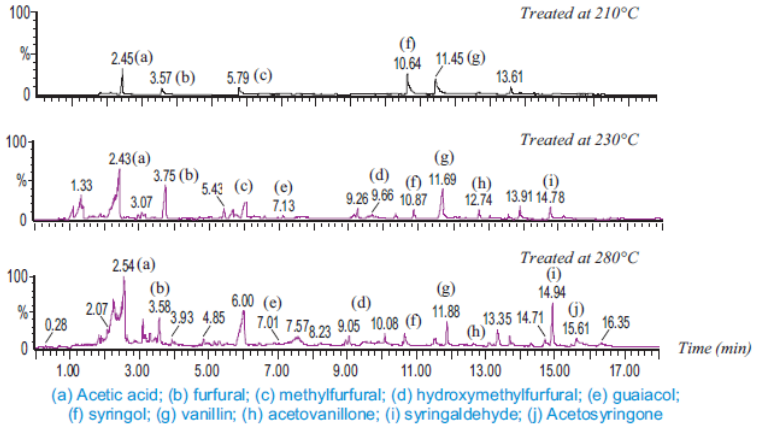


Fig. 1. Chromatograms of degradation products identified by TD-GC–MS from beech sawdust treated at 210, 230 and 280 °C during 15 min under helium.

volatile degradation products formed during wood thermodegardation allowing to obtain indirect information on the stability of the polymers from which these products are formed.

The aim of this work is to use thermodesorption coupled to GC–MS to study the kinetics of formation of acetic acid, furfural and vanillin chosen as representative molecules of hemicelluloses and lignin degradation. Identification by comparison with the mass spectra of reference compounds and integration of the peak are used to generate concentration–time curves of each product. Assuming the fact that global kinetic parameters are functions of the intrinsic kinetic parameters of the different individual reactions leading to the formation of each of these products, these informations are used to estimate the constant rate and the energy of activation allowing obtaining indirect informations on the thermal stability of hemicelluloses and lignin.

2. Experimental methods

2.1. Material

One hardwood species (beech, *Fagus sylvatica L.*) and one softwood species (Silver fir, *Abies pectinata*) were selected for this study. Defect free air dried wood chips of each species were grounded to fine sawdust. Only fractions of sawdust that passed 0.5 mm and retained by 0.2 mm sieves were retained for further testing. The accepted fractions were dried at 103 °C for 24 h to remove all the water and then stored in closed bottle before analysis.

2.2. Thermodesorption-GC–MS

Approximatively 30–40 mg of dried sawdust was placed in a glass thermal desorption tube with ¼ in. outer diameter and 3.5 in. long from Supelco, Inc. and end capped with glass wool. Thermal treatment was performed in a Turbomatrix 300 Thermal Desorber system from Perkin Elmer, USA. The conditions included a prepurge for 1 min at room temperature using helium carrier gas at 1 mL min^{-1} followed by heating at 210, 230 and 280 °C for different durations in the glass thermal desorption tube of the thermodesorber using carrier gas at 20 mL min^{-1} and splitless trapping at −30 °C. The trap was desorbed at 300 °C at 1 mL min^{-1} through a transfer line at 300 °C with a split flow of 40 mL min^{-1}. The volatile wood degradation products were analyzed by GC–MS after thermodesorption. GC–MS analysis was performed on a Clarus 500 GC gas chromatograph (Perkin-Elmer) equipped with a 5%

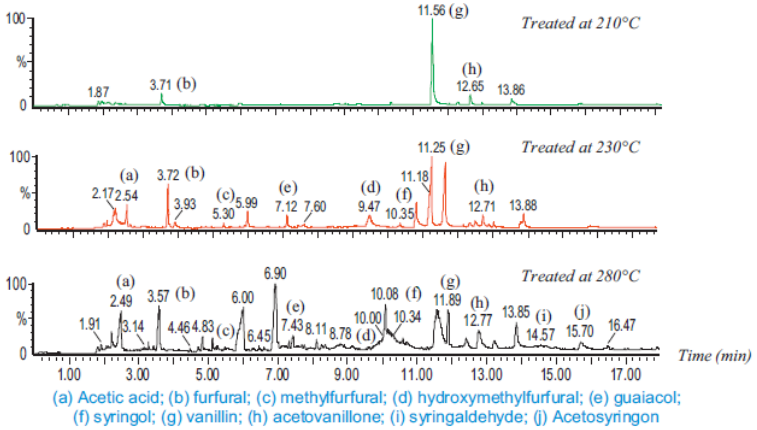


Fig. 2. Chromatograms of degradation products identified by TD-GC–MS from Silver Fir sawdust treated at 210, 230 and 280 °C during 15 min under helium.

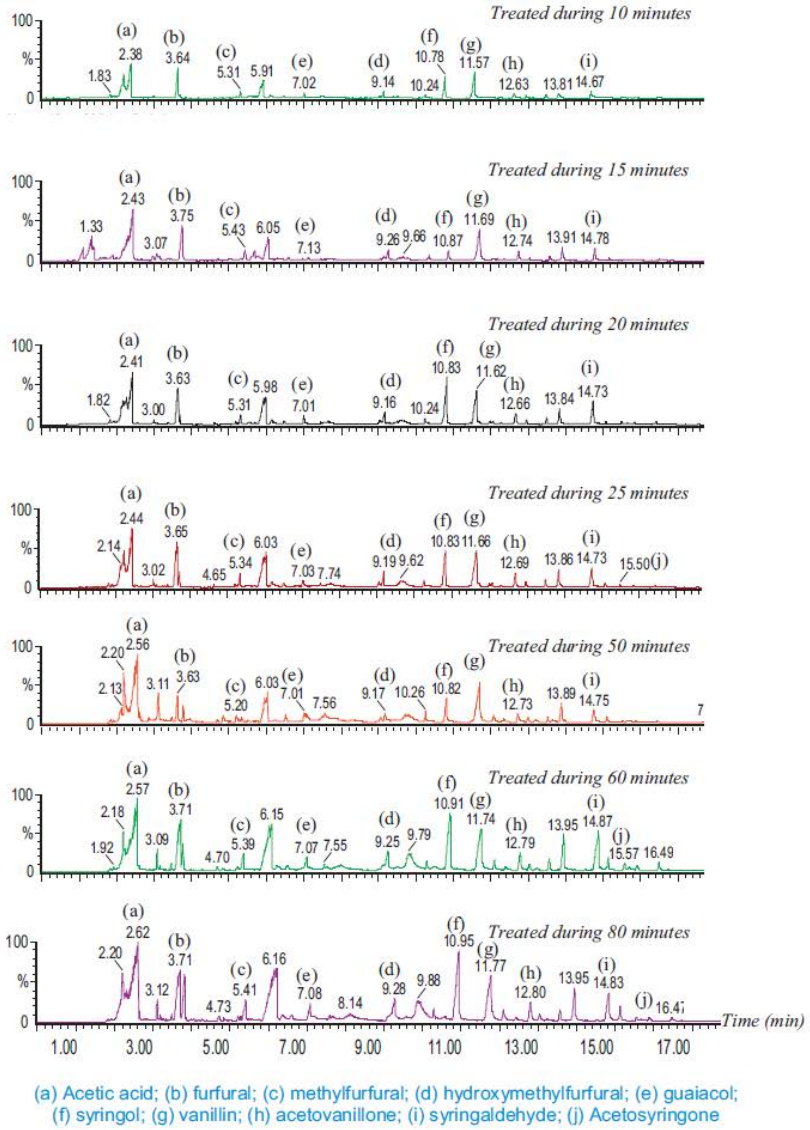


Fig. 3. Chromatograms of degradation products identified by TD-GC–MS from beech sawdust treated at 230 °C under helium for different durations.

diphenyl/95% dimethyl polysiloxane fused-silica capillary column (J&W Scientific DB-5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and controlled by Turbomass (v5.4.2) software. Ionization was achieved under the electron impact method (70 eV ionization energy). The components were identified on the basis of comparison of their mass spectrum with the NIST Library 2005 through the NIST MS Search 2.0. Identification was considered as relevant for the match and reverse match coefficient values above 900.

Quantification of degradation products was expressed in peak absolute area unit per mg of sawdust used for TD-GC–MS analysis. Maximum relative standard deviation calculated from 3 replicates for given curing conditions was estimated to ±5%. Absolute area per mg of sawdust of a given product "A" was then used to determinate the relative concentration of product "A" and plot the relative concentration of "A" versus time allowing determination of the kinetic parameters such as the rate constant and the energy of activation.

Due to the complex nature of the chemical composition of wood and to the complexity of wood thermo-degradation pathways, global kinetic models were investigated to describe the formation of acetic acid, furfural and vanillin resulting from wood degradation.

Indeed, wood pyrolysis involves a complex set of sequential and parallel unimolecular and bimolecular reactions that are often impossible to characterize at any significant level of detail. Consequently, kinetic model used to describe such types of reactions are generally global kinetic approach [9–15]. Such approach assumes that the true reaction system is too complex to be characterized in any fundamental way, so that the reaction is described in terms of pseudo species, which are themselves complex materials or

Table 1
Evolution of the relative concentrations of acetic acid, furfural and vanillin formed during thermal treatment at different temperatures for different durations.

Wood species	Product	Temperature (°C)	Treatment duration (min)							
			0	10	15	20	25	50	60	80
Silver fir	Acetic acid	210	0	0.3	0.2	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
	Vanillin	210	0	0.6	0.9	0.8	0.9	1.3	1.4	1.4
	Furfural	210	0	0.03	0.04	0.05	0.1	0.16	0.2	0.24
	Acetic acid	230	0	1.7	1.6	2.8	4.2	4.6	5.0	6.5
	Vanillin	230	0	3.0	2.6	3.2	4.2	5.3	5.9	6.0
	Furfural	230	0	0.65	0.92	1.26	1.36	1.67	1.72	2.11
	Acetic acid	280	0	14.1	16.0	16.1	17.1	18.4	18.5	18.6
	Vanillin	280	0	24.6	29.2	30.5	28.1	38.6	39.5	40.4
	Furfural	280	0	7.3	7.8	8.6	8.7	9.2	9.7	10.0
Beech	Acetic acid	210	0	0.9	1.0	1.1	1.6	2.1	2.4	3.7
	Vanillin	210	0	1.3	1.4	1.6	2.0	3.2	3.2	3.2
	Furfural	210	0	0.21	0.31	0.36	0.48	1.06	1.05	1.06
	Acetic acid	230	0	8.7	9.7	12.9	13.7	17.2	24.6	30.0
	Vanillin	230	0	2.97	4	5	5.4	6.82	7.99	8.19
	Furfural	230	0	2.3	3.0	3.4	4.3	5.8	5.9	6.4
	Acetic acid	280	0	73.5	76.5	76.6	86.8	84.1	88.7	100.0
	Vanillin	280	0	7.9	8.2	10.1	11.7	13.1	12.9	13.2
	Furfural	280	0	3.6	4.5	6.1	6.5	6.6	6.7	6.9

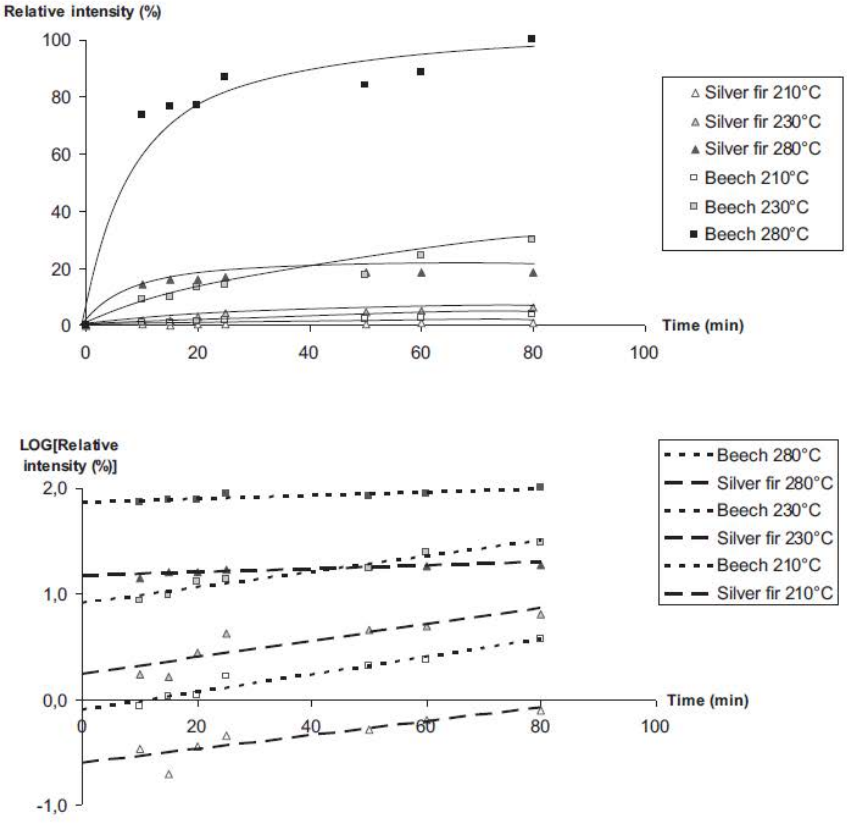


Fig. 4. Formation and determination of rate constants of acetic acid formation at 210, 230 and 280 °C from beech and Silver fir.

mixtures. Absolute concentration is not important, as all species are characterized in terms of the fraction of their initial or final value. Even if a variety of global kinetic models existed, including first-order, *n*th-order, nucleation and sequential models as well as models having Gaussian, Weibull, and discrete activation-energy distributions [16], we have chosen to use the most simplified approach using a first order Arrhenius equation describing the formation of the different volatile products formed from wood thermodegradation.

3. Results and discussion

Figs. 1–3 present as an example the chromatograms obtained at 210, 230 and 280 °C for both wood species and at 230 °C for all

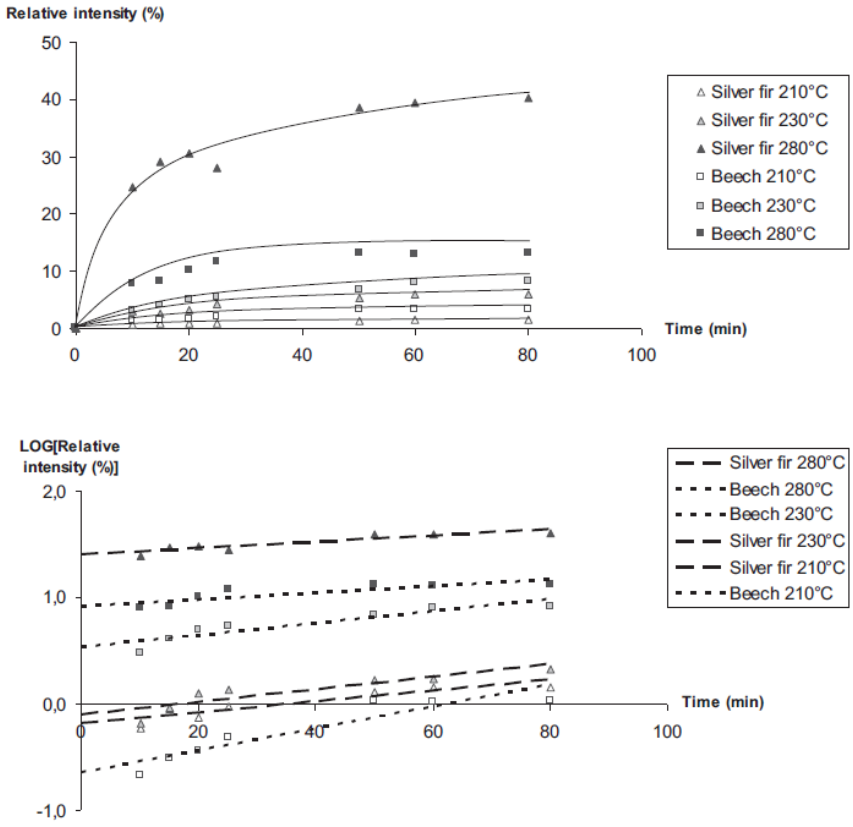


Fig. 5. Formation and determination of rate constants of vanillin formation at 210, 230 and 280 °C from beech and Silver fir.

treatment durations for beech. It is obvious from these data, that degradation of wood components is slower at low temperature and increases as the temperature increases confirming previous investigations [6]. For a given temperature, the quantity of each degradation product increases progressively as the treatment duration increases. The main degradation products identified were acetic acid, furfural, methylfurfural, hydroxymethylfurfural resulting from hemicelluloses thermal degradation, guaiacol, syringol, vanillin, acetovanillone, syringaldehyde and acetosyringone resulting from lignin degradation.

The rate of the modification of the concentration of one or more components in function of time known as the kinetics of a reaction is a concept well established and used to characterize the rate of a chemical reaction. This concept will be used in this work to characterize the modification/transformation of a measurable compound or series of compounds produced/generated during the thermal treatment of wood. Acetic acid, furfural and vanillin will be used as representative thermo-degradation products of hemicelluloses and lignin, respectively. Assuming to simplify the model a first order reaction describing global kinetic approach during which both products are produced, the production of acid acetic, furfural or vanillin in terms of quantity in function of treatment duration and temperature can be determined according to the formula:

$$v = k[A] \quad (1)$$

where k is the rate constant of the reaction and $[A]$ the concentration of compound A.

The rate constant of the reaction k is a constant for a first order reaction and can be obtained by plotting the variation of the concentration of A in function of time. Logarithmic transformation of the concentration is often used to facilitate the calculation of k.

Table 2
Determination of kinetic parameter of acetic acid, furfural and vanillin formation.

		Rate constant (min^{-1})			Activation energy ($kJ\,mol^{-1}$)		
		k_1 T_1 = 210 °C	k_2 T_2 = 230 °C	k_3 T_3 = 280 °C	$E_{aT_1-T_2}$	$E_{aT_2-T_3}$	$E_{aT_1-T_3}$
Silver Fir	Acetic acid	0.0278	0.1313	0.2652	156.9	32.5	71.6
	Vanillin	0.0494	0.1765	0.2865	128.7	22.4	55.8
	Furfural	0.0031	0.0223	0.0795	199.4	58.8	103.0
Beech	Acetic acid	0.241	1.1285	1.7998	156.0	21.6	63.8
	Vanillin	0.2197	0.2988	0.3741	31.1	10.4	16.9
	Furfural	0.0148	0.0637	0.0975	147.5	19.7	59.8

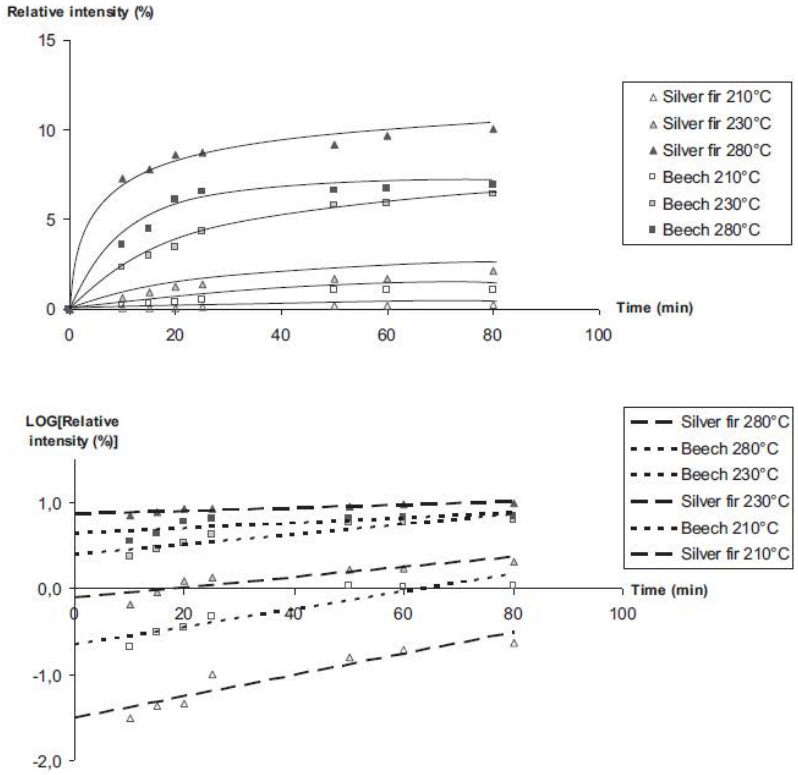


Fig. 6. Formation and determination of rate constants of furfural formation at 210, 230 and 280 °C from beech and Silver fir.

According to Arrhenius equation, the rate constant is given by the following formula:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{2}$$

where A is the pre-exponential factor, E_a the activation energy, R the gas constant and T the temperature in Kelvin.

The determination of the activation energy as defined in Eq. (2) can be achieved if the rate constants k_1 and k_2 are known at minimum two different temperatures T_1 and T_2.

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1} \text{ and } K_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2} \tag{3}$$

It is then possible to use Eqs. (3)–(6) to estimate the energy of activation of a compound.

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-E_a/RT_1} \times e^{-E_a/RT_2} = e^{E_a/RT_2 - E_a/RT_1} \tag{4}$$

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} = \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E_a}{R} \times \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \tag{5}$$

$$E_a = R \times \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln\frac{k_1}{k_2} \tag{6}$$

Table 1 reports the relative concentrations of acetic acid, furfural and vanillin as a function of treatment duration based on the integration of the peaks areas. For comparison purpose, peaks have been normalized on the basis of the peak of acetic acid formed during beech heat treatment at 280 °C after 80 min, which present the higher intensity and for which an arbitrary value of 100 was attributed.

Assuming global kinetic parameters and first order reactions for the formation of acetic acid and vanillin, it is possible to determine from the slopes of the relative intensity–time curves measured at two different temperatures their activation energies allowing an indirect evaluation of the thermal stability/degradation of hemicelluloses and lignin. Figs. 4–6 represent the relative intensity–time curve of acetic acid, furfural and vanillin formation at 210, 230 and 280 °C for both wood species used in this study.

The quantities of degradation products are considerable higher for higher temperature treatment. It was also noticeable that the amount of acetic acid generate by softwood was always lower compare to hardwoods. Generation of acetic acid is strongly dependent of the nature of wood species, beech leading to higher amounts of acid compared to silver fir. This may be related to the nature of hemicelluloses present initially in hardwood and softwood species [17,18].

Determination of rate constants and calculation of activation energies for acetic acid, furfural and vanillin formation are reported in Table 2. According to ICTAC Kinetics Committee recommendations, three different temperatures were investigated to determine the Arrhenius temperature dependence and the accuracy of the kinetic parameters thus obtained [19].

Results obtained clearly indicated that thermal degradation is faster for beech than for Silver fir confirming previous investigations indicating the higher susceptibility of hardwoods to thermo-degradation comparatively to softwoods [7,8]. Activation energies calculated for a given compound using two given experimental temperatures are always lower in the case of beech comparatively to Silver fir. However, the results indicated a strong disparity of the value of calculated activation energies according to the range of temperature used indicating clearly a non Arrhenius dependence. Indeed, activation energies calculated with the two lower temperatures are always higher than those calculated with the two higher temperatures, while activation

energiescalculated with the lower and higher temperatures gave intermediate results. These results clearly highlighted the complexity of reaction involved in wood thermo-degradation and the importance of catalytic effect of degradation products like acetic acid. Indeed, if we consider different compounds or mechanisms leading to a similar product, it should expected that reactions involving lower activation energies take place at lower temperatures comparatively to reactions involving higher transition states, which should take place at higher temperature. The fact that average mean activation energy decreases with the treatment intensity is due to external parameters like different organic acids released during treatment catalyzing depolymerization of wood's polymers. In all cases, lignin seems more susceptible to degradation as demonstrated by the lower activation energies calculated for vanillin formation comparatively to acetic acid or furfural formation. It has been proposed in the literature that thermal treatment is a series of complex reactions of decomposition of wood main constituents in the proportion to their content [12] with lignin decomposing into char and volatiles, cellulose into tar, char and volatiles [20]. According to Di Blasi [21,22], the activation energies of the degradation/devolatilization process vary roughly between 60 and 170 kJ mol^{-1} while, when higher temperatures are examined lower values comprised between 56 and 89 kJ mol^{-1}) were obtained due to the presence of strong heat/mass transfer interferences. Results obtained in our study indicated quite similar behaviour showing a decrease of the E_a values as the temperature increases. This can be the result of the highly different reaction mechanisms and kinetic constants involved in the multi-step degradation kinetics of wood under isothermal conditions leading to different global degradation mechanism according to the range of temperatures studied. Even if wood degradation results from complex decomposition pathways, it appears that utilization of kinetic curves obtained using thermodesorption coupled to GC–MS afford valuable data to estimate mean activation energies of a given degradation product resulting from a global kinetic approach allowing to obtain indirect information on the stability of the different wood macromolecules according to the species. Even if it remains difficult to calculate true activation energies, this method may find valuable applications for comparison purposes to estimate stability of different wood species.

4. Conclusion

Utilization of TD-GC–MS under isothermal conditions for different treatment times allows determination of kinetic of wood thermodegradation products formation. According to Arrhenius equation and using peak intensity–time plots recorded at different temperatures for a given degradation products, it was possible to determine their mean activation energy formation assuming global kinetic parameters.

Applied to acetic acid, furfural and vanillin, it was possible to show that activation energies measured in the case of beech are lower for all products comparatively to those measured in the case of Silver fir. Activation energy of vanillin is in all cases lower indicating the higher susceptibility of lignin to thermodegradation compared to hemicelluloses on the basis of the different degradation products considered. The strong disparity of the values of activation energies estimated according to different range of temperatures indicated clearly a non Arrhenius dependence. The systematic decrease of all value of activation energy as the temperature increases indicated important catalytic effect of released degradation products catalyzing further degradation reactions. Even if it seems difficult to determine exact values of activation energy, TD-GC–MS permits comparison of the relative stability of the different wood polymers according to their degradation products and appear therefore as an attractive complementary method to classical thermogravimetric methods to study wood thermodegradation allowing determination of kinetic parameters in relation with volatiles products formation.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support of the CPER 2007–2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibre Cluster). Lermab is supported by the French National Research Agency through the Laboratory of Excellence ARBRE (ANR-12- LABXARBRE-01)

References

[1] R.M. Rowell, R.E. Ibach, J. McSweeny, T. Nilsson, Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood, Wood Material Science and Engineering 4 (2009) 14–22.
[2] S. Poncsak, D. Kocaefe, R. Younsi, Improvement of the heat treatment of Jack pine (*Pinus banksiana*) using thermowood technology, European Journal of Wood Production 69 (2011) 281–286.
[3] B. Tjeerdsma, H. Militz, Chemical changes in hydroheat wood: FTIR analysis of combined hydroheat and dry heat-treated wood, Holz als Roh und Werkstoff 63 (2005) 102–111.
[4] S. Yildiz, D. Gezer, U. Yildiz, Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat, Building and Environment 41 (2006) 1762–1766.
[5] G. Nguila Inari, S. Mounguengui, S. Dumarçay, M. Pétrissans, P. Gérardin, Evidence of char formation during wood heat treatment intensity, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 997–1002.
[6] K. Candelier, M. Chaouch, S. Dumarçay, A. Pétrissans, M. Pétrissans, P. Gérardin, Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011) 376–383.
[7] M. Chaouch, M. Pétrissans, A. Pétrissans, P. Gérardin, Utilization of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species, Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 2255–2259.
[8] V. Reppelin, A. Govin, M. Rolland, R. Guyonnet, Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln, Biomass and Energy 34 (2010) 602–609.
[9] G. Várhegyi, M.J. Antal, E. Jakab, P. Szab, Kinetic modeling of biomass pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 42 (1997) 73–87.
[10] C. Di Blasi, M. Lanzetta, Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40–41 (1997) 287–330.
[11] R. Younsi, D. Kocaefe, S. Poncsak, Y. Kocaefe, Computational modelling of heat and mass transfer during the high-temperature heat treatment of wood, Applied Thermal Engineering 27 (2007) 1424–1431.
[12] P. Rousset, I. Turner, A. Donnot, P. Perré, The choice of a low temperature pyrolysis model at the microscopic level for use in a macroscopic formulation, Annals of Forest Science 63 (2006) 213–229.
[13] D. Kocaefe, R. Younsi, S. Sandor Poncsak, Y. Kocaefe, Comparison of different models for the high-temperature heat-treatment of wood, International Journal of Thermal Sciences 46 (2007) 707–716.
[14] A. Pétrissans, M. Chaouch, P. Gérardin, M. Pétrissans, R. Younsi, Kinetics modeling of wood torrefaction: weight loss kinetics, in: Proceedings of 1st International Conference on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Applications, 2011, pp. 116–121.
[15] A. Pétrissans, R. Younsi, M. Chaouch, P. Gérardin, M. Pétrissans, Experimental and numerical analysis of wood thermodegradation – mass loss kinetics, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2012), doi:10.1007/s10973-011-1805-1.
[16] A.K. Burnham, R.L. Braun, Global kinetic analysis of complex materials, Energy and Fuels 13 (1) (1999) 1–22.
[17] E. Sjöström, Fundamentals and Applications, in: Wood chemistry, Wood polysaccharides, Academic Press, 1981, Chapter 3, pp. 49–67.
[18] D. Fengel, G. Wegener, Wood Chemistry Ultrastructure Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1989, Chapter 12 (Influence of Temperature), pp. 319–344.
[19] S. Vyazovkina, A.K. Burnhamb, J.M. Criadoc, L.A. Pérez-Maquedac, C. Popescud, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochimica Acta 520 (10) (2011) 1–9.
[20] N. Prakash, T. Karunanithi, Kinetic modeling in biomass pyrolysis – a review, Journal of Applied Science and Research 4 (12) (2008) 1627–1636.
[21] C. Di Blasi, C. Branca, Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis, Industrial and Engineering Chemistry Research 40 (2001) 5547–5556.
[22] C. Branca, C. Di Blasi, Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67 (2003) 207–219.

Proceedings IRG Annual Meeting (ISSN 2000-8953)
© 2013 The International Research Group on Wood Protection

IRG/WP 13-40628

THE INTERNATIONAL RESEARCH GROUP ON WOOD PROTECTION

Section 4 **Processes and Properties**

Utilization of TG-DSC to study thermal degradation of beech and silver fir

Kévin Candelier[1], Andreas Treu[2], Janka Dibdiakova[2], Erik Larnøy[2], Anélie Petrissans[1], Stéphane Dumarçay[1], Mathieu Pétrissans[1], Philippe Gérardin[1].

[1] Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, EA 4370, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

[2] Norwegian Forest and Landscape Institute, Section Wood Technology, Ås, Norway

Paper prepared for the 44th Annual Meeting
Stockholm, Sweden
16 - 20 June 2013

Disclaimer
The opinions expressed in this document are those of the author(s) and are not necessarily the opinions or policy of the IRG Organization.

IRG SECRETARIAT
Box 5609
SE-114 86 Stockholm
Sweden
www.irg-wp.org

Utilization of TG-DSC to study thermal degradation of beech and silver fir

Kévin Candelier[1], Andreas Treu[2], Janka Dibdiakova[2], Erik Larnøy[2], Anélie Petrissans[1], Stéphane Dumarçay[1], Mathieu Pétrissans[1], Philippe Gérardin[1].

[1] Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, EA 4370, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

[2] Norwegian Forest and Landscape Institute, Section Wood Technology, Ås, Norway

ABSTRACT

Thermal treatment of wood is, besides other wood modification system, used to improve the decay resistance and dimensional stability. However, the chemical changes that are caused by treatment process are still difficult to quantify, characterize and control. Previous studies have shown that thermodesorption coupled to GC-MS is an attractive tool to characterize and quantify products formed during wood thermal degradation and determine energies of activation of these volatile products during thermal treatment. Simultaneous Thermal Analysis (STA) is a laboratory method which has been investigated in recent years. In STA, the recording of DSC curves allows to detect the endothermic peaks and determine the caloric value during thermal degradation. The aim of this study is to give better insights on wood thermal degradation during wood heat treatment with special emphasis on the kinetics of thermal degradation. For this purpose, one hardwood species (beech), one softwood species (Silver fir) and their respective holocellulose and Klason lignin fraction have been subjected to thermal treatment directly, in a TG STA under helium atmosphere at different temperatures from 180 to 280°C and for different times ranging from 15 to 60 minutes. The results showed that mass losses generated from thermal degradation and calorific values as a function of thermal treatment intensity were depending on time and temperature. A higher DSC value during thermal treatment could be shown for softwood compared with hardwood, in the same conditions. DSC values were corresponding to the necessary energy to begin the wood thermal degradation and it also correlated to elemental composition and colour changes after heat treatment.

Keywords: calorific value, hardwoods, kinetic, mass loss, softwoods, thermal degradation intensity

1. INTRODUCTION

Wood heat treatment has been reported as an attractive alternative protection method to classical methods based on the utilization of biocides and nom-environmental friendly products. Heat treated wood, as an alternative to conventional wood protection by means of biocides, undergoes chemical modification of cell wall components responsible for of the improvement of wood properties (Rowell *et al*., 2009). Several previous studies show that not only the lignin network is modified (Tjeersma and Militz, 2005) but also the crystallinity of cellulose (Yildiz *et al*., 2006). The degradation of hemicelluloses is another important factor (Nguila *et al*., 2007). More recently, several studies have reported that wood mass loss generated by the thermal degradation is a good indicator for treatment intensity. Moreover, the intensity depends directly on time and temperature of the thermal treatment (Chaouch *et al*., 2010; Nguila *et al*., 2009). It was also reported in the literature that different wood species do not react in the same way towards thermal degradation. In fact, hardwood species are more susceptible to thermal degradation than softwood species (Chaouch *et al*., 2010; Repellin *et al*., 2010; Candelier *et al*., 2011). The main difference concerns the kinetic of thermal degradation, which is directly influenced by treatment temperature and quantity of acetic acid liberated during thermal treatment. Thermal degradation of softwoods occurs in a range of temperatures comprised between 210 and 230°C, while degradation of hardwoods starts at slightly lower temperatures. Such results are of great interest to improve industrial heat treatment processes and to be able to develop numerical methods to predict final properties of the new material.

Simultaneous Thermal Analysis (STA) could be one of these laboratory methods. It records and simultaneous analyses the mass loss and the calorific value during thermal treatment. This method is an approved technique to obtain reliable heat reaction values (Ohlemiller *et al*., 1985; J. Rath *et al*., 2003).

The aim of this study is to give better insights in wood thermal degradation during wood heat treatment with special emphasis on the kinetics of thermal degradation. The thermal properties of wood, the treatment temperature and the time of this treatment on the mass loss, DSC value and wood chemical composition changes by (FT-IR) has been investigated in this study. One hardwood (beech) and one softwood (silver fir) species were investigated and analysed using STA. Thermal treatment was performed directly in the STA machine at temperatures ranging from 180 to 280°C.

Different durations allowed easy analyses of mass loss, DSC and chemical changes during thermal treatment. In addition, isolated lignin and holocelluloses fractions of these wood species were heat treated in the same conditions. After thermal treatment in the STA, each treated and untreated samples were analysed for elemental analysis and colorimetric tests was performed.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Wood samples

Two different wood species, one hardwood (silver fir, *Abies pectinata* Lam.) and one softwood (beech, *Fagus sylvatica* L.) were used in this study. Boards of both wood species (110 x 650 x 25 mm (TxLxR)) were ground and passed through different sieves to obtain particles ranging between 0.2 and 0.5 mm.

2.2. Isolation of holocellulose and Klason lignin fractions

Extractives content

Wood sawdust from beech and silver fir was successively washed in a Soxhlet extractor with a toluene/ethanol (2:1, v/v) mixture (6 hours), followed by ethanol (6 hours) and dried at 103°C for 48 hours.

Holocellulose

500 mg of extracted sawdust were placed in a 100 mL flask containing 30 mL of distilled water and heated at 75°C. Acetic acid (0.1 mL) and 15 % aqueous sodium chlorite (2 mL) were then added each hour for 7 hours. The mixture was filtered on a Büchner funnel and the residue washed with water, Soxhlet extracted for 2 hours with ethanol and dried at 103°C to a constant mass.

Klason lignin

500 mg of sawdust were mixed with 72 % H_2SO_4 (10 mL) for 4 hours at room temperature. The mixture was then diluted with 240 mL of distilled water, heated under reflux for 4 hours and filtered. The residue of Klason lignin obtained was washed with hot water and dried at 103°C to a constant weight.

2.3. STA analysis

The experimental were set up on a Netzsch STA 449 F1 Jupiter and the enthalpy determination of this apparatus is 3%.

Beech and silver fir sawdust, holocelluloses fraction and Klason lignin fraction have been tested at different temperature levels: 180, 210, 230 and 280°C, under helium atmosphere.

Average 12 mg of powder of these samples were put into crucibles and the crucibles were put on the DSC-c_p, *the* highest accuracy sample holder in the furnace. The furnace was evacuated for air three times to reduce the air absorption by the powder sample after helium is used as purged and protective gas.

The experiment was performed from ambient temperature up to the drying temperature of 103°C at the constant heating rate of 5 °C/min. The temperature stayed at 103°C for 5 minutes and then rose to the treatment temperature (180, 210, 230 and 280°C) at the constant heating rate of 5°C/min. For all experiments, the treatment duration was 15 minutes. The test was repeated 3 times on every sample. Concerning the influence of thermal degradation time, only wood sawdust was performed at two temperatures (210 and 230°C) during different times: 15, 30, 45 and 60 minutes. The same temperature programs were used for these tests.

The gas products were purged by 20 ml/min helium, which exited the top of the STA. The furnace was cooled to ambient temperature for the next run. During the heating process of each run, the mass change and calorimetric effects were recorded. Thus, the thermogravimetric (TG) curve, the differential thermogravimetric (DTG) curve and the differential scanning calorimetry (DSC) curve was obtained. It should be noted that a preliminary calibration of the TG and DSC was performed under the same condition using the same empty crucible with lid to eliminate errors introduced by the system. All TG and DSC results reported in this study are corrected by the baseline obtained from runs with empty crucibles.

2.4. Determination of DSC values and mass loses (ML)

DSC value

The Netzsch STA 449 F1 Jupiter allows to record DSC and DTG curves in dynamic mode to detect the endothermic and/or exothermic peaks during thermal degradation. For each performed samples, the caloric value was determinate at the most important exothermic peak from the DSC curve, which is situated at the final temperature of treatment. This DSC value corresponds to the energy required to

begin its thermal degradation.

Mass loss

The DTG curve was used to determine the mass loss. Mass loss was calculated from the end of drying step at 103°C (m_0) to the end of treatment (m_1). Mass loss (ML %) is determined by following relation:

$$ML\ (\%) = (m_0 - m_1) / m_0 \qquad [1]$$

Figure 1 shows these different parameters.

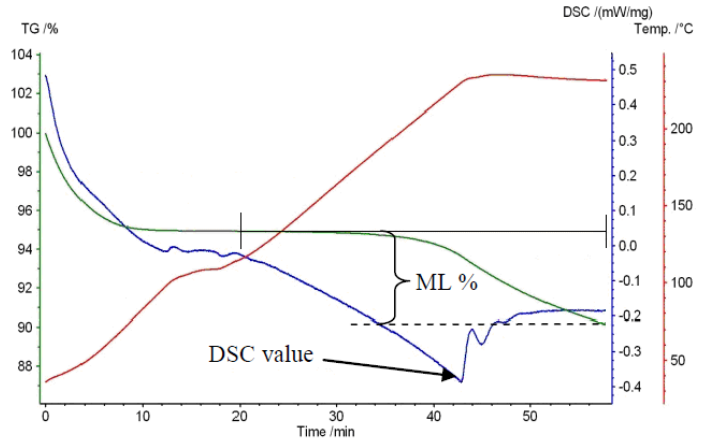


Figure 1. Determination of DSC value and Mass loss

2.5. Colorimetric analyses

Each treated and untreated wood sample underwent a colorimetric test performed by a DR LANCE Spectro-Pen. Mean values of chromatic coordinates were calculated from five measurements per sample. The measuring area was 0.8 cm^2. Colour variations induced by thermal treatment or by irradiation are expressed as the overall colour difference ΔE* given in the CIE L*a*b* system by:

$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2} \qquad [2]$$

2.6. Elemental composition

Each treated and untreated wood samples were dried at 103°C for 24 h and stored in closed container before analysis. Elemental analyses were performed on a Thermo finnigam Flash EA1112 micro-analyzer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. DSC values and mass losses (ML)

In order to study the effect of the thermal properties of wood and obtain better knowledge of the mechanisms of wood thermal degradation, STA-FT-IR analyses have been performed on two different wood species and their respective holocellulose and Klason lignin fractions. For this purpose, about 12 mg of sawdust placed into crucible in the STA machine were heated under helium atmosphere during 15 minutes at different temperatures, ranging from 180 to 280°C. During the heating, DSC and DTG curves were recorded allowing to determine calorific values and the mass loss. The results are presented in figure 2 and 3.

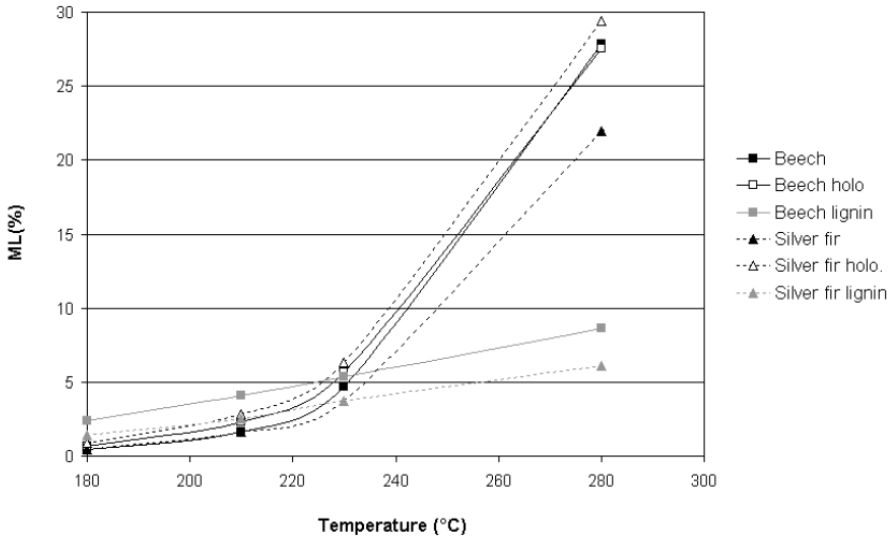


Figure 2. Mass loss (ML) of wood after thermal treatment of 15 minutes performed in STA correlated to the temperature

It is obvious from these data, that degradation of wood components is slower at 210°C compared to the same treatments performed at 230°C confirming previous investigations (Candelier *et al*., 2013). Moreover the higher susceptibility of hardwood to thermal degradation is confirmed by these results (Chaouch *et al.,* 2010; Repellin *et al*., 2010). In fact the mass loss of treated beech was always more pronounced than the mass loss of treated silver fir for the same thermal treatment intensity. Hardwood holocellulose seems slightly more reactive to thermal degradation than those present in softwoods. However, an important difference is observed between these two species showing a higher mass loss for beech comparatively to silver fir indicating the higher susceptibility of hardwood lignin to thermal degradation.

Previous study concerning the determination of activation energies of wood thermodegradation reaction confirms these results (Candelier *et al.*, 2012).

Starting from these preliminary results, it seems possible to follow the DSCxML ratio in function of the temperature of treatment. The DSCxML value represents the value injection regardless of the exothermicity due to the wood material. This ratio represents the maximal and necessary energy to obtain the desired mass loss. These results are presented in figure 3. It seems that this ratio is correlated to the temperature. In addition, it can be observed a change of thermal degradation reaction after 220°C. After this level of temperature the lignin of both wood species is more stable to thermal degradation than respective holocellulose. Candelier *et al.* (2013) shown also that lignin is more sensitive than hemicellulose to thermal degradation performed at temperatures lower than 230°C. In fact, they affirmed that below this level of temperature, vanillin (hemicellulose component) required a lower energy of activation for its formation than acetic acid (lignin component). Similar results were obtained with these DSC values determinations.

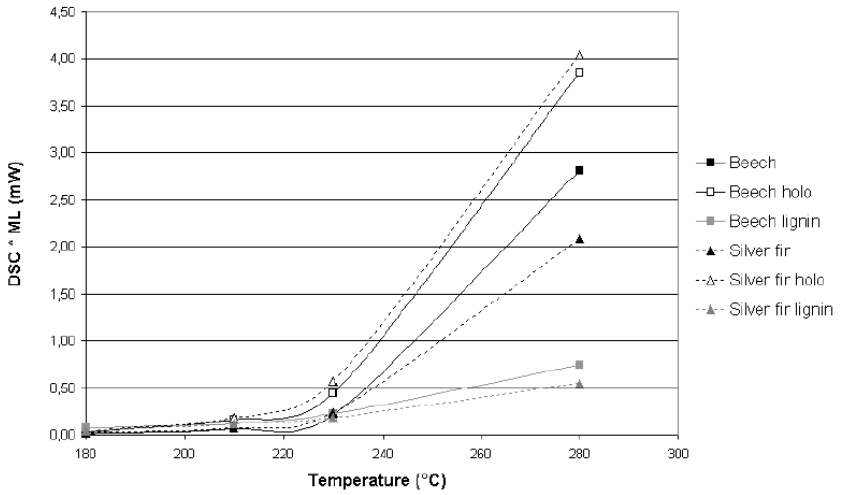


Figure 3. DSC*ML ratio after thermal treatment of 15 minutes performed in STA correlated to the temperature

STA analyses confirm also the influence of the duration and temperature on the wood thermal degradation kinetics already established by previous studies (Nguila *et al.*, 2009).

Changes of mass loss as a function of treatment time for different temperatures is graphical presented in Figure 4. The results show that mass loss is directly related to treatment severity, which depends on the treatment duration and the temperature

(Younsi *et al.*, 2007) An interesting point to note is that the same mass loss can be obtained at shorter treatment duration with higher temperature or by using longer treatment time with lower temperature. Figure 4 shows, for exemple, that a thermal treatment on beech at 210° C during 45 minutes give a same mass loss (ML=2.5%) than a thermal treatment at 230°C during 6 minutes. Similar results were showed by previous studies (Šuštersic *et al.*, 2010).

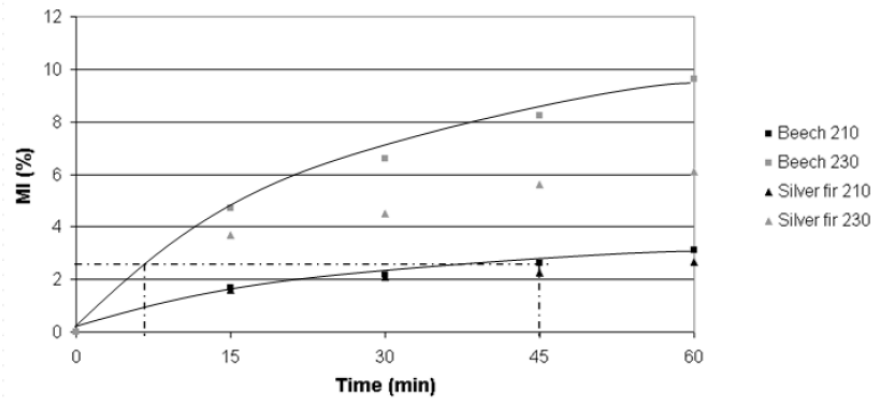


Figure 4. Mass loss of beech and silver fir wood after thermal treatment at 210 and 230°C performed in STA correlated to different treatment times

Figures 5 show that DSCxML ratio is directly correlated to the thermal degradation time.

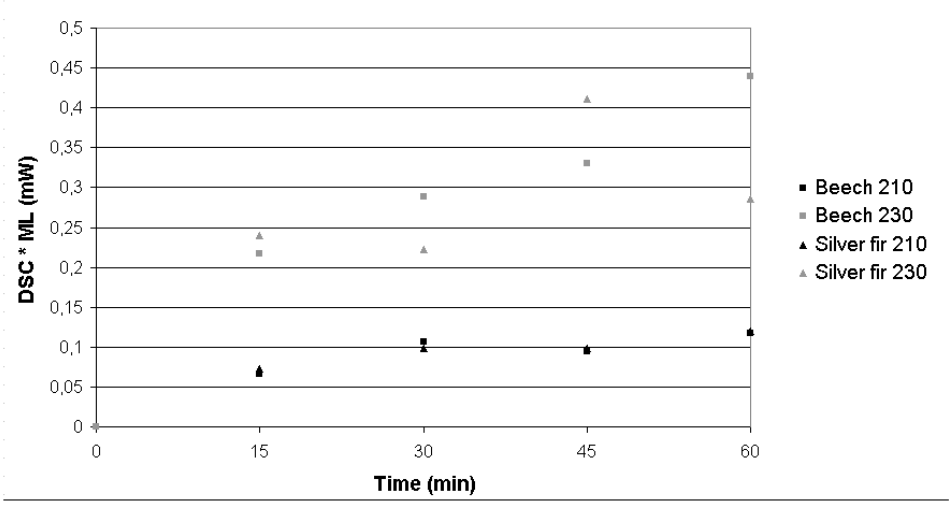


Figure 5. DSC*ML of beech and silver fir woods during thermal treatment at 210 and 230°C performed in STA correlated to different times

The energy (DSCxML) increases for thermal treatment times from 15 to 30 minutes. For more important time of thermal degradation, this energy tends to stabilize itself. Two factors may explain this phenomenon. On the one hand, when the final temperature is reached, the system didn't to provide additional energy. On the other hand, the wood exothermicity allows to stabilize, in part, this temperature during the thermal degradation step.

3.2. Elemental composition

Correlations between O/C ratio and mass loss, O/C ratio as well as DSCxML are presented in Figs. 6-7. As expected, wood carbon content increases as the mass loss increases, while oxygen content decreases (Šuštersic *et al*., 2010). For a similar mass loss, softwoods present higher carbon content than hardwoods. In all cases, evolution of O/C ratio decreases linearly as the mass loss increases showing a good correlation between mass loss and carbon content. Table 1 give the correlation coefficient between O/C ratio, ML and DSC x ML.

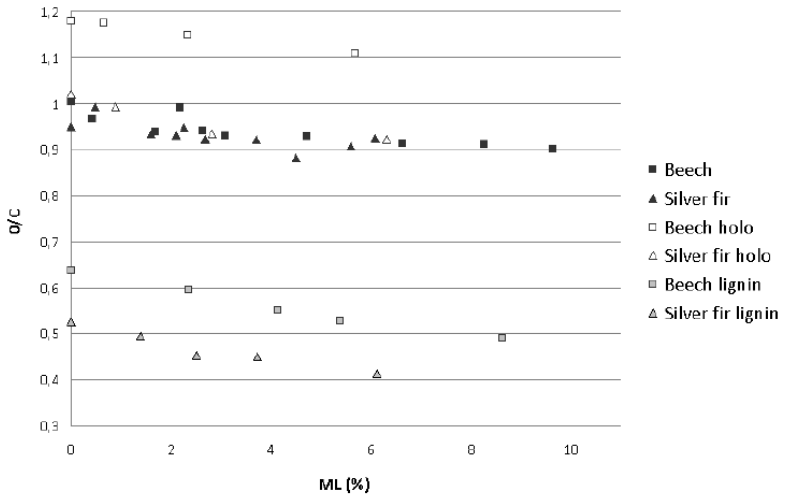


Figure 6. O/C ratio after thermal treatment of 15 minutes performed in STA correlated to the Mass Loss (%)

This decrease can be mainly attributed to thermal degradation of wood polysaccharides. Indeed, it is reported that hemicelluloses are easily deacetylated to form acetic acid catalysing dehydration and depolymerisation reactions leading to anhydromonosaccharides like furfural or levoglucosan (Di Blasi *et al*., 1997; Boonstra

et al., 2006; Nguila *et al.*, 2007). As a results of these degradations reactions, wood O/C ratio decrease significantly (Nguila *et al.*, 2009).

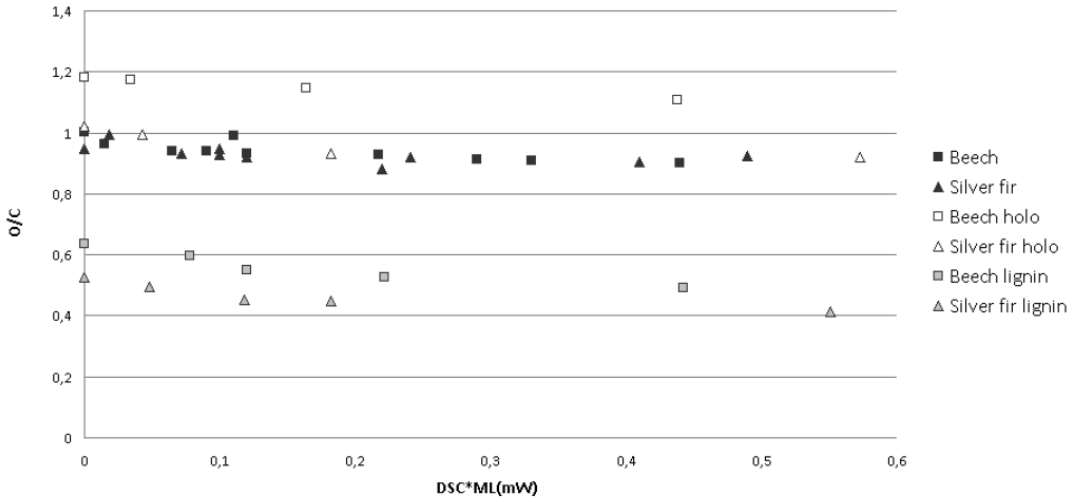
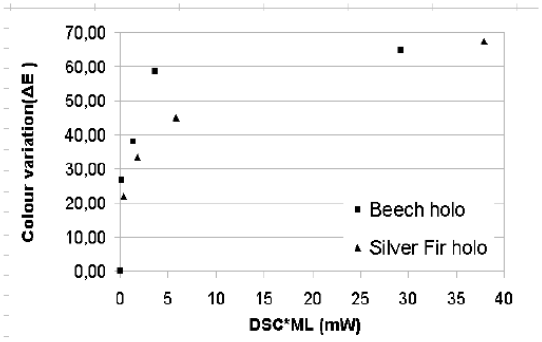


Figure 7. O/C ratio after thermal treatment of 15 minutes performed in STA correlated to the DSC*ML (mW)

According to the evolution of DSCxML ratio, the O/C ratio decrease less for silver fir than beech. This trend is similar for, wood sawdust, hemicelluloses fractions and lignin fractions from the both wood species.

3.3. Colorimetric values

Each treated wood samples were submitted by colorimetric test performed by a DR LANCE Spectro-Pen. Measurements were repeated five times per sample. For each test colour difference (ΔE) induced by thermal treatment was calculated in the CIE L*a*b* system by relation [2].



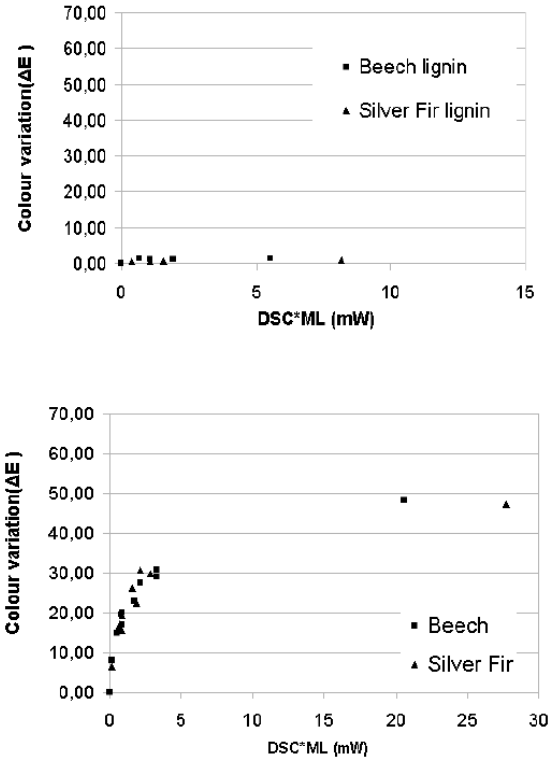


Figure 8. Colour variation after thermal treatment performed in STA correlated to the DSC*ML (mW)

Measuring stationary colour differences ΔE shows that the colour variation after heat treatment on silver fir is less important than heat treatment on beech, in the same conditions (Figure.8). This result is more important regarding from hemicelluloses fractions than lignin fraction or wood, from both wood species. Similar results were showed with beech wood and pine wood (Ahajji *et al.*, 2008). For all samples, heat treatment induces a strong increase of darkening. These variations are all the more pronounced at higher treatment temperatures. Furthermore, correlation between modifications of wood colour induced by heat treatment and the DSCxML value was observed.

3.4. Statistical correlation

Coefficients (R^2) issued from relations between O/C ratio, Mass loss, caloric values, times and temperatures are presented in Table 1. All of these coefficients are comprised between 0.7384 and 0.9995. Each relation is specified by its function: polynomial, exponential and linear and R^2 corresponds to the coefficient of determination for these relations.

		Statistical correlations (R^2)						
Correlations		**ML & Time**	**DSCxML & Time**	**Correlations**	**ML & T°C**	**DSCxML & T°C**	**O/C & ML**	**O/C & DSCxML**
Samples		polynomial	polynomial	**Samples**	*exponential*	*exponential*	*Linear*	*Linear*
Beech	**210°C**	0,9739	0,9327	**wood**	0,9923	0,9910	0,7439	0,7948
				holocellulose	0,9923	0,9939	0,9902	0,9659
	230°C	0,9868	0,9576	**Klason lignin**	0,9995	0,9870	0,9752	0,8667
Silver fir	**210°C**	0,9585	0,9421	**wood**	0,9985	0,9967	0,7989	0,7384
				holocellulose	0,9950	0,9974	0,8787	0,8317
	230°C	0,9672	0,8412	**Klason lignin**	0,9949	0,9932	0,9354	0,7658

Table 1. Coefficients of determination from relations between O/C ratio, ML, DSC, times and temperatures from beech and silver fir wood and their respective lignin and holocellulose fractions heat treatments.

4. CONCLUSIONS

TG-DSC coupled to FT-IR appears as an attractive complementary method to classical thermogravimetric methods to study wood thermal degradation, allowing determination of kinetic parameters in relation with caloric value. Softwood investigated during this study (silver fir) is less sensible to thermal degradation than hardwood species (beech). Higher DSC values were observed during thermal treatment of softwood species than hardwood, for the same treatment intensity (time and temperature). This study shows a high correlation between treatment intensity and mass loss, DSC value and mass loss, O/C ratio and mass loss, O/C ratio and DSC value and finally between colour variation and DSC value. The correlation coefficients (R^2) between these parameters are comprised between 0.73 and 0.99. All correlations are similar for hardwood and softwood species but the kinetics of thermal degradation of hardwood is faster than kinetics of softwood thermodegradation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the IRG Travel Award (RCA) committee for the grant accorded to Kévin Candelier allowing him to do this STSM and attend the 44rd Annual Meeting of the International Research Group on Wood Protection in Stockholm (Sweden)

REFERENCES

Ahajji A., Diouf P. N., Aloui F., Elbakali I., Perrin D., Merlin A., George B. (2008).Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. Wood Sci Technol DOI 10.1007/s00226-008-0208-3

Boonstra MJ, Tjeerdsma B. (2006). Chemical analysis of heat treated softwoods. Holz als Rohe und Werkst, Volume 64, 204-11.

Candelier K., Chaouch M., Dumarçay S., Petrissans A., Petrissans M., Gérardin P. (2011).Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92, 376-383.

Candelier K., Dumarçay S., Petrissans A., Petrissans M., Kamdem P., Gérardin P. (2011). Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, In press.

Chaouch M., Pétrissans M., Pétrissans A., Gérardin P. (2010). Utilization 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.

Di Blasi C., Lanzetta M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40–41,287-30.

Nguila Inari G, Pétrissans M, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gérardin P. (2006). XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment. Surf Interface Anal, Volume 38, 1336-42.

Nguila I.G., Mounguengui S., Dumarçay S., Pétrissans M., Gérardin P. (2007). Evidence of char formation during wood heat treatment intensity. Polymer Degradation and Stability, 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. Polym Degrad Stab, Volume 94, 365-8.

Ohlemiller T.J. (1985). Modeling of smoldering combustion propagation. Progress in Energy and Combustion Science, Volume11, 277-319.

Rath J., Wolfinger M.G., Steiner G., Krammer G., Barontini F. Cozzani V. (2003). Heat of wood pyrolisis. Fuel, Volume 82, 81-91.

Reppelin V., Govin A., Rolland M., Guyonnet R. (2010). Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln. Biomass and Energy, 34, 602-609

Rowell R.M., Ibach R.E., McSweeny J., Nilsson T. (2009). Understanding Decay Resistance, Dimensional Stability and Strength Changes in Heat Treated and Acetylated Wood. Wood Material Science and Engineering, vol.4, 14-22

Šušteršic Ž., Mohareb A., Chaouch M., Petrissans M., Petrič M., Gerardin, P. (2010). Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition, Polym. Degrad. Stabil. 95, 94–97.

Tjeerdsma B., Militz H. (2005). Chemical changes in hydroheat wood: FTIR analysis of combined hydroheat and dry heat-treated wood. Holz Roh Werkst., 63, 102-11

Yildiz S., Gezer D., Yildiz U. (2006). Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. Building Environ, 41, 1762-66

Younsi R., Kocaefe D., Poncsak S. , Kocaefe Y. (2007). Computational modelling of heat and mass transfer during the high-temperature heat treatment of wood. Applied Thermal Engineering, 27, 1424–1431.

II. Etude de l'influence d'un vide partiel sur les propriétés physico-chimiques du bois lors du traitement thermique

II.1. Introduction

Les nombreux procédés de traitement thermiques utilisés aujourd'hui, se différencient principalement par les solutions techniques employées pour éviter la présence d'oxygène lors du traitement dans les réacteurs. On peut distinguer les procédés faisant intervenir des ambiances liquides (eau, huile) de ceux utilisant des atmosphères inertes (fumée, azote, vapeur d'eau). Très peu de travaux ont été réalisés sur l'influence de du milieu environnant (atmosphère ou bain liquide) utilisée. Il semble probable que la nature de l'atmosphère au cours du traitement puisse avoir un impact direct sur les réactions de thermodégradation et donc sur les propriétés finales du matériau. Très récemment, quelques études ont fait état de nouvelles conditions de traitement basées sur l'utilisation du vide comme atmosphère inerte et l'effet du vide n'a pas encore été pleinement étudié. On peut ainsi s'attendre à ce que celui-ci soustrait une partie des produits volatils formés au cours de la thermodégradation et de ce fait déplace l'équilibre réactionnel en faveur de la dégradation des polysaccharides. Un autre effet possible serait de limiter la recondensation des composés volatils dans la matrice, cette conséquence de la dépression pouvant avoir un impact positif comme négatif sur la durabilité du bois, ce qui constitue un point important à évaluer.

II.2. Résultats

Nous nous sommes orientés dans un premier temps sur l'analyse de l'évolution de la composition chimique du bois traité thermiquement, en fonction des conditions de traitement. Nous avons donc comparé des bois traités sous différentes atmosphères, pour des intensités de traitement identiques (ML=12%). Les premièrs résultats issus de la campagne d'essais menée sur le hêtre sont présentés dans l'article intitulé **« Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen or vacuum »**, publié dans le journal Polymer Degradation and Stability.

Suite aux résultats obtenus, nous avons poursuivis nos travaux de l'influence du vide sur l'évolution des propriétés mécaniques. En effet, il est montré depuis longtemps que la plupart des propriétés mécaniques du bois, comme le MOR et le MOE en flexion sont nettement affaiblies après traitement thermique. Cet affaiblissement est principalement provoqué par la dégradation des hémicelluloses. Au vue des résultats concernant l'évolution des compositions chimiques, on peut supposer qu'un

bois traité sous vide subisse moins de dégradation mécanique qu'un bois traité sous azote. Nous avons choisi de réaliser ces travaux sur les échantillons de bois traités déjà utilisés pour l'étude chimique, dans le but de confirmer nos hypothèses et les résultats précédents. Les principaux résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude figurent dans l'article **« Comparison of mechanical properties of heat treated beech wood cured under nitrogen or vacuum »**, publié également dans le journal Polymer Degradation and Stability.

Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 677–681

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Polymer Degradation and Stability

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polydegstab

Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen or vacuum

Kévin Candelier, Stéphane Dumarçay, Anélie Pétrissans, Lyne Desharnais, Philippe Gérardin*, Mathieu Pétrissans

Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, EA 4370, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 October 2012
Received in revised form
22 October 2012
Accepted 28 October 2012
Available online 28 November 2012

Keywords:
Beech
Chemical composition
Heat treatment
Nitrogen
Thermodegradation
Vacuum

ABSTRACT

Wood heat treatment is an attractive alternative to improve decay resistance of low natural durability wood species. Nowadays, several types of thermal treatments of wood exist. These treatments differ mainly by the nature of the inert atmosphere used to avoid wood combustion which may correspond to: nitrogen, vacuum, steam or oil. Decay resistance is strongly correlated to thermal degradation of wood cells wall components and consequently of treatment conditions from which depend chemical modifications. The aim of this study is to determine the effect of a new generation of treatment performed under vacuum on the chemical modifications occurring during treatment. For this purpose, one hardwood (beech) has been treated under different conditions (vacuum, nitrogen, steam). All treatments were performed at 220 °C for mass losses resulting from wood thermodegradation of approximately 12%. For each treatment condition extractives, Klason lignin, hemicelluloses and α-celluloses content were determined as well as monosaccharide composition. Intensity of thermodegradation was also evaluated by TD-GC-MS. Results show that extracts content were lower in the case of wood samples treated under vacuum, while lignin, hemicelluloses and α-celluloses contents were higher in the case of samples treated under steam and nitrogen, indicating lower wood degradation under vacuum treatment. These results were confirmed by chromatography analyses according to the nature and quantity of thermodegradation volatile products formed during TD-GC-MS analyses.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Wood heat treatment by mild pyrolysis is used to improve wood properties such as its decay durability and dimensional stability [1,2]. These new properties are the result of chemical modifications of wood cell wall polymers occurring during treatment which confer to wood new properties [3–5]. Different thermomodification processes are currently used in Europe and all over the world: Thermowood®, OHT MenzHolz®, Plato®... The main difference between these processes is the nature of the inert atmosphere and the curing conditions used during the heat treatment. Previous studies have shown that degradation of wood depends on heat treatment intensity directly connected to treatment temperature and duration conditioning the final properties of heat treated wood [6]. Elemental wood composition has been reported as a good marker of treatment intensity and consequently of mass losses issued from the different degradation reactions allowing further prediction of decay durability of heat treated wood [7–9]. According to our previous experiment, mass losses comprised between 10 and 14% are generally required to reach full durability of treated wood towards classical brown rot and white rot fungi usually tested in wood durability standards [8–11]. However, even if different studies have been performed on the effect of treatment intensity (time and temperature) on conferred properties of the material, much less has been reported on the effect of inert atmosphere utilized during the process. Indeed, it is obvious that inert atmosphere used during treatment may impact directly thermodegradation reactions and consequently the final properties of the material. More recently, some studies reported a new thermodegradation process based on the use of vacuum as inert atmosphere [12–14]. Even if the effect of vacuum has not been yet fully investigated, it is postulated that vacuum removes all volatile degradation by-products limiting acidic accelerated degradation of polysaccharides and leading to an odorless material at the end of the treatment. Allegretti et al. described that vacuum thermally modified wood presents quite similar behavior compared to classical thermally modified wood with important correlations between treatment intensity, mass loss, EMC and color [14].

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 48 40; fax: +33 3 83 68 48 51.
E-mail address: philippe.gerardin@univ-lorraine.fr (P. Gérardin).

0141-3910/$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.022

Contrary to the conventional convection processes, heat treatment under vacuum is generally performed by conduction allowing a better homogeneity of the process. Risks of wood deformation are reduced due to two metallic plates surrounding the piece of wood [15]. However, even if some papers have been reported on heat treatment under vacuum, no data have been reported on the effect of such treatment on wood chemical composition. The aim of this study is to determine the influence of vacuum or nitrogen on the chemical modifications occurring during treatment. For this purpose, beech wood has been treated to reach similar mass loss of 12% under different conditions vacuum or nitrogen and the effect of treatment conditions evaluated on chemical and elemental composition of wood and on its decay durability.

2. Material and methods

2.1. Wood samples and heat treatment protocols

Heat treatment was performed simultaneously on two boards of beech (*Fagus sylvatica*) of 110 × 650 × 25 mm (T × L × R) in a 0.25 cubic meter laboratory autoclave by conduction between two electric heated metallic plates equipped to record dynamic mass loss as a function of time and temperature (SEIR, Charmes France). Each board was initially dried at 103 °C for 48 h and placed in the oven between two metallic plates. The oven is closed and placed under nitrogen or vacuum (200 mbar). The plate temperature was slowly increased by 0.3 °C min^{-1} from ambient to drying temperature (103 °C) until complete stabilization of the mass of the boards. After this period, the plate's temperature was increased by 0.3 °C min^{-1} from 103 °C to 170 °C and the temperature maintained for 2 h. The temperature was then increased by 0.2 °C min^{-1} from 170 °C to 230 °C to perform thermomodification of wood until a mass loss of 12% was obtain. Heating system is then stopped and wood samples allowed to cool down to room temperature under inert atmosphere.

2.2. Determination of chemical composition

All experimental procedures concerning extractive, holocellulose, α-cellulose and Klason lignin determination were adapted from literature procedures with minor modifications [16].

2.2.1. Extractives content

A part of the board was ground and passed through different sieves to obtain particles ranging between 0.2 and 0.5 mm. This sawdust was successively washed in a Soxhlet extractor with a toluene/ethanol (2:1, v/v) mixture (6 h), followed by ethanol (6 h) and dried at 103 °C for 48 h.

2.2.2. Holocellulose content

500 mg of extracted sawdust were placed in a 100 mL flask containing 30 mL of distilled water and heated at 75 °C. Acetic acid (0.1 mL) and 15% aqueous sodium chlorite (2 mL) were then added each hour for 7 h. The mixture was filtered on a Büchner funnel and the residue washed with water, Soxhlet extracted for 2 h with ethanol and dried at 103 °C to a constant mass.

2.2.3. Hemicellulose and α-cellulose contents

The dried hollocellulose prepared as above was placed into a 250 mL glass beaker covered with a glass cover containing 10 mL of 17.5% NaOH solution and maintained at 20 °C in a water bath. This mixture was agitated with caution with a rod glass until the hollocelulose was soaked with the NaOH solution. 5 mL of 17.5% NaOH solution were then added every 5 min during 15 min and the mixture left for 30 min. The mixture was then diluted with 33 mL of distilled water and kept for 1 h before filtration on a Büchner funnel. The crude α-cellulose residue was successively washed with 100 mL of 8.3% NaOH solution, 100 mL of distilled water, 15 mL of 10% acetic acid solution and finally 250 mL distilled water.

The residual α-cellulose was dried at 103 °C to a constant weight and the hemicellulose content calculated as follows:

$$\text{Hemicellulose}(\%) = \text{Hollocellulose}(\%) - \alpha - \text{cellulose}(\%)$$

2.2.4. Klason lignin content

500 mg of sawdust were mixed with 72% H_2SO_4 (10 mL) for 4 h at room temperature. The mixture was then diluted with 240 mL of distilled water, heated under reflux for 4 h and filtered. The residue of Klason lignin thus obtained was washed with hot water and dried at 103 °C to a constant weight. The different filtrates were precautiously transferred in a 1 L volumetric flask, rinced with distilled water and completed to 1 L for further monosaccharide content determination.

2.3. Elemental composition

Wood was grounded to fine sawdust and passed through different sieves to obtain a powder of granulometry comprised between 0.2 and 0.5 mm. Sawdust was conditioned at 103 °C for 24 h and stored in closed bottle before analysis. Elemental analyses were performed on a Thermofinnigam Flash EA1112 microanalyzer.

2.4. Monosaccharide content

Separation and quantification of neutral sugars were performed using a Dionex ICS-3000 system consisting of an SP gradient pump, an AS autosampler, an ED electrochemical detector with a gold working electrode, an Ag/AgCl reference electrode and Chromeleon version 6.8 (Dionex Corp., USA). A Carbopac PA1 (4 × 250 mm, Dionex) column with a guard column (4 × 50 mm, Dionex) was used as a stationary phase using isocratic conditions with 1 mM sodium hydroxide as the eluent. Eluents were prepared by dilution of a 46–48% NaOH solution (PA S/4930/05 Fisher Scientific) in ultrapure water. All eluents were degassed before use by flushing helium through for 20 min; subsequently they were kept under a constant helium pressure (eluent degassing module, Dionex). After each run, the column was washed for 10 min with 200 mM NaOH solution and reequilibrated for 15 min with the starting conditions. Samples of monosaccharides (cf. 2.2) were injected through a 25 µL full loop and separations were performed 25 °C at a rate of 1 mL/min. The pulse sequence for pulsed amperometric detection consisted of a potential of +100 mV (0–200 ms), +100 mV integration (200–400 ms), −2000 mV (410–420 ms), +600 mV (430 ms), and −100 mV (440–500 ms).

2.5. Thermodesorption of volatile by-products

Different heat treated wood and the untreated wood were grounded to fine sawdust and passed through different sieves to obtain a powder of granulometry comprised between 0.2 and 0.5 mm. Sawdust was conditioned at 103 °C for 24 h and stored in closed bottle before analysis. Approximatively 30–40 mg of dried sawdust was placed in a glass thermal desorption tube with ¼ inch outer diameter and 3.5 inches long from Supelco, Inc and end capped with glass wool. Thermal treatment was performed in a Turbomatrix 300 Thermal Desorber system from Perkin Elmer, USA. The conditions included a pre-purge for 1 min at room temperature using helium carrier gas at 1 mL min^{-1} followed by heating at 230 °C for 15 min in the glass thermal desorption tube of

the thermodesorber using carrier gas at 20 mL min^{-1} and splitless trapping at −30 °C. The trap was desorbed at 300 °C at 1 mL min^{-1} through a transfer line at 300 °C with a split flow of 40 mL min^{-1}. The volatile wood degradation products were analyzed by GC–MS after thermodesorption. GC–MS analysis was performed on a Clarus 500 GC gas chromatograph (Perkin–Elmer) equipped with a 5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane fused-silica capillary column (J&W Scientific DB-5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and controlled by Turbomass (v5.4.2) software. Ionization was achieved under the electron impact method (70 eV ionization energy). The components were identified on the basis of comparison of their mass spectrum with the NIST Library 2005 through the NIST MS Search 2.0. Identification was considered as relevant for the match and reverse match coefficient values above 900.

2.6. Decay resistance

A part of the different heat treated and untreated wood blocks were cut into smaller blocks of 25 × 10 × 5 mm in longitudinal, radial and tangential directions and dried at 103 °C for 48 h (m_1). Petri dishes (9 cm diameter) were filled with sterile culture medium prepared by mixing 30 g malt and 40 g agar in 1 L of distilled water, inoculated with the different fungi and incubated at 22 °C and 70% relative humidity to allow full colonization of the surface by the mycelium. The decay resistance was tested on four different fungies: *Coriolus versicolor* (CV), *Gloeophyllum trabeum* (GT), *Coniophora puteana* (CP) and *Poria placenta* (PP). Three blocks (2 treated and one untreated as control) were placed in each Petri dish and incubated during 16 weeks to evaluate the effect of thermomodification. Each experiment was triplicated. After this period, mycelia were removed and the blocks were dried at 103 °C and weighed (m_2) to determine the weight loss caused by the fungal attack.

$$WL(\%) = 100 \times (m_1 - m_2)/m_1$$

3. Results and discussion

3.1. Chemical modifications

Fig. 1 describes the content of the main components before and after thermal treatment performed either under nitrogen or under vacuum.

Extractives content increases slightly after thermal treatment in both cases. This result is consistent with literature results indicating increase of extractives content due to the formation of different degradation products [17,18]. As expected, extractives content after thermal treatment under vacuum is slightly lower than this obtained after thermal treatment under nitrogen for a similar mass loss of 12% confirming the evaporation of low molecular weight compounds generated during wood thermodegradation. Lignin content increases after thermal treatment and is higher in the case of thermal treatment performed under nitrogen comparatively to this performed under vacuum. In the same time, polysaccharides contents decrease strongly after thermal treatment. Holocellulose as well as hemicelluloses and α-cellulose contents decrease for treatment performed under nitrogen. These results may be easily explained by the effect of vacuum. Under vacuum, all volatile degradation products like acetic acid or furfural are removed progressively as soon as they are formed limiting the degradation of wood polysaccharides and the recondensation of degradation products through thermoreticulation and crosslinking reaction. According to these results, mass loss recorded after thermal treatment under nitrogen is probably underestimated, real mass loss being superior to recorded mass loss of 12%. Elemental composition is reported in Fig. 2.

As previously reported, thermal treatment leads to an increase of carbon content, while oxygen decreases leading to an important decrease of O/C ratio after thermal treatment [7,19,20]. Increase of carbon content is more important in the case of treatment performed under nitrogen indicating higher degradation of wood polysaccharides and/or higher amounts of carbonization products within the wood structure [21].

To confirm the behavior of wood polysaccharides during thermal treatment and check the influence of inert atmosphere, analysis of monosaccharides resulting from acidic hydrolysis of wood during Klason lignin determination was performed using ionic chromatography. Results are presented in Table 1.

Untreated samples present classical neutral sugar composition according to literature data indicating mainly glucuronoxylan (15–30%) and small amounts of glucomannan (2–5%) as the main components of hardwood hemicelluloses [22]. After thermal treatment, the content of all sugars constitutive of hemicelluloses decreases confirming the high susceptibility of these latter ones to thermodegradation [21,23,24]. These results corroborate the decrease of hemicelluloses contents observed after sodium chlorite delignification. Percentage of glucose was only slightly affected by thermal treatment indicating the higher stability of cellulose generally described in the literature. Percentages of all monosaccharides are lower for treatment carried out under nitrogen comparatively to treatment performed under vacuum indicating a higher level of degradation of wood's polysaccharides. These results corroborate previous results concerning chemical and

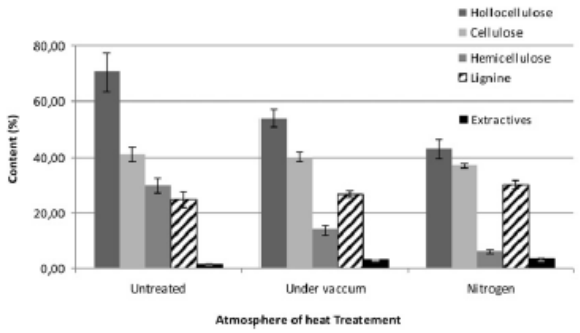


Fig. 1. Chemical composition of untreated and heat treated beech under different inert atmospheres.

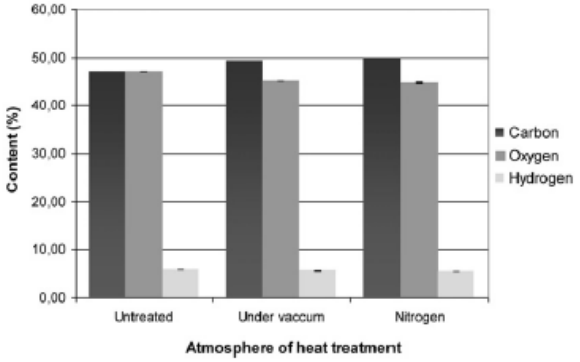


Fig. 2. Elemental composition of untreated and heat treated beech wood under different inert atmospheres.

Table 1
Monosaccharide composition of untreated and heat treated beech wood according to the sort of thermal treatment.

Sample	Mass loss (%)	Arabinose (%)	Galactose (%)	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)
Untreated	0	0.88	1.26	49.75	30.42	3.42
Vacuum	12	0.35	0.72	48.92	19.18	1.07
Nitrogen	12	0.31	0.55	48.23	18.47	1.00

elemental composition of wood. Indeed, considering that the main effect of vacuum is to remove progressively volatile wood degradation by-products limiting acidic hydrolysis of wood's polysaccharides and recondensation reactions, the mass loss of 12% recorded for treatment performed under vacuum corresponds effectively to real mass loss of 12%, while this recorded for treatment performed under nitrogen correspond probably to an higher mass loss due to the recondensation of degradation products which distorts the true mass loss value. Consequently, mass loss of 12% recorded for treatment performed under nitrogen is underestimated leading to higher degradation of wood polymers explaining the lower hemicelluloses content, the lower monosaccharides contents and the higher carbon content.

Finally, volatile products present in heat treated samples were analyzed by thermodesorption coupled to gas chromatography coupled to mass spectroscopy (TD–GC–MS). Thermodesorption was performed at the same temperature than thermal treatment (230 °C) for 15 min to avoid additional degradation reactions of wood leading to the formation of new by-products. For comparison purposes, untreated sample has also been investigated using the same technique. Chromatograms of 230 °C thermodesorbed volatile products present in the different wood samples are presented in Fig. 3.

Heat treated samples lead to very small amounts of thermodesorption products. Acetic acid (rt = 2.48 min), syringol (rt = 10.66 min) and vanillin (rt = 11.46 min) were detected after

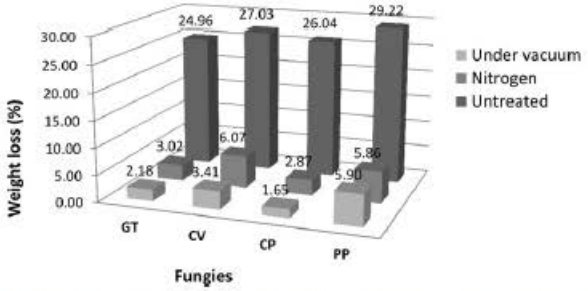


Fig. 4. Weight losses of untreated and heat treated beech wood samples after 16 weeks exposure to different rotting fungi.

thermodesorption of sample heat treated under nitrogen, while only small amount of acetic acid and traces of syringol and vanillin were found after thermodesorption of the sample heat treated under vacuum. This result confirms the effect of vacuum on the removal of thermodegradation products. Thermodesorption of untreated sample leads as previously reported to numerous products resulting from degradation of lignin and polysaccharides in the glass thermal desorption tube [25].

3.2. Decay resistance

Durability of untreated and heat treated beech wood samples under different inert atmospheres was investigated with different brown rot and white rot fungi. Results are presented in Fig. 4.

After 16 weeks of fungal exposure, all heat treated samples present improved decay durability as demonstrated by the weak weight losses recorded, while untreated samples were strongly degraded presenting in all cases weight losses superior to 25% according to the fungal species used. Effect of vacuum versus nitrogen is more difficult to evaluate due to the weak differences observed between wood samples treated under both inert

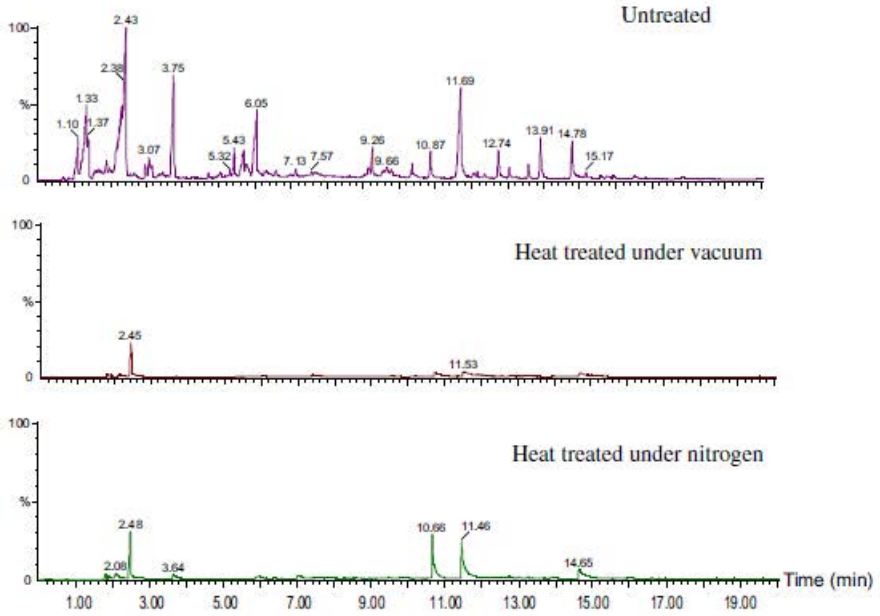


Fig. 3. Chromatograms of thermodesorbed volatile products obtained from untreated and heat treated woods.

atmospheres depending also of the wood species. In all cases, it seems that weight losses of 12% are almost sufficient to reach durability confirming previously reported results [8,9].

4. Conclusion

The aim of this study was to evaluate the effect of inert atmosphere, nitrogen versus vacuum, on the thermodegradtion reactions occurring during wood thermal treatment. Results show that wood heat treated under nitrogen present higher Klason lignin and carbon content, lower hemicelluloses and neutral monosaccharides contents comparatively to wood heat treated under vacuum. These results may be explain by the effect of vacuum allowing removal of volatile degradation products limiting therefore acidic degradation of polysaccharides due to formation of acetic acid and recondensation of volatile degradation products within the wood structure. These results may be explained by the fact that mass loss of 12% fixed in our experiments was probably underestimated in the case of samples treated under nitrogen due to the recondensation of degradation products which distorts the true mass loss value. Wood samples heat treated under nitrogen are consequently more degraded than those heat treated under vacuum. Elimination of volatile by-product was confirmed by thermodesorption and GC–MS analysis of desorbed products indicating only small amounts of acetic acid and traces of syringol and vanillin in the case of wood sample treated under vacuum. Even if effect of vacuum versus nitrogen is not obvious, both treatments allow to improve wood decay resistance, which is achieved for mass losses of approximately 12%. Further studies are currently under investigation to investigate the effect of inert atmosphere on wood mechanical properties.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007–2013 “Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est” (Competitiveness Fibers Cluster).

References

[1] Rowell RM, Ibach RE, Mc Sweeny J, Nilsson T. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. Wood Material Science and Engineering 2009;4(1–2):14–22.
[2] Poncsak S, Kocaefe D, Younsi R. Improvement of heat treatment of jack pine (Pinus banksiana) using thermoWood technology. European Journal of Wood and Woods Products 2010;69(2):281–6.
[3] Tjeerdma BF, Militz H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat treated wood. Holz Als Roh-Werkstoff 2005;63:102–11.
[4] Yildiz S, Gezer D, Yildiz U. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. Building and Environment 2006;41:1762–6.
[5] Nguila Inari G, Petrissans M, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gerardin P. Chemical reactivity of heat-treated wood. Wood Science and Technology 2007;41:157–68.
[6] Welbacher CR, Brischke C, Rapp OA. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. Wood Material Science and Engineering 2007;2:66–76.
[7] Nguila Inari G, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. Polymer Degradation and Stability 2009;94:365–8.
[8] Šušteršic Ž, Mohareb A, Chaouch M, Pétrissans M, Petrič M, Gérardin P. Prediction of decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. Polymer Degradation and Stability 2010;95:94–7.
[9] Chaouch M, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polymer Degradation and Stability 2010;95:2255–9.
[10] Hakkou M, Pétrissans M, Gérardin P, Zoulalian A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. Polymer Degradation and Stability 2005;91:393–7.
[11] Mburu F, Dumarçay S, Huber F, Pétrissans M, Gérardin P. 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. Bioresource Technology 2007;98:3478–86.
[12] Rep G, Pohleven F, Bucar B. Charateristics of thermally modified wood in vacuum; 2004. IRG/WP 04–40287.
[13] Surini T, .Charrier F, Malvestio J, Charrier B, Moubarik A, Castéra P, et al. Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster* Ait., heat-treated under vacuum pressure. Wood Science and Technology 2012;46:487–501.
[14] Allegretti O, Brunetti M, Cuccui I, Ferrari S, Nocetti M, Terziev N. Thermo-vacuum modification of spruce (*picea abies karst.*) and fir (*abies albamill.*) wood. BioResources 2012;7:3656–69.
[15] Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P. Contrôler la durabilité du bois de hêtre traité thermiquement. Tracés, Bulletin technique Technologie du bois de la Suisse Romande 2007;17:12–6.
[16] Rowell RM, Pettersens R, Han JS, Rowell JS, Tshabalala MA. Cell wall chemistry in handbook of wood chemistry and wood composites; 2005. p. 35–72.
[17] Poncsak S, Kocaefe D, Simard F, Pichette A. Evolution of extractive composition during thermal treatment of jack pine. Journal of Wood Chemistry and Technology 2009;29:251–64.
[18] Esteves B, Graça J, Pereira H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. Holzforschung 2008;62:344–51.
[19] Nguila Inari G, Pétrissans M, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gérardin P. XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment. Surface and Interface Analysis 2006;38:1336–42.
[20] Bourgeois J, Guyonnet R. Characterization and analysis of torrefied wood. Wood Science and Technology 1988;22:143–55.
[21] Nguila Inari G, Mounguengui S, Dumarçay S, Pétrissans M, Gérardin P. Evidence of char formation during heat treatment by mild pyrolysis. Polymer Degradation and Stability 2007;92:997–1002.
[22] Sjöström E. Wood chemistry. Fundamentals and applications. In: Chapter 3 wood polysaccharides. Academic Press; 1981. p. 49–67.
[23] Boonstra JM, Tjeerdsma B. Chemical analysis of heat treated softwoods. Holz Als Roh-Werkstoff 2006;64:204–11.
[24] Windeisen E, Baechle H, Zimmer B, Wegener G. Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. Holzforschung 2009;63:773–8.
[25] Candelier K, Chaouch M, Dumarçay S, Petrissans A, Petrissans M, Gérardin P. Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2011;92:376–83.

Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 1762–1765

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Polymer Degradation and Stability

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polydegstab

Comparison of mechanical properties of heat treated beech wood cured under nitrogen or vacuum

Kévin Candelier, Stéphane Dumarçay, Anélie Pétrissans, Philippe Gérardin*, Mathieu Pétrissans

Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, EA 4370, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 April 2013
Received in revised form
20 May 2013
Accepted 27 May 2013
Available online 10 June 2013

Keywords:
Beech
Degradation
Mechanical properties
Nitrogen
Thermal treatment
Vacuum

ABSTRACT

Heat treated wood has been subjected to increasing interest during the last decade. This non biocidal treatment is an attractive alternative with a low environmental impact to improve decay resistance of low natural durability wood species. Nowadays, several types of heat treatment processes exist. These treatments differ mainly by the nature of the inert atmosphere used to avoid combustion of wood: nitrogen, steam pressure, oil or more recently vacuum. We have shown in a previous study that utilization of vacuum to perform thermal treatment instead of nitrogen allows to reduce considerably degradation of wood polysaccharrides. Indeed, it appears that for a similar 12% mass loss generated by thermal degradation, thermodegradation performed under vacuum allowed to reduce degradation of sugar constitutive of hemicelluloses and formation of recondensation products within the wood structure. These results may be explain by the effect of vacuum allowing removal of volatile degradation products like organic acids, aldehydes and furans limiting therefore acidic degradation of polysaccharides and recondensation of volatile by-products. Decay durability tests, performed against different brown and white rots fungi, have shown no significant differences for vacuum and nitrogen heat treated samples, all presenting an improved decay resistance.

According to these results, the aim of this short paper is to report the effect of vacuum versus nitrogen on the mechanical properties of heat treated samples making the assumption that lower degradation of wood polysaccharides during treatment performed under vacuum may reduce the weakening of mechanical properties. For this purpose, modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) in bending and Brinell hardness (HB) were determined. Results show that the mechanical properties were lower degraded in the case of wood samples treated under vacuum.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Wood heat treatment by mild pyrolysis is used to improve wood properties such as its decay durability and dimensional stability [1,2]. These new properties are the result of chemical modifications of wood cell wall polymers occurring during treatment which confer to wood new properties [3]. Previous studies have shown that the mass loss of wood due to thermodegradation reaction is a good indicator for the treatment intensity depending directly on temperature and duration of heat treatment [4]. It has been also demonstrated that the decay durability of heat treated wood can be predicted by mass loss [5–7]. According to our previous experiments, mass losses between 10 and 14% are generally required to reach full durability of treated wood towards classical brown rot and white rot fungi recommended in wood durability standards [6–9]. In parallel with improvement of wood decay durability, the mechanical properties were generally greatly weakened [10,11]. Degradation of hemicelluloses, which connects cellulose and lignin in the cell wall, causes deterioration in strength of wood. Deterioration in toughness, hardness, bending, compression, and tension strength due to heat treatment have been reported in the literature [12,13]. The degree of deterioration of the mechanical properties is a function of the heat treatment conditions and intensity [14]. The mechanical property loss was explained as the result of hemicelluloses degradation, increasing crystalline cellulose content and decreasing the flexibility supra-molecular arrangement of wood cell wall components [15].

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 48 40.
E-mail address: philippe.gerardin@univ-lorraine.fr (P. Gérardin).

0141-3910/$ – see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.026

Recently, vacuum was proposed as a solution to assure inert atmosphere during wood thermal treatment [16–18]. In a previous study, we have shown that inert atmosphere used to perform wood thermomodification (vacuum versus nitrogen) impacted directly the nature of wood thermodegradation reactions leading to materials with different chemical compositions [19]. Heat treated wood under nitrogen shows higher Klason lignin and carbon content, lower hemicelluloses and neutral monosaccharides contents comparatively to heat treated wood under vacuum. These results were explained by the removal of volatile degradation by-products during treatment performed under vacuum limiting therefore acidic degradation of polysaccharides due to formation of acetic acid and recondensation of volatile degradation products within the wood structure [20,21].

Effect of heat treatment performed under vacuum was also investigated on decay durability and compared to treatment performed under nitrogen leading to similar mass losses due to thermodegradation reactions (ML = 12%). Even if chemical composition of both heat treated samples were not exactly the same, results indicated no significant differences according to the nature of the inert atmosphere used indicating limited effect of the level of polysaccharide's degradation on resistance to basidiomycetes, however effect of chemical composition on mechanical properties has not been investigated.

The aim of this study is to determine the effect vacuum used during treatment on mechanical properties of the material. For this purpose, beech wood samples have been treated under vacuum and nitrogen and their mechanical properties evaluated. All treatments were performed at 230 °C for 12% mass losses resulting from wood thermodegradation and MOR and MOE in bending and Brinell hardness (HB) were determined.

2. Material and methods

2.1. Wood samples and heat treatment protocols

Heat treatment was performed simultaneously on tree boards of beech (*Fagus sylvatica*) of 110 × 650 × 25 mm (T × L × R) in a 0.2 cubic meter laboratory autoclave by conduction between two electric heated metallic plates meant to record dynamic mass loss as a function of time and temperature (SEIR, Charmes France). Each board was initially dried at 103 °C for 48 h and placed in the oven between two metallic plates. The oven is closed and placed under nitrogen or vacuum (200 mbar). The plate temperature was slowly increased by 0.3 °C min^{-1} from ambient to drying temperature (103 °C) until complete stabilization of the mass of the boards. After this period, the plate's temperature was increased by 0.3 °C min^{-1} from 103 °C to 170 °C and the temperature maintained for 2 h. The temperature was then increased by 0.2 °C min^{-1} from 170 °C to 230 °C to perform thermomodification of wood until a mass loss of 12% was reached. Heating system is then stopped and wood samples allowed to cool down to room temperature under inert atmosphere.

2.2. Mechanical properties

In order to assess the effect of heat-treatment parameters on the mechanical properties, three point bending (MOE, MOR) and Brinell hardness were carried out for untreated samples and heat-treated samples under different conditions, and the results compared. INSTRON 4467 Universal Mechanical Test Machine was used for the measurements. Samples were conditioned in a room with 65% RH and 22 °C during the necessary time to stabilize the samples weights.

Three point static bending tests were carried out according to The EN 408 (2003) standard. The size of the samples was 0.20 m × 0.01 m × 0.01 m (L × R × T). The moving head speed and the span length were 1.8 mm s^{-1} and 160 mm, respectively. The load deformation data obtained were analyzed to determine the modulus of elasticity (MOE) and the modulus of rupture (MOR). Tests were repeated twelve times (4 samples per heat treated boards) for each treatment condition.

Brinell hardness tests were performed in accordance to EN 408 (2003) standard. The force was applied by a sphere with a diameter of 10 mm. This force is applied in three steps. It was slowly increased by 0.2 kN s^{-1} during 15 s. After this period, the force was maintained for 25 s and finally the applied force was decreased. Brinell hardness tests were repeated twelve times (4 tests per wood boards). Every test was separated by at least 30 mm from the edge of the boards and 25 mm between each test. Accuracy of the measurement of the ball penetration depth was ±0.01 mm and that of the applied force was ±0.005 kN.

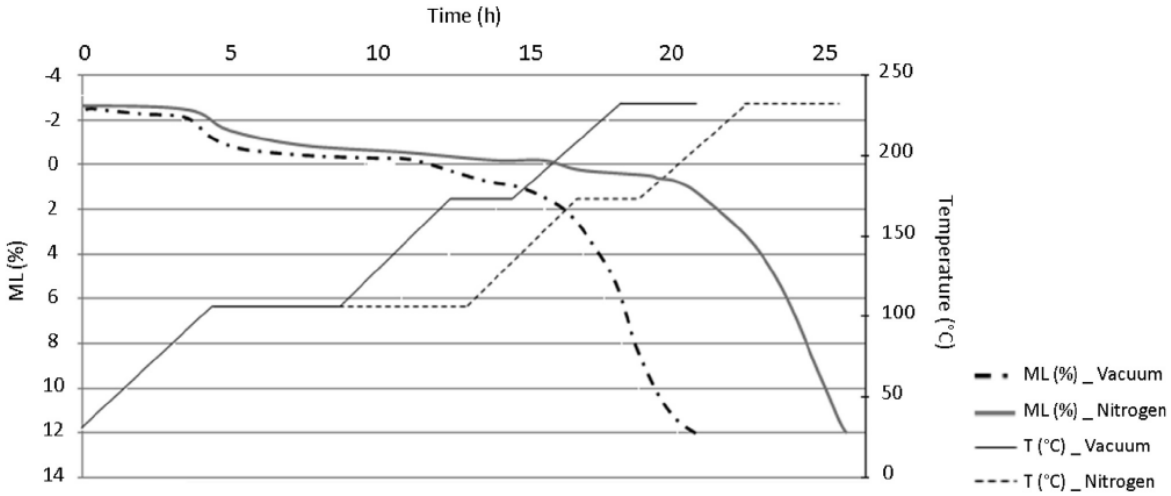


Fig. 1. Effect of inert atmosphere (nitrogen or vacuum) on thermal treatment of beech wood cured under similar conditions.

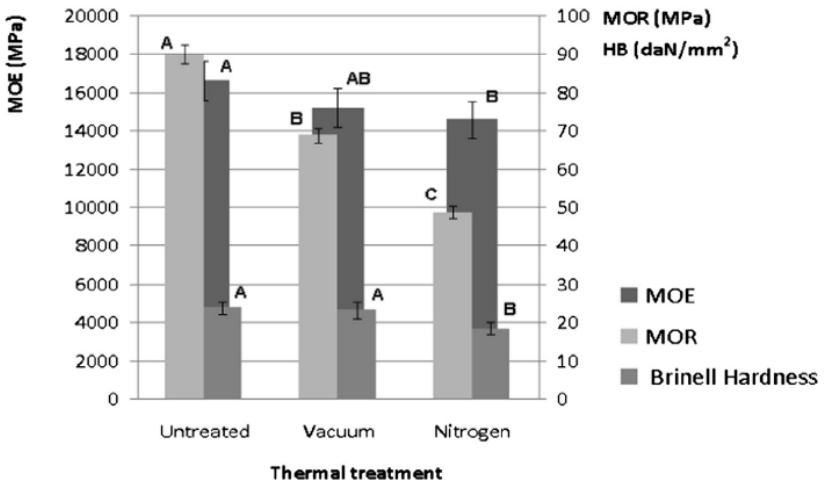


Fig. 2. Mechanical properties of beech wood before and after thermal treatment for a similar mass loss under nitrogen or vacuum.

3. Results and discussion

3.1. Kinetics of thermodegradation

Mass losses of beech heat treated for similar treatment intensity under nitrogen or vacuum are presented in Fig. 1.

Until 160 °C, only very small mass losses were observed corresponding to vaporization of volatile extractives and desorption of bound water absorbed on the wood fibers. Thermo-degradation reactions begin at higher temperatures around 200 °C and are fully effective at 230 °C. The main difference between treatment performed under nitrogen and vacuum is the reduction of duration necessary to reach a given mass loss under vacuum due to an improved drying of the sample. Indeed, the increase of treatment temperature after the 103 °C drying phase is conditioned by the stability of the sample mass indicating that this latter one is the oven dried mass allowing calculation of mass loss. At higher temperatures, mass losses are generally slightly higher for treatment performed under vacuum comparatively to those measured for treatment performed under nitrogen for a same point of the temperature increase program (compare for example the point when the temperature is increase from 170 °C to 230 °C or when it is stopped at 230 °C). This observation is consistent with our previous results indicating lower amounts of recondensation products within the wood structure for treatment performed under vacuum leading to lower degradation of the material for a given mass loss [19].

3.2. Mechanical properties

The mechanical properties of samples conditioned at 20 °C and 65% RH are shown in Fig. 2.

Whatever the nature of inert conditions used, all of mechanical properties decrease after thermal treatment. For both inert atmospheres (nitrogen and vacuum), modulus of elasticity is less affected after thermal treatment comparatively to modulus of rupture, while Brinell hardness is only slightly affected. In all the cases, the decrease of mechanical properties is lower in the case of vacuum heat treated samples comparatively to nitrogen heat treated ones. MOR of heat treated beech decreases of about 45% and 25%, MOE of 12% and 8% and Brinell hardness of 22% and 2% after nitrogen and vacuum thermal treatment, respectively. These results support previous findings indicating lower degradation of samples treated under vacuum comparatively to those treated under nitrogen. Indeed, lower degradation of hemicelluloses is consistent with lower decrease of mechanical properties indicating better performance of heat treated samples under vacuum for a given mass loss. At the same time, mass loss of sample treated under nitrogen is probably underestimated due to the recondensation of degradation by-products explaining the lower mechanical properties measured for these samples. A statistical analysis of MOE, MOR and HB values (one-way analysis of variance) using Fisher test and the JMP 10.0.2 program (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) allows to class results in three categories from A to C as indicated in Fig. 2. Systems not connected by the same letter are largely different, at the 5% level. This analyze highlighted the fact that thermomodification atmosphere has a significant effect on the modulus of rupture of wood samples heat treated for a similar mass losses while effects on modulus of elasticity and Brinell Hardness are less obvious. Indeed, according to ANOVA analysis, values obtained for MOE and Brinell Hardness of samples heat treated under vacuum are not significantly different at 5% level from those of the untreated controls. Meanwhile, values obtained for MOE and Brinell Hardness of samples heat treated under vacuum are significantly different at 5% level indicating the benefits of using vacuum to create the inert conditions for heat treatment.

4. Conclusion

The aim of this study was to evaluate the effect of inert atmosphere, nitrogen versus vacuum, on the weakening of mechanical properties occurring during wood thermal treatment. Results show that wood heat treated under nitrogen presents lower MOR and MOE in bending and lower Brinell hardness comparatively to wood heat treated under vacuum. Of the three mechanical properties investigated, MOR was the most sensitive property to the heat treatment conditions. These results support our previous findings concerning effect of heat treatment atmosphere on chemical composition of heat treated wood indicating higher Klason lignin and carbon content, lower hemicelluloses and neutral monosaccharide's contents for wood treated under nitrogen comparatively to this treated wood under vacuum. Removal of volatile degradation by-products during treatment performed under vacuum is believed to reduce hemicelluloses degradation limiting therefore the weakening of wood mechanical properties due to

their lower level of degradation allowing these latter ones to continue to assure the interface between cellulose and lignin in the cell wall. Recondensation of volatile degradation products within the wood structure during treatments performed under nitrogen is at the origin of the underestimation of true mass loss value explaining the higher level of degradation observed. Finally, the utilization of vacuum during thermal treatment of wood allows also reducing the drying time necessary to stabilize wood mass before thermomodification step limiting the overall treatment duration.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibers Cluster). LERMaB is supported by the French National Research Agency through the Laboratory of Excellence ARBRE (ANR-12- LABXARBRE-01).

References

[1] Rowell RM, Ibach RE, Mc Sweeny J, Nilsson T. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. Wood Material Science and Engineering 2009;4(Issue 1–2):14–22.
[2] Poncsak S, Kocaefe D, Younsi R. Improvement of heat treatment of Jack pine (Pinus banksiana) using thermoWood technology. European Journal of Wood and Woods Products 2010;69(2):281–6.
[3] Tjeerdma BF, Militz H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat treated wood. European Journal of Wood and Wood Products 2005;63:102–11.
[4] Welbacher CR, Brischke C, Rapp OA. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. Wood Material Science and Engineering 2007;2:66–76.
[5] Nguila Inari G, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. Polymer Degradation and Stability 2009;94:365–8.
[6] Šušteršic Ž, Mohareb A, Chaouch M, Pétrissans M, Petrič M, Gérardin P. Prediction of decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. Polymer Degradation and Stability 2010;95:94–7.
[7] Chaouch M, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polymer Degradation and Stability 2010;95:2255–9.
[8] Hakkou M, Pétrissans M, Gérardin P, Zoulalian A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. Polymer Degradation and Stability 2005;91:393–7.
[9] Mburu F, Dumarçay S, Huber F, Pétrissans M, Gérardin P. 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. Bioresource Technology 2007;98:3478–86.
[10] Gonzàlez-Penà MM, Hale MDC. The relationship between mechanical performance and chemical changes in thermally modified wood. Third European conference on wood modification, 15–16 October (2007), Cardiff, UK, The Angel Hotel. p. 169–172.
[11] Bengtsson C, Jermer J, Brem F. Bending strength of heat-treated spruce and pine timber. IRG/WP 02–40242, http://www.irg-wp.org/; 2002.
[12] Korkut S, Mehmet A, Turker D. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) wood. Bioresource Technology 2008;99:1861–8.
[13] Yildiz S, Gezerb D, Yildiz C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. Building and Environment 2006;41:1762–6.
[14] Vernois M. Heat treatment of wood in France—state of art. In: Proceedings of special seminar review on heat treatment of wood, Antibes, France February 9. Hamburg: BFH the Federal Research Centre for Forestry and Forest Products; 2001. p. 39–46.
[15] Hillis WE. High temperature and chemical effects on wood stability. Wood Science and Technology 1984;18:281–93.
[16] Rep G, Pohleven F, Bucar B. Charateristics of thermally modified wood in vacuum. IRG/WP 04-40287, http://www.irg-wp.org/; 2004.
[17] Surini T, Charrier F, Malvestio J, Charrier B, Moubarik A, Castéra P, et al. Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster* Ait., heat-treated under vacuum pressure. Wood Science and Technology 2012;46:487–501.
[18] Allegretti O, Brunetti M, Cuccui I, Ferrari S, Nocetti M, Terziev N. Thermo-vacuum modification of spruce (*picea abies karst.*) and fir (*abies albamill.*) wood. BioResources 2012;7:3656–69.
[19] Candelier K, Dumarçay S, Petrissans A, Lyne Desharnais, Gérardin P, Petrissans M. Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured at a same temperature under different inert atmospheres: nitrogen or vacuum. Polymer Degradation and Stability 2013;98:677–81.
[20] Nguila Inari G, Pétrissans M, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gérardin P. XPS Characterization of wood chemical composition after heat treatment. Surface and Interface Analysis 2006;38:1336–42.
[21] Nguila Inari G, Mounguengui S, Dumarçay S, Pétrissans M, Gérardin P. Evidence of char formation during heat treatment by mild pyrolysis. Polymer Degradation and Stability 2007;92:997–1002.

Conclusion et Perspectives

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 cette amélioration apparaît dès lors liée à la dégradation des hémicelluloses, aux réactions de dépolymérisation et de recondensation de la lignine. Ceci est illustré par l'augmentation du taux de la lignine de Klason et la diminution du taux d'holocellulose. Ces modifications sont à l'origine de l'augmentation de la teneur en carbone et de la diminution de la teneur en oxygène. Il est également établi que cette composition élémentaire est corrélée à la perte de masse générée par le traitement thermique et donc liée à l'intensité de traitement. Ce sont très probablement ces modifications structurelles du bois qui affaiblissent également ses propriétés mécaniques. Les connaissances sur la thermodégradation du bois commencent donc à s'élargir. Même si les réactions élémentaires sont de mieux en mieux connues, il reste toutefois toujours à mieux comprendre comment ces dernières inter-agissent les unes avec les autres, conditionnant ainsi les propriétés finales du matériau.

Les travaux issus de la première partie de ce mémoire ont permis de faire progresser les connaissances sur les transformations chimiques et sur les réactions de thermodégradation intervenant pendant le traitement thermique du bois par pyrolyse douce. Il est établi que les principaux constituants du bois, hémicelluloses, cellulose et lignine ne réagissent pas de la même façon vis-à-vis de la thermo-dégradation. En effet les hémicelluloses sont considérées depuis longtemps comme étant le constituant le plus sensible et donc le plus rapidement dégradé par la chaleur. Cette dégradation se traduit par une formation de sous-produits volatils tels que des composés furaniques (furfural), ou différents acides carboxyliques. La lignine et la cellulose sont moins dégradées dans la gamme de températures considérée. Cette stabilité conduit à une augmentation de la cristallinité de la cellulose et à une thermo-réticulation de la lignine.

Nous avons également mis en évidence l'importance de la nature de l'essence de bois et de l'intensité de traitement. L'analyse TD-GC-MS s'est avérée être un très bon outil afin de simuler le traitement thermique du bois pour ensuite identifier et étudier les différents produits issus de la thermodégradation de ce matériau. Dans un premier temps, il a été montré qu'une grande quantité d'acide acétique est produite lors de thermodégradation des groupes acétyles, présents sur les hémicelluloses, catalysant les réactions de formation de nombreux produits secondaires résultant de la dégradation de la lignine et des hémicelluloses. En tenant compte des différences intrinsèques de

la composition chimique entre les résineux et feuillus, les principaux produits de dégradation identifiés sont similaires, exception faite des motifs méthoxys des unités syringyles, uniquement présents dans les feuillus. Notre travail nous a donc conduit à penser que la cinétique de thermodégradation est influencée par la température et la quantité d'acide acétique libérée pendant le traitement thermique. Le taux de groupes acétyles présents initialement dans le bois peut donc être un paramètre important dans le but de déterminer les conditions de traitement nécessaires pour obtenir un degré de thermodégradation fixé. Suite à ces résultats, nous avons décidé de caractériser les réactions de formation de ces produits volatils. En posant comme hypothèse que ces produits de dégradations provenaient d'une réaction chimique globale d'ordre 1, les analyses de TD-GC-MS ont permis de déterminer les énergies d'activation des réactions de formation de ces produits lors du traitement thermique. En mettant l'accent sur la formation d'acide acétique, de furfural et de vanilline, nous avons montré que l'énergie d'activation correspondant à ces trois produits était plus faible lors du traitement thermique des feuillus en comparaison à celle des résineux. Cette étude nous a permis de confirmer, à partir des énergies d'activation que les feuillus sont plus thermo-sensibles que les résineux. De plus, quelque soit la nature de l'essence du bois traité, l'énergie d'activation correspondant aux réactions de formation de l'acide acétique est plus importante que celle de la vanilline. Cette énergie traduit donc le fait que même si il est souvent admis que les hémicelluloses sont les premiers constituants du bois dégradés lors du traitement thermique, la lignine est également fortement affectée par différentes réactions de thermodégradation, dans la plage de températures utilisée lors de nos travaux.

Pour prolonger notre étude sur les réactions de dégradation des principaux composants du bois, nous avons réalisé un autre type d'analyse sur des fractions d'holocelulose et de lignine de Klason. Ces analyses thermogravimétriques couplées à des mesures de DSCs, réalisées en collaboration avec l'équipe « Wood Technology » du laboratoire « Norwegian Forest and Landscape Institute », nous a permis de compléter nos connaissances sur les cinétiques de thermodégradation entre les espèces, feuillus et résineux, en montrant une nette différence au niveau de la dégradation thermique de leur lignine. Même si les hémicelluloses de résineux sont moins dégradées que celles des feuillus, pour une même intensité de traitement, leurs cinétiques respectives de thermodégradation sont plus proches l'une de l'autre. De plus, cette étude a montré de fortes corrélations entre les énergies de réactions détérminées, la perte de masse due au traitement, le ratio 0/C et l'évolution de couleur ΔE du bois.

Dans une seconde partie nous nous sommes intéressés à un aspect plus industriel du procédé: l'influence de la nature de l'atmosphère utilisée. Très peu d'études ont été menées sur la

comparaison entre différents types de traitements thermiques dont les vecteurs de chaleur sont différents. Nous avons donc étudié l'influence de l'atmosphère sur les modifications physico-chimiques du bois. Pour ce faire le traitement sous vide a été comparé à un traitement sous azote. A priori il nous semblait plausible que le vide soit suceptible de pouvoir déplacer les équilibres réactionnels de thermodégradation du bois et ainsi de diminuer les cycles de traitements. Outre le fait que l'utilisation du vide diminue nettement la durée de la phase de séchage du bois, nous avons montré au travers de ce travail que le bois traité sous azote présente un taux de lignine et de carbone plus important et un taux d'hémicelluloses plus faible que le bois traité sous vide. Nous avons expliqué ces résultats par le fait que le vide permet d'extraire, tout au long du traitement, une partie des produits volatils formés au cours de la thermodégradation limitant ainsi leur recondensation, la thermo-réticulation des lignines, ainsi que la dégradation des polysaccharides du bois. La perte de masse réelle du bois traité sous vide serait, en fait, plus faible que la perte de masse du bois traité sous azote, pour des intensités de traitement identiques, du fait des réactions de recondensation exitant dans le dernier cas. D'autre part nos campagnes d'essais mécaniques sur ces bois montrent que l'affaiblissement du MOE et du MOR en flexion mais aussi de la dureté Brinell du bois traité sous vide est plus faible que celui d'un bois traité sous azote. Pour une même intensité de traitement et une durabilité similaire, le vide permet donc de moins dégrader les principaux constituants de bois, comparativement à un traitement sous azote et serait donc un moyen interressant de mieux contrôler les réactions de thermodégradation.

Les résultats obtenus permettent de compléter les connaissances sur les mécanismes de réactions de thermodégradation du bois, dans le but d'alimenter les modèles de pilotage de four et/ou de contrôle qualité du bois traité. Ces résultats ouvrent également de nombreuses perpectives et compléments d'expérimentation. Dans un premier temps, dans le but de confirmer et d'approfondir notre étude sur les produits volatils issus de la thermo-dégradation et des différents chemins réactionnels de cette dernière, il semblerait intéressant de reproduire les mêmes lots d'essais sur les fractions d'holocelluloses, de celluloses et de Milled Wood Lignine relatives aux différentes essences étudiées et notament de comparer les sensibilités d'hémicelluloses issus de feuillus ou de résineux. De plus, cette étude pourrait être complétée par une quantification précise des différents produits formés au cours de la thermodégradation du bois. Les mesures de la perte de masse suite à la thermodesorption du bois pourraient enrichir nos résultats et ainsi faciliter la mise en équation des différentes réactions engendrées, dans notre travail de modélisation, tout en continuant à nous axer sur les études antérieures (relation ML, WL, O/C). Dans la continuité de cette étude, nos résultats issus des traitements à petite échelle réalisé au sein du thermo-desorbeur pourraient être comparés

à ceux d'un traitement thermique industriel. Un système de captage de ces produits de dégradation pourrait ainsi être mis en place à la sortie du pilote et nous permettrai de valider définitivement la pertinence de notre étude sur les cinétiques de thermodégradation. Une analyse des volatiles en dynamique serait également à envisager dans le but de suivre l'évolution de leur formation au cours de la thermodégradation du bois. Un travail de modélisation des réactions de formation de ces produits pourrait en découler afin de prévoir les propriétés finales du bois traité. Une étude plus poussée que celles déjà effectuées, des extractibles après cuisson pourrait également nous fournir des informations intéressantes. Toujours dans cette optique de mieux contrôler et paramétrer la cuisson et les propriétés finales du bois traité, il serait enviseageable de placer un système permettant de calculer les valeurs de DSC, sur le pilote de traitement thermique, afin de déterminer si ce type de calorimétrie peut constituer une méthode de contrôle-qualité à l'échelle industrielle. En effet, à petite échelle et sur des échantillons de faibles quantités (mg), les analyses réalisées sur la TG-DSC ont montré une forte corrélation entre l'intensité de traitement, la perte de masse, le rapport O/C et la valeur de la DSC. Cette valeur de DSC est proportionelle à la masse de l'échantillon à traiter et ainsi qu'à la quantité de chaleur qu'il absorbe au cours de son traitement thermique. La masse est déjà enregistrée en dynamique par notre pilote. Il suffirait juste de mesurer la température du bois est la température d'une zone témoin située dans le four. Ce système de mesure serait ensuite relié à un appareillage de DSC afin d'en obtenir les données.

Il semblerait également très important de reprendre des expérimentations sous vide pour déterminer avec plus de précision le seuil minimal de perte de masse à partir du quel le bois devient durable et vérifier ainsi si il n'est pas possible de descendre en dessous des 12%, initiallement retenus suite à des réactions effectuées sous azote. Finalement, de l'imagerie microscopique du bois traité au sein du pilote pourrait compléter le travail portant sur l'influence du vide sur les propriétés finales du matériau. Il serait intéressant d'y observer l'amaincissement des parois cellulaires ainsi que la dégradation de ces principaux composants en plaçant des marqueurs de coloration sur la lignine ou la cellulose, tel que l'acriflavine, l'acridine ou la safranine. D'autres types de marqueurs peuvent également être utilisés pour des études enzymatiques. En effet, lors du traitement thermique la lignine est modifiée, puis les hémicelluloses dégradées. Il serait très intéressant de comprendre pourquoi et comment le bois traité se fait moins attaquer par les champignons que le bois témoin. Il s'agirait donc d'être capable d'identifier et de suivre les actions des enzymes fongiques, sur l'holocéllulose et la Lignine des bois non traités et des bois traités en fonction de l'intensité du traitement thermique.

Références bibliographiques

Ahajji A., Diuopf P.N., Aloui F., Elbakali I., Perrin D., Merlin A. Georges B. (2008). Influence of heat treatment on antioxidant properties and coulor stability of beech and spruce wood and their extractives. Wood Science and Technology DOI 10.1007/s00226-008-0208-3.

Allegretti O., Brunetti M., Cuccui I., Ferrari S., Nocetti M., Terziev N. (2012). Thermovacuum modification of spruce (picea abies karst.) and fir (abies albamill.) wood. BioResources 7, 3656-3669.

Akyildiz, M.H., Ates, S. (2008). Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) on some wood species in Turkey. Res. J. Agri. Biol. Sci, Volume 4, Issue 6, 660-665.

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.

Andersons B., Chirkova J., Andersone I., Irbe I. (2012). Prediction of the properties of soft decidious wood in thermal modification. Workshop Cost Action FP0904, Nancy, France, 96-97.

ASTM Standard method (1998). Standard test method for ethanol toluene solubility of wood. Norme n°04.10. D 1107-96.

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.

Bakara B.F., Hizirogluc S., Tahira P. Md (2013). Properties of some thermally modified wood species. Materials & Design 43, 348–355.

Bhat K. M., Thulasidas P. K., Maria Florence E. J., Jayaraman K (2005). Wood durability of home-garden teak against brown-rot and white-rot fungi. Trees 19, 654 - 660.

Bekhta P., Niemz P. (2003). Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce woo. Holzforschung, 57 (5), 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, Nº IRG/WP 02-40242.

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., and Hirai, N. (2005). Study of crystalline behaviour of heat-treated wood cellulose during treatments in water," Journal of Wood Science, 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.

Borgin K., Corbett K. (1970). The stability and weathering properties of wood treated with various oils. Plast Paint Rubber. 14 (5), 69-72.

Bourgois 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.

Brosse N., El Hage R., Chaouch M., Pétrissans M., Dumarçay S. and Gérardin P. (2010). Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment, *Polymer Degradation and Stability*, doi:10.1016/j.polymdegradstab. 2010.05.018.

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. and Gérardin P. (2010) a. 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.

Chaouch M. (2010) b. 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. *Thèse de l'Université henri Poincaré Nancy 1.*

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.

Desobry S., Barthelemy E (2006). Etat des connaissances relatives aux traitements des matériaux en bois au contact du vin et des boissons alcoolisées. Perspectives pour une évaluation des risques. Agence Française de sécurité sanitaire des aliments 49 pages.

Dilik T., Hiziroglu S. (2012). Bonding strength of heat treated compressed Eastern redcedar wood. Materials and design 42, 317-320.

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. and Guyonnet R. (1998). Optimisation d'un traitement thermique du bois via un plan fractionnaire. Analusis Magazine, 26(8), 39-44.

Edvarsden K., Sandland K. (1999). Increased drying temperature - Its influence on the dimensional stability of wood. Holz als Roh und Werkstoff. 57, 207-209.

EN 335-2 (1992) : Durabilité des bois et de matériaux dérivés du bois - Définition des classes de risque d'attaque biologique - Partie 2 : application bois massif.

EN 350-1 (1994) : 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.

EN 113 (1996) : 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.

Esteves B., Domingos I., Pereira H. (2007) a. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200ºC. For. Prod. J. 57 (1/2), 47-52.

Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. (2007) b. 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. (2008) a. Quality assessment of heat-treated wood by NIR spectroscopy. Holz Roh Werkstoff. 66, 323-332.

Esteves B. M., Domingos I. J., Pereira H. M. (2008) b. Pine wood modification by heat treatment in air. BioResources. 3(1), 142-154.

Esteves B., Graça J., Pereira H. (2008) c. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. Holzforschung, 62, 344-351.

Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. (2008) d. Heat induced colour changes of pine (Pinus pinaster) and eucalypt (Eucalyptus globulus) wood. Wood Science and Technology. 42(5) 369-384.

Fengel D., Wegener 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.

Frühwald E. (2007). Effect of high-temperature drying on properties of Norway spruce and larch. Holz Roh Werkst 65, 411-418.

Gomez-Serrano V, Valenzuela-Calahorro C., Pastor-Villegas J. (1993). Characterization of rockrose wood, char and activated carbon. Biomass and Bioenergy, Volume 4, Issue 5, 355-364.

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. (2009) a. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modifies wood. Polymer degradation and stability. 94, 2184-2193.

González-Peña M.M., Hale M.D.C. (2009) b. Rapid assessment of physical properties and chemical composition of thermally modified wood by mid-infrared spectroscopy. Wood Science and Technology. 10, 1-20.

Gunduz G., Aydemir D., Karakas G. (2009). The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.) wood and changes in physical properties. Materials and Design, volume 30, issue 10, 4391-4395.

Haluk J.P. (1994). Composition chimique du bois dans « Le bois : matériau d'ingénierie », Ed. A.R.BO.LOR.

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.

Hietala S., Maunu S., Sundholm F., Jämsa S., Viitaniemi P. (2002). Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements. Holzforschung. 56, 522-528.

Hill C. (2006). Wood Modification, Chemical Thermal and other Processes. Wiley serie in Renewable Resources. 1, 99-126.

Hillis W. E. (1971). Distribution, Properties and Formation of Some Wood Extractives. Wood Science and technology, Volume 5, 272-289.

Hon D.N.S., Shiraishi N. (1991). Wood and cellulose chemistry, Marcel Dekker Inc.

Horvath A. L. (2006). Solubility of Structurally Complicated Materials: I. Wood. Journal of Chemistry, Volume 35, No. 1, 77-92.

Huang X., Kocaefe D., Kocaefe Y., Boluk Y., Krause C. (2013). Structural analysis of heat-treated birch (Betule papyrifera) Surface during artificial weathering. Applied Surface Science 264, 117–127.

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.

Jun L.S., Kocaefe D., Zhang J. (2007). Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. Holz Roh Werkst 65:255-259.

Jodin, P. (1994). Le bois matériau d'ingénierie. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine, Nancy, France. 433 pages.

Kamdem 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.

Kamdem DP., Pizzi A. and Jermannaud A. (2002). Durability of heat-treated wood. Holz als Roh- und Werkstoff, 60, 1-6.

Kasemsiri P., Hiziroglu S., Rimdusit S. (2012). Characterization of heat treated eastern redcedar (Juniperus virginiana L.). Journal of Materials Processing Technology, Volume 212, Issue 6, 1324-1330.

Kocaefe D., Poncsak S., Boluk Y. (2008). Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. Bioresources, 3, 517-537.

Kocaefe D., Poncsak S., Tang J.J., Bouazara M. (2010). Effect of heat treatment on the mechanical properties of North American jack pine: thermogravimetric study. J Mater Sci, 45, 681–687.

Kotilanen R. (2000). Chemical changes in wood during heating at 150-260°C. Department of Chemistry. Finland, University of Jyväskylä, pp. 51.

Korkut D.S., Guller B. (2008). The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri Medw*.) wood. Bioresource Technol, 99 (8), 2846-2851.

Korkut D., Korkut S., Bekar I., Budakçı M., Dilik T., Çakıcıer N. (2008). The effects of heat treatment on the physical properties and Surface Raughness of Turkish Hazel (*Corylus colurna* L.) wood. *International Journal* of Molecular Sciences 9, 1772-1783.

Korkut S., Kocaefe D. (2009). Effect of heat treatment on wood properties. Duzce Univ. J. Forest., 5 (2), 11–34.

Korkut S., Korkut D.S, Kocaefe D., Elustondo D., Bajraktari A., Çakıcıer N. (2012). Effect of thermal modification on the properties of narrow-leaved ash and chestnut. Industrial Crops and Products 35, Issue 1, 287–294

Korkut S. (2012). Performance of three thermally treated tropical wood species commonly used in Turkey. Industrial Crops and Products, Volume 36, Issue 1, 355-362.

Kotilanen, R. (2000). Chemical changes in wood during heating at 150-260°C. Department of Chemistry. Finland, University of Jyväskylä, pp. 51.

Krogell J., Korotkova E., Eränen K., Pranovich A., Salmi T., Murzin D., Willför S. (2013). Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor - Effects of wood particle size. Bioresouce Technology, volume 20, 143-212.

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. (2000) a. Vibrational properties of heat-treated green wood. Journal Wood Science.46, 63-67.

Kubojima Y., Okano T., Ohta M. (2000) b. Bending stength of heat-treated wood. Journal Wood Science. 46, 8-15.

Leclercq, A. (1981). Relations entre la structure anatomique du bois de hêtre (Fagus sylvatica L.) et ses propriétés physiques et mécaniques. Bulletin de Recherches Agronomiques de Gembloux, 16(1):3-26.

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.

Loferski J.R. (2001). Technologies for wood preservation in historic preservation. Archives and Museum Informatics. 13, 273-290.

López M., Huerta-Pujol O., Martínez-Farré F.X., Soliva M. (2010). Approaching compost stability from Klas on lignin modified method: Chemical Stability Degree for OM and N quality assessment. Resources, Conservation and Recycling, 55, 171-181.

Mayes D., Oksanen O. (2002). Thermowood Handbook, Thermowood, Finnforest, Stora.

Mburu F., Dumarçay S., Bocquet J.-F., Pétrissans M. et Gérardin P. (2008). Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of *Grevillea robusta* wood. Polymer Degradation and Stability, 93 (2), 401-405.

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.

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. and Vittaniemi 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, 192-197.

Militz, H. (2002). Heat treatment of wood: European Processes and their background. In: International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, Nº IRG/WP 02- 40241.

Mitsui K., Takada H., Sugiyama M., Hasegawa R. (2001). Changes in the properties of lightirradiated 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 lightirradiation and heat treatment. In: Abstracts of the First European Conference on Wood Modification, Belgium.

Mitsui K., Murata A., Kohora M., Tsuchikawa S. (2003). Color modification of wood by light irradiation and heat treatment. In: Van Acker J, Hill CAS, editors. Proceedings of the first European conference on wood modification, Ghent, Belgium; pages 43–52.

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.

Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsa S., Viitaniemi P. (2004). Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance raman spectroscopie. Journal of wood chemistry and technologie. 24(1), 13-26.

Ozcan S., Ozcifci A., Hiziroglu S., Toker H. (2012). Effects of heat treatment and surface roughness on bonding strength. Construction and Building Materials, Volume 33, 7-13.

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 modiefied beech wood, their reduction by solvent extraction and fungicidal effect of the organic solvent extracts. Wood material science and engineering. 1 (2), 61-66.

Pétrissans M., Gérardin P., El Bakali I. and Serraj M. (2003). Wettability of heat-treated wood. Holzforschung, 57(3), 301-307.

Pollet B., Weiland J.-J., Guyonnet R. et Lapierre C. (2001). Rétification du pin maritime : structure des lignines et propriétés du bois. Les Cahiers Scientifiques du Bois, 2, 155-165.

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. and Younsi R. (2010). Improvement of heat treatment of Jack pine (Pinus banksiana) using ThermoWood technology. European Journal of Wood and Woods Products, 69(2), 281-286.

Priadi T. and Hiziroglu S. (2013). Characterization of heat treated wood species. Materials and Design 49, 575–582.

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.O. and Sailer M. (2000). Heat treatment in Germany. Proceedings of Seminar "Production and development of heat treated wood in Europe", Nov. 2000, Helsinki, Stockholm, Oslo.

Ruyter H.P. (1989). European patent Appl. No. 89-203170.9.

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.

Todorović N., Popović Z., Milić G., Popadić R. (2012). Estimation of heat-treated beechwood properties by color change. BioResources, 7(1), 799-815.

Venalainen M., Anni M., Saranpa H. P., Kainulainen P., Tiitta M., Velling P. (2004). The concentration of phenolics in brown-rot decay resistant and susceptible Scots pine heartwood. Wood Sciences and Technology. 38, 109–118.

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 Nº 5678324 (US005678324).

Visakh P. M., Thomas S. (2010). Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. Waste and Biomass Valorization, Volume 1, Issue 1, 21-134

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.

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, Nº IRG/WP 02-40229.

Welzbacher, C., Brischke, C. and Rapp, A. (2007). Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. Wood Material Science and Engineering, 2(2), 66–76.

Wikberg H., Maunu S. (2004). Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by 13C CPMAS NMR. Carbohydrate Polymers. 58, 461-466.

Willems W. and Militz H. (2013). From chemical process monitoring to direct control of thermally modified wood properties. COST Action FP0904, 3rd Conference: "Evaluation, processing and prediction of THM treated wood behaviour by experimental and numberical methods", Iasi, Romania.

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 thermotreated beech wood. Wood Science and Technology. 41, 523-536.

Woessner P. (2008). Influence d'un traitement thermique sur la résistance mécanique du bois de pin, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 126 p.

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 Preservation, Document No. 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. and Kotilainen, R. (1984). Heat behavior of Pinus sylvestris and Betula pendula at 200-230°C. Wood and Fiber Science, 32(2), 138–143

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.

Zawadzki, J. and Wisniewski, M. (2002). 13C NMR study of cellulose thermal treatment. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62,111-121.

Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère.

Mots clefs: Cinétiques de thermodegradation, intensité de traitement, modifications physico-chimiques, produits de dégradation, traitement thermique du bois.

Résumé :
Le bois traité thermiquement connaît depuis quelques années un essor important du fait de son caractère non biocide et de son faible impact environnemental. En effet, le principe de ce traitement est basé sur la modification chimique des biopolymères par thermodégradation, en évitant l'imprégnation de produits chimiques ; en fin de vie le matériau peut donc être très facilement ré-utilisé ou recyclé. Ce traitement améliore la stabilité dimensionnelle ainsi que la durabilité fongique du bois. Il constitue un moyen de valorisation d'essences européennes peu durables pour une utilisation extérieure. L'amélioration des ces paramètres se fait au détriment des propriétés mécaniques du bois qui ont tendance à s'affaiblir. Aujourd'hui, plusieurs types de procédés sont utilisés pour réaliser le traitement thermique du bois. Ces différentes méthodes se distinguent entre autre par la nature du milieu dans lequelle se déroule le traitement : fumée, vapeur d'eau, vide plus ou moins poussé, azote, immersion dans un bain d'huile. La durabilité de ce nouveau matériau bois est fortement liée au degré de thermodégradation des polymères, qui elle-même dépend des conditions et de l'intensité du traitement (couple temps-température). Un pilote de traitement thermique par conduction, pouvant travailler sous vide ou sous azote, permettant une mesure dynamique de la masse est utilisé afin de mieux comprendre l'influence de l'atmosphère sur les réactions chimiques de dégradation. Les résultats obtenus, pour des échantillons de sections industrielles, montrent que l'utilisation du vide permet d'éliminer, de l'enceinte de traitement, les produits volatils se formant au cours du traitement conduisant à des taux d'extractibles et de lignine de Klason plus faibles du fait de la non recondensation des produits de dégradation. Cette disparition ou limitation du phénomène de recondensation des produits volatiles engendre des pertes de masse (ML) pour une même intensité de traitement plus faibles et permet d'expliquer les taux de polysaccharides plus élevés pour un traitement sous vide. Des analyses fines ainsi que l'étude des cinétiques des réactions de thermodégradation ont permis de confirmer la plus grande sensibilité des feuillus vis-à-vis de la thermodégradation (en comparaison aux résineux). De plus, ces analyses ont permi d'identifier les principaux produits de thermodégradation du bois qui varient en fonction de l'intensité du traitement. Cela à permis de montrer, à l'aide des énergies d'activations, une thermo-sensibilité plus importante de la lignine que de l'hollocellulose pour des températures inférieures à 230°C, à plus haute température cette tendance s'inverse.
Le fruit de ces travaux est donc une progression significative des connaissances de bases concernant les mécanismes de thermodégradation ainsi que leurs relations avec les paramètres de traitement.

Characterization of physical and chemical changes occurring during wood thermal degradation. Influence of treatment intensity, wood species and inert atmosphere.

Keywords: Heat treatment of wood, physical and chemical changes, products of thermal degradation, thermal degradation kinetics, treatment intensity.

Abstract:
For several years, heat-treated wood is more and more used because of its non-biocide behavior and its low environmental impact. This sort of treatment is based on biopolymer chemical degradation by heat transfer, without additional chemical products impregnation; re-utilization or recycling of these products are possible at the end of life of the material. This process improves the dimensional stability and the decay resistance of wood. It allows valorizing European wood species with low durability for an exterior utilization. These improvements come at the expense of wood mechanical properties of wood which weak. Several types of heating processes exist currently differing mainly by the nature of the inert atmosphere used during treatment: smoke, steam, vacuum, nitrogen, oil. The durability of this new wood material is strongly correlated to the degree of polymers thermal degradation depending on the conditions and the treatment intensity (time-temperature). A conducting heat treatment pilot using nitrogen or vacuum and allowing dynamic record of mass loss is used to understand better the atmosphere influence on the chemical degradation reactions. The results on industrial size wood samples show that utilization of vacuum permit the elimination of volatile products formed during heat treatment and accumulated in oven, leading to lower extractives and Klason lignin contents due to the non recondensation of thermal degradation products. Elimination or limitation of the formation of recondensation products generates a lower mass loss for same treatment intensity and explains the lower polysaccharides degradation during a vacuum process than a nitrogen treatment. Fine chemical analyses and the study about thermal degradation reaction kinetics have allowed to confirm the higher sensibility of hardwood than softwood to thermal degradation. In addition, these analyses have permitted the volatile thermal degradation products identification related to the treatment intensity. Subsequently, activation energies have shown a higher thermal sensibility of lignin than holocelluloses for temperatures below 230°C. This trend is reversed at higher temperatures.
The result of this work is a significant increase in basic knowledge about the mechanisms of wood thermal degradation as well as their relations with the processing parameters.