

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR  
DAVE LÉTOURNEAU  
B.Sc. (CHIMIE)

ÉVALUATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE TRAITEMENT SUR  
LES PROPRIÉTÉS DU PIN GRIS *PINUS BANKSIANA LAMB.*



### *Mise en garde/Advice*

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

## RÉSUMÉ

Les humains tentent depuis toujours de prolonger la durée de vie utile des constructions faites de bois en imprégnant celles-ci de différents produits chimiques (arséniate de cuivre et de chrome (ACC), créosote...). Avec les pressions de plus en plus fortes des environmentalistes, les industries cherchent de nouveaux modes de préservation du bois qui seraient plus écologiques. L'une de ces avenues pourrait bien être le traitement thermique du bois à haute température. Les conséquences exactes que pourraient avoir ce procédé sur les essences de bois québécoises ne sont pas très bien connues. Des changements sur les paramètres mécaniques du bois traité thermiquement sont souvent observés. Il faut donc optimiser le procédé aux essences locales afin de connaître l'impact des températures finales de fournées (120°, 160°, 190° et 220°C) sur les polymères, les extractibles contenus dans les parois cellulaires, l'état cellulaire et quelques propriétés mécaniques du pin gris (*Pinus banksiana Lamb*).

La matrice polymérique du pin gris est affectée pour chacune des températures de traitement. La chromatographie gazeuse en phase inverse indique une perte possible de groupements polaires à l'un ou l'autre des constituants majeurs des parois cellulaires. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en phase solide, montre que la cellulose amorphe est moins stable thermiquement que le cellulose I cristalline. Aussi, il y a un changement de la conformation de liens glycosidiques de l'holocellulose. Quant à la lignine, ce polymère est le plus stable thermiquement. L'analyse gravimétrique des extractibles révèle une augmentation d'extractibles à mesure que la température de traitement augmente. Cette augmentation serait le résultat de la dépolymérisation s'opérant dans l'holocellulose, en particulier la cellulose amorphe.

L'analyse anatomique des échantillons de pin gris informe que la qualité cellulaire globale se dégrade quand la température de traitement augmente, alors que le pourcentage de cellules affectées par le décollement est le seul, parmi les trois critères (décollement, éclatement et fente), qui n'évolue pas en croissance quand la température du traitement augmente.

Les tests mécaniques permettant de déterminer le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR) démontrent que le MOE n'est pas affecté par l'augmentation de la température de traitement, alors que le MOR diminue à mesure que la température augmente. Quant à la dureté Hm, elle ne varie pas en fonction de l'augmentation de la température de traitement.

La température a un effet négatif direct sur le pourcentage de cellules détériorées globalement. Cette détérioration cellulaire est majoritairement causée par la dépolymérisation de l'holocellulose, suspectable par l'augmentation de la quantité des extractibles du pin gris et par la FTIR. Cette dépolymérisation, provoquée par le traitement thermique et observable microscopiquement, semble avoir un effet négatif sur le MOR.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs Cornelia Krause et Mohamed Bouazara pour leurs précieux conseils. Un remerciement plus particulièrement à Cornelia Krause pour m'avoir donné le goût aux sciences du bois et s'être montrée disponible à mes nombreuses questions tout au long de ma formation.

Merci également à Sonia Pedneault, technicienne au Laboratoire d'écologie végétale, pour la réalisation de certaines coupes minces et pour m'avoir appris les rudiments de la microtomie. Merci à messieurs Germain Savard et Pierre-Yves Plourde pour leur patience et leur aide constante. Merci aussi à Denis Walsh pour son aide au niveau des statistiques. Merci à tous les gens du Groupe de recherche sur la thermotransformation du bois (GRTB) qui m'ont fait confiance. Je m'en voudrais également de passer sous silence certains gens du Laboratoire Lasève qui m'ont été d'une aide précieuse : Serge Lavoie et André Pichette.

Merci à Audrey Rioux pour son soutien moral et technique. Sans elle, ma vie en dehors de ce projet aurait sans doute été moins revigorante. Je tiens à remercier tous les gens du Laboratoire d'écologie végétale qui m'ont fait passer de beaux moments de rigolades en leur compagnie, ainsi qu'à tous les gens qui croient en moi. Ce travail a été rendu possible grâce au support financier de la Fondation UQAC.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
CHAPITRE I INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE II REVUE LITTÉRATURE.....	5
2.1 Description du Pin gris .....	6
2.1.1 L’aspect macroscopique du Pin gris .....	7
2.1.2 L’aspect microscopique du Pin gris.....	8
2.1.3 Les constituants chimiques du Pin gris.....	10
2.1.3.1 La cellulose.....	12
2.1.3.2 L’hémicellulose .....	13
2.1.3.3 La lignine.....	14
2.1.3.4 Les extractibles et matières inorganiques.....	16
2.1.4 Propriétés mécaniques .....	16
2.2 Traitement thermique à haute température .....	18
2.2.1 Historique.....	18
2.2.2 Les technologies existantes et les propriétés du nouveau matériau.....	19
2.2.3 Le bois utilisé pour le traitement thermique haute température	20
2.2.4 Facteurs qui influencent les modifications du bois.....	20
2.2.5 Utilisations potentielles du bois thermotransformé .....	21
CHAPITRE III MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	23
3.1 Réalisation des fournées .....	24

3.2	Analyse chimique .....	26
3.2.1	Préparation des échantillons .....	26
3.2.2	Caractérisation du bois.....	26
3.2.2.1	Préparation de la matrice polymérique et de la lignine de Klason.....	26
3.2.2.1.1	La matrice polymérique.....	26
3.2.2.1.2	Lignine de Klason.....	28
3.2.2.2	Caractérisation de la lignine de Klason et matrice de polymères par FTIR.....	30
3.2.2.3	Caractérisation de la matrice de polymères du pin gris par CGI .....	31
3.2.2.4	Étude gravimétrique des extractibles .....	34
3.3	Analyse anatomique.....	35
3.3.1	Préparation des échantillons .....	35
3.3.2	Caractérisation du bois.....	35
3.4	Analyse mécanique.....	36
3.4.1	Préparation des échantillons .....	36
3.4.1.1	Test de flexion statique à trois points.....	36
3.4.1.2	Test de dureté .....	37
3.4.2	Caractérisation du bois.....	37
3.4.2.1	Test de flexion statique à trois points.....	37
3.4.2.2	Test de dureté .....	40
3.5	Analyses statistiques.....	42
CHAPITRE IV	RÉSULTATS.....	44
4.1	Analyse chimique .....	45
4.1.1	Étude gravimétrique des extractibles.....	45
4.1.2	Étude de la matrice polymérique par CGI et FTIR.....	46
4.1.2.1	Étude de la matrice polymérique par CGI.....	46
4.1.2.2	Étude de la matrice polymérique par FTIR .....	49
4.1.3	Étude de la lignine de Klason par FTIR.....	55

4.2	Analyse anatomique.....	58
4.3	Analyse mécanique .....	61
4.3.1	Influence des dimensions des échantillons sur les résultats du test de flexion statique à trois points.....	61
4.3.2	Dureté radiale et dureté tangentielle .....	62
4.3.3	Propriétés mécaniques en fonction de la température de traitement .....	63
4.4	Relations entre les variables étudiées .....	65
CHAPITRE V	DISCUSSION.....	68
CHAPITRE VI	CONCLUSION.....	78
BIBLIOGRAPHIE	.....	80
ANNEXES	.....	89

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b>	<b>Les formes de végétation au Québec.....</b>	<b>6</b>
<b>Figure 2 :</b>	<b>Photographie d'un pin gris.....</b>	<b>7</b>
<b>Figure 3:</b>	<b>Constituants majeurs de la tige d'un arbre .....</b>	<b>7</b>
<b>Figure 4 :</b>	<b>Anatomie du pin gris.....</b>	<b>9</b>
<b>Figure 5 :</b>	<b>Répartition des polymères dans les parois cellulaires.....</b>	<b>11</b>
<b>Figure 6 :</b>	<b>Projection plane de la cellulose et portion d'une macromolécule de cellulose .....</b>	<b>12</b>
<b>Figure 7 :</b>	<b>Galactoglucomannan, Arabinoglucuronoxlan et Galactane. ....</b>	<b>14</b>
<b>Figure 8 :</b>	<b>Représentation partielle de la lignine d'un résineux.....</b>	<b>15</b>
<b>Figure 9 :</b>	<b>Courbe typique d'un test de flexion.....</b>	<b>17</b>
<b>Figure 10 :</b>	<b>Évolution de la température des échantillons de pin gris d'une fournée industrielle à 160°C .....</b>	<b>25</b>
<b>Figure 11 :</b>	<b>Protocole d'extraction de la lignine de Klason .....</b>	<b>28</b>
<b>Figure 12 :</b>	<b>Montage et paramètres du système CGI utilisé .....</b>	<b>33</b>
<b>Figure 13 :</b>	<b>Analyse de l'état cellulaire.....</b>	<b>36</b>
<b>Figure 14 :</b>	<b>Test de flexion statique à trois points .....</b>	<b>39</b>
<b>Figure 15 :</b>	<b>Emplacement des tests de dureté sur chaque face .....</b>	<b>41</b>
<b>Figure 16 :</b>	<b>Rendement global d'extraction (RGE) en fonction de la température finale des fournées .....</b>	<b>46</b>
<b>Figure 17 :</b>	<b>Volumes de rétention moyens des gaz en fonction de la température finale des fournées .....</b>	<b>47</b>



<b>Figure 18 :</b>	<b>Spectre infrarouge de la matrice polymérique du pin gris dans la région de 450 à 4000 <math>\text{cm}^{-1}</math> (Exemple de spectre obtenu avec pin gris dont la température finale de traitement a atteint 220°C). . . . .</b>	<b>49</b>
<b>Figure 19 :</b>	<b>Spectres infrarouges de la matrice polymérique du pin gris dans la région de 1400 à 1750 <math>\text{cm}^{-1}</math>. . . . .</b>	<b>51</b>
<b>Figure 20 :</b>	<b>Spectres infrarouges de la matrice polymérique du pin gris dans la région de 1100 à 1400 <math>\text{cm}^{-1}</math>. . . . .</b>	<b>52</b>
<b>Figure 21 :</b>	<b>Spectres infrarouges de la lignine de Klason du pin gris dans la région de 450 à 400 <math>\text{cm}^{-1}</math>. . . . .</b>	<b>55</b>
<b>Figure 22 :</b>	<b>Pourcentage des cellules décollées en fonction de la température des échantillons . . . . .</b>	<b>58</b>
<b>Figure 23 :</b>	<b>Pourcentage de cellules détériorées globalement en fonction de la température des échantillons. . . . .</b>	<b>60</b>
<b>Figure 24 :</b>	<b>MOE en fonction des dimensions des échantillons et MOR en fonction des dimensions des échantillons. . . . .</b>	<b>61</b>
<b>Figure 25 :</b>	<b>Dureté Hm en fonction de la face. . . . .</b>	<b>62</b>
<b>Figure 26 :</b>	<b>Dureté Hm en fonction de la température des échantillons . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>Figure 27 :</b>	<b>MOE en fonction de la température des échantillons. . . . .</b>	<b>64</b>
<b>Figure 28 :</b>	<b>MOR en fonction de la température des échantillons. . . . .</b>	<b>64</b>
<b>Figure 29 :</b>	<b>MOE en fonction du MOR. . . . .</b>	<b>66</b>
<b>Figure 30 :</b>	<b>MOR en fonction du pourcentage de cellules détériorées globalement .</b>	<b>67</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1 :</b>	<b>Proportion des constituants chimiques du pin gris.....</b>	<b>10</b>
<b>Tableau 2 :</b>	<b>Propriétés mécaniques du pin gris à 12% d'humidité.....</b>	<b>17</b>
<b>Tableau 3 :</b>	<b>Applications possibles du bois thermotransformé. ....</b>	<b>22</b>
<b>Tableau 4 :</b>	<b>Particularités et paramètres des fournées réalisées sur le pin gris.....</b>	<b>24</b>
<b>Tableau 5 :</b>	<b>Nombre d'échantillons utilisés par fournée par volet de recherche. ....</b>	<b>25</b>
<b>Tableau 6 :</b>	<b>Conditions d'analyse de la spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>31</b>
<b>Tableau 7 :</b>	<b>Volumes de rétention moyens des gaz obtenus pour l'analyse CGI.....</b>	<b>47</b>
<b>Tableau 8 :</b>	<b>Analyse des données des spectres infrarouges de la matrice polymérique de pin gris.....</b>	<b>53</b>
<b>Tableau 9 :</b>	<b>Analyse des données des spectres infrarouges de la lignine de Klason du pin gris.....</b>	<b>56</b>
<b>Tableau 10 :</b>	<b>Matrice de corrélation indiquant les probabilités (p) d'accepter l'hypothèse nulle entre les couples de variables .....</b>	<b>65</b>

**CHAPITRE I**  
**INTRODUCTION**

Depuis des milliers d'années, l'homme cherche à prolonger la durée de vie utile des constructions faites en bois en imprégnant celles-ci de différents produits chimiques. Jusqu'à tout récemment, et depuis 1985, les solutions préservatrices utilisées exclusivement en Amérique du Nord étaient de deux familles (Konasewich et Henning 1988) : les produits de préservation solubles dans l'huile (ex : créosote) et les produits de préservation solubles dans l'eau (ex : ACC). Des études avec témoins ont démontré que la préservation du bois, à l'aide d'une préparation chimique, augmente la durée de vie utile du bois d'un facteur de 5 à 15 (Konasewich et Henning 1988), selon l'essence, l'utilisation et l'efficacité du traitement.

Le marché du bois traité chimiquement a évolué assez rapidement pendant les dernières années. En raison des dangers sur la santé et l'environnement que peuvent avoir les matières résiduelles imprégnées de créosote et de ACC, il est interdit sur le continent nord-américain, de traiter du bois au ACC pour des applications résidentielles depuis 2003 (Konasewich et Henning 1988). Comme la préservation du bois s'avère d'une importance économique capitale, l'industrie chimique tente de mettre sur le marché différents produits de remplacement comme le cuivre alcalin quaternaire (CAQ) et l'azole de cuivre (AC). Pour le moment, deux voies en développement semblent plus écologiques que les procédés par imprégnation conventionnels sous pression de produits chimiques soit :

- Le bois issu de procédés émergents visant à améliorer les propriétés du bois (procédé d'acétylation, procédé de furfurylation...).

- Le bois issu d'un traitement thermique à haute température.

Le traitement thermique du bois à haute température est le procédé d'intérêt dans cette étude. Il se définit comme étant une pyrolyse ménagée du bois sous atmosphère contrôlée (CRIQ 2003). Dépendamment de la technologie utilisée, le bois atteint une température finale de traitement aux environs de 200°C. On dit que le bois obtenu par le traitement thermique doit être considéré comme un nouveau matériau, car il possède des propriétés physiques et mécaniques différentes de son état initial. Ce fait est attribuable aux changements chimiques survenus dans les parois cellulaires du bois. Les parois cellulaires sont constituées de trois polymères naturels : cellulose, hémicellulose et lignine (Browning 1967). Les modifications qui se produisent dans ces polymères dépendent de plusieurs facteurs : longueur et température du traitement, taux d'humidité initial du bois, nature du gaz inerte, pression et nature du bois. Comme le traitement thermique à haute température est relativement nouveau en Amérique, les conséquences exactes que peuvent avoir le procédé sur les essences de bois québécoises ne sont pas très bien connues. Afin d'optimiser le procédé aux essences québécoises, de faciliter la mise en marché et de diminuer le coût de production, les recherches dans le domaine de la thermodéformation du bois sont de plus en plus nombreuses. Le but de la présente étude était d'étudier l'influence de la température de traitement sur des propriétés chimiques, anatomiques et mécaniques du pin gris. Pour les températures finales de fournées de  $\pm 120^\circ$ ,  $\pm 160^\circ$ ,  $\pm 190^\circ$

et  $\pm 220^{\circ}\text{C}$ , il y a eu étude des polymères et extractibles contenus dans les parois cellulaires, évaluation de l'état cellulaire et vérification de quelques propriétés mécaniques.

## **CHAPITRE II**

### **REVUE LITTÉRAIRE**

## 2.1 Description du pin gris

Dans la province de Québec, la végétation est divisée en six domaines forestiers (Figure 1). La forêt boréale continue occupe le territoire du Saguenay-Lac- St-Jean (région 02) et cette dernière est constituée majoritairement de résineux. Le pin gris, l'espèce de pin la plus répandue au Canada, est l'un des plus abondants résineux de cette forêt. (Farrar 1995).

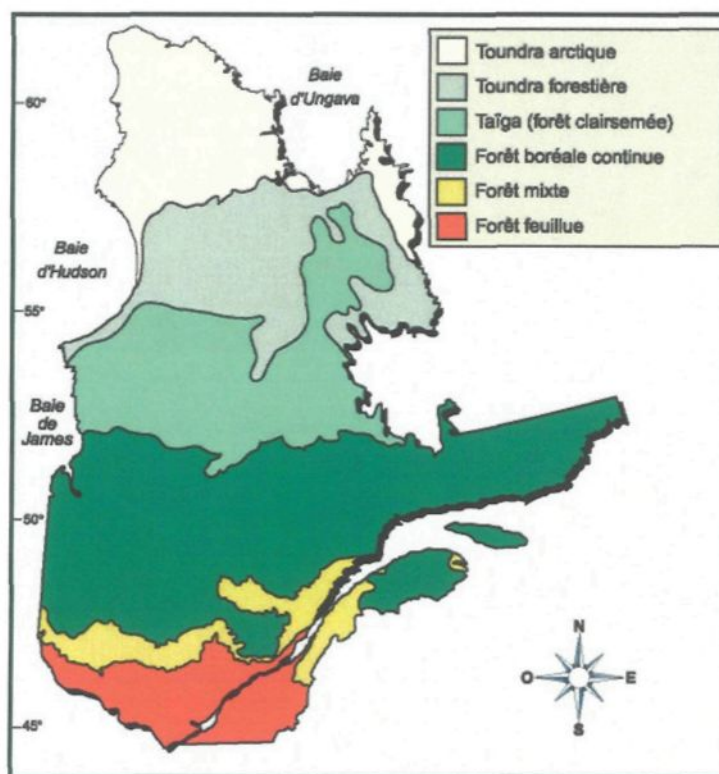


Figure 1 : Les formes de végétation au Québec (Kelly 2003).

Le pin gris adulte peut atteindre une hauteur de 20 m et un diamètre de 30 cm (Figure 2). Cet arbre est une essence commerciale servant à la fabrication de matériaux de construction, aux pâtes et papiers et aux poteaux de téléphone (Farrar 1995).





Figure 2 : Photographie d'un pin gris.

### 2.1.1 L'aspect macroscopique du pin gris

Un arbre se compose de trois régions: les racines, la tige et la couronne. La tige comporte trois sections distinctes (Figure 3): l'écorce, le cambium vasculaire et le xylem (l'aubier et le duramen).

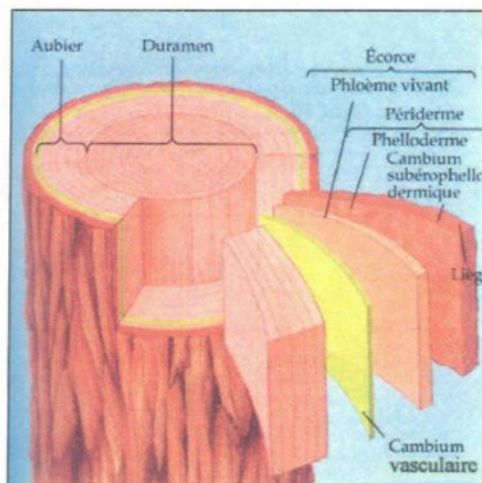


Figure 3: Constituants majeurs de la tige d'un arbre (Campbell et Mathieu 1995).

Premièrement, l'écorce est constituée majoritairement de cellules mortes et a un rôle de protection en limitant les dégâts que peuvent provoquer des attaques externes. Elle se caractérise chimiquement par son haut niveau de polyphénols et d'extractibles (Rowell 2005). Deuxièmement, le cambium vasculaire est une mince couche de cellules vivantes entre l'écorce et l'aubier. Dans cette zone, la division cellulaire provoque la croissance radiale et longitudinale de l'arbre. Les parois cellulaires de cette zone se caractérisent par l'absence de la lignine au profit de la cellulose et de l'hémicellulose. L'aubier procure une certaine stabilité dimensionnelle et mécanique à l'arbre, mais possède surtout un rôle de conduction de la sève brute grâce aux trachéïdes. Finalement, le duramen a pour rôle de soutenir mécaniquement l'arbre et est très résistant aux attaques des micro-organismes, car les nombreux extractibles présents agissent comme des fongicides (Ross 2004). La tige de l'arbre est un matériau anisotrope, car ses caractéristiques diffèrent selon le plan d'observation. Il est donc impératif de caractériser les différents plans avant d'aller plus loin. Le plan transversal se veut perpendiculaire à l'axe de la tige (Figure 4 (Tr)), le plan radial (Figure 4 (R)) traverse le cœur de l'arbre, tandis que le plan tangentiel est tangent aux cernes de croissance (Figure 4 (Ta)).

### **2.1.2 L'aspect microscopique du pin gris**

Les unités de base qui composent la tige d'un arbre sont les cellules. Ces dernières sont produites par division dans les zones des méristèmes apicaux et du cambium vasculaire, permettant une croissance primaire (en longueur) et secondaire (en diamètre).

Le cycle de vie d'un arbre en zone tempérée comprend toujours une saison de croissance et une saison dormante, formant des cernes de croissance (Figure 4 (L)). Les cellules formées au début de la saison de croissance sont les trachéïdes du bois initial (Figure 4 (A)), alors que celles formées plus tard sont les trachéïdes du bois final (Figure 4 (B)). Les cellules du bois final se distinguent par leurs parois cellulaires plus épaisses. Plus de 90 % des cellules présentes chez le pin gris sont des trachéïdes (Ross 2004).

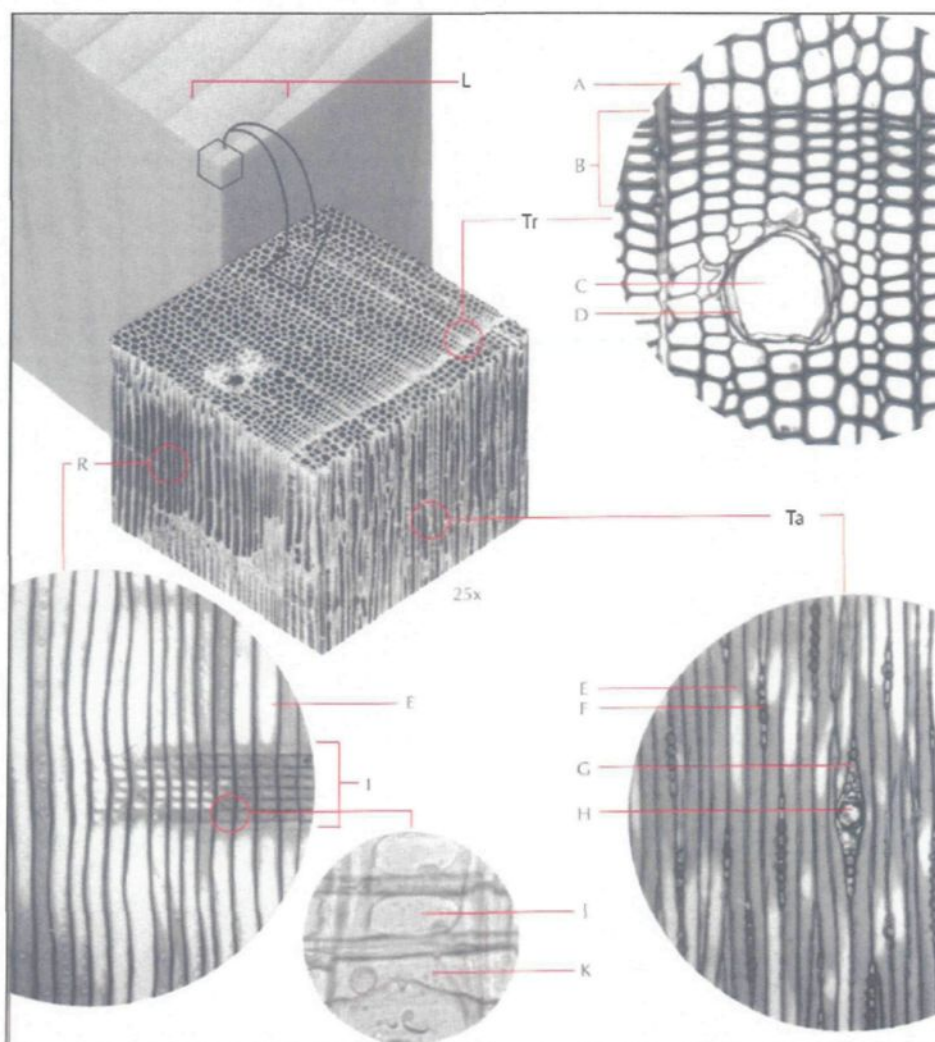


Figure 4 : Anatomie du pin gris (Hoadley 1990).

Les larges cercles perceptibles dans le sens transversal sont des canaux de résine (Figure 4 (C)), tandis que les minces couches entourant ces derniers sont des cellules épithéliales (Figure 4 (D)). Dans la vue tangentielle, les longues trachéïdes sont visibles (Figure 4 (E)). Aussi, les cellules de rayon (parenchymes ou trachéïdes) sont visibles sous forme de petits cercles disposés en étages (Figure 4 (F)). Finalement, un canal de résine (Figure 4 (H)) se trouve entouré de cellules de rayon (parenchymes ou trachéïdes) (Figure 4 (G)). Dans la vue radiale, les longues trachéïdes sont encore visibles (Figure 4 (E)). Les cellules de rayon parenchymes ou trachéïdes forment sept rangés (Figure 4 (I)). Les parenchymes et trachéïdes sont désignées respectivement par J et K (Figure 4).

### 2.1.3 Les constituants chimiques du pin gris

Le xylème du pin gris possède une constitution chimique assez complexe (Tableau 1). Dans un premier temps, il y a les polymères qui composent les parois cellulaires du bois : cellulose, hémicellulose et lignine. Ensuite, il y a les extractibles et les composés inorganiques (Browning 1967).

**Tableau 1 : Proportion des constituants chimiques du pin gris (Rowell 2005).**

<b>Cellulose</b> (%)	<b>Hémicellulose</b> (%)	<b>Lignine</b> (%)	<b>Extractibles</b> (%)	<b>Inorganiques</b> (%)
41.6	25.6	29.8	2.9	0.1

La composition chimique du xylème du pin gris, en particulier pour les polymères constituant les parois cellulaires, varie légèrement du duramen à l'aubier ou encore du bois

initial au bois final (Figure 5). La proportion de lignine est maximale au niveau de la paroi primaire et de la lamelle moyenne, pour ensuite décroître jusqu'à la troisième paroi secondaire ( $S_3$ ). Quant à elle, la proportion d'holocellulose (cellulose et hémicellulose) augmente de la paroi primaire et de la lamelle moyenne jusqu'à la troisième paroi secondaire ( $S_3$ ).

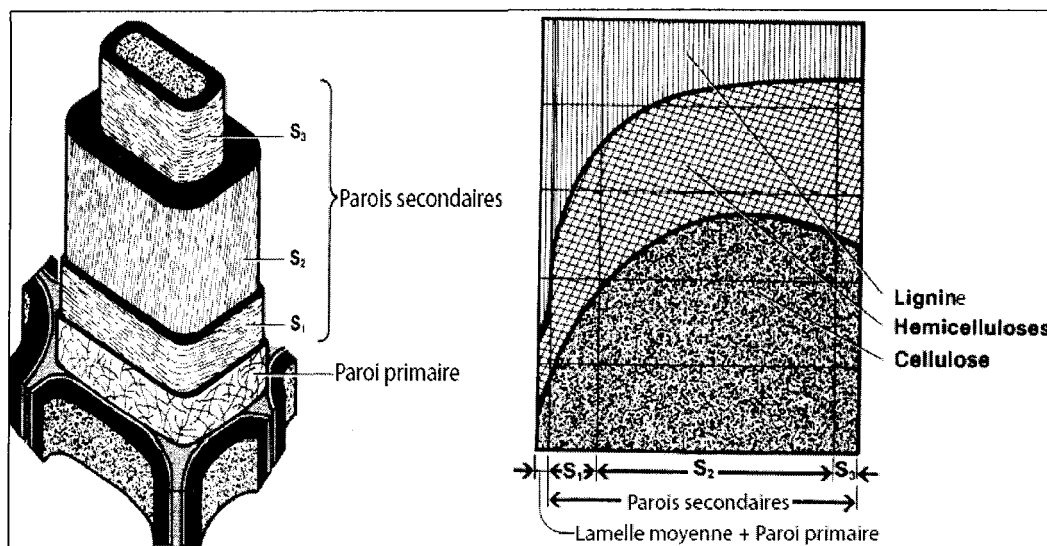


Figure 5 : Répartition des polymères dans les parois cellulaires (Bowyer et Haygreen 1982).

La structure de base de chaque couche d'une paroi cellulaire est constituée de microfibrilles de cellulose, dont les orientations diffèrent d'une couche à l'autre (Figure 5). La cellulose est le composé majoritaire de ces microfibrilles. Ceux-ci sont en fait composés de plusieurs brins de cellulose et d'hémicellulose (micelles) que l'on nomme microfibrilles (Sjöström 1993). Ces microfibrilles tiennent ensemble grâce à la lignine, formant ainsi un complexe hydrate de carbone – lignine. La cohésion de ce complexe est possible grâce à deux types de liens chimiques soit ester (CO-O-C) et éther (C-O-C).

### 2.1.3.1 La cellulose

La cellulose est un polymère de condensation formé à partir d'un sucre simple (glucose), produit par la photosynthèse. C'est un polymère constitué de monomères D-glucopyranose liés entre eux par des liens glycosidiques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Cet homopolysaccharide linéaire possède un degré de polymérisation (DP) variant de 9 000 à 15 000, se traduisant ainsi par une longueur de chaîne d'environ 5  $\mu$ m (Rowell 2005). Les molécules de cellulose sont orientées d'une façon aléatoire et ont une forte tendance à créer des ponts hydrogène en plus de faibles liens de Van der waals intermoléculaires (Figure 6). La cellulose possède une fonction de support. La cellulose amorphe est une région de basse densité en cellulose alors que la cellulose I cristalline est une région de haute densité en cellulose.

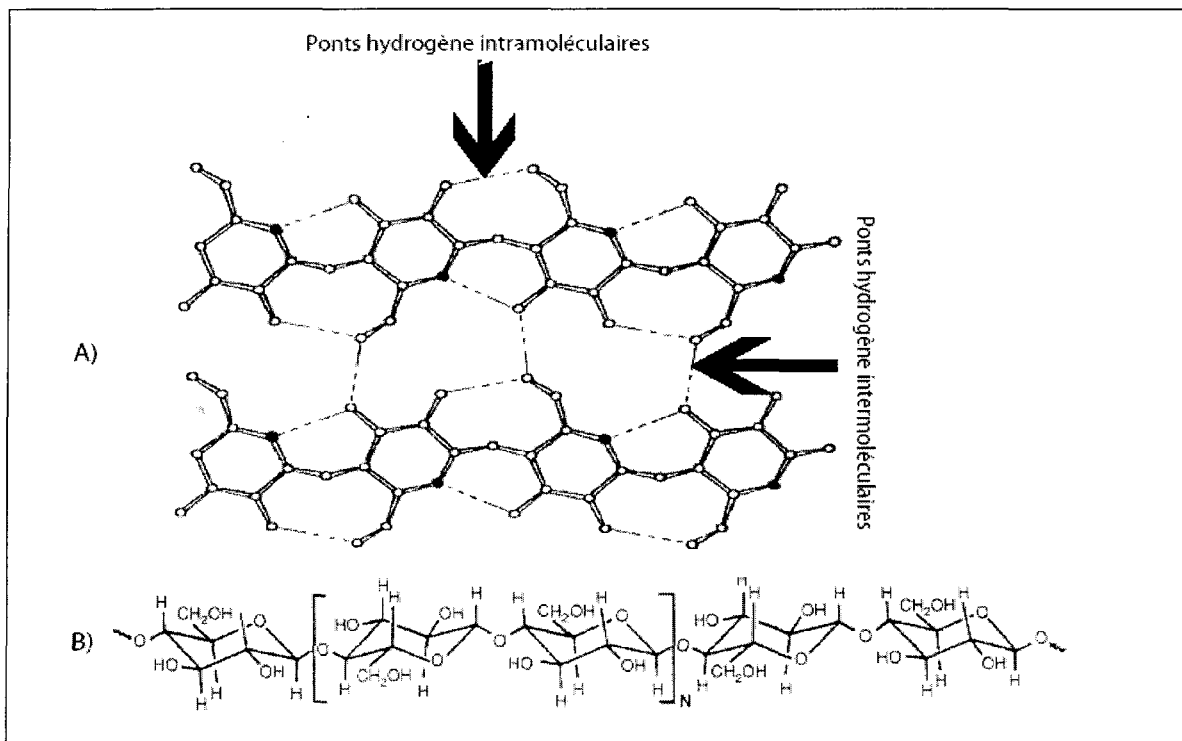
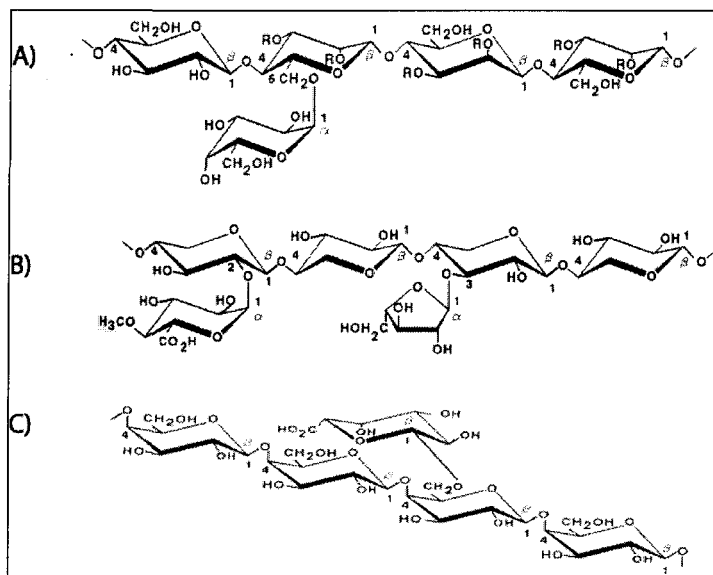


Figure 6 : A) Projection plane de la cellulose.  
B) Portion d'une macromolécule de cellulose (Rowell 2005).

### 2.1.3.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose présente dans le bois de résineux est un hétéropolysaccharide ramifié. La biosynthèse formant ce polymère diffère du chemin emprunté par la cellulose, bien qu'il origine également de la photosynthèse. Tout comme la cellulose, elle a une fonction de support (Sjöström 1993). Ces macromolécules sont composées de plusieurs monomères de sucre qui atteignent des DP autour de 100. Les principaux monomères qui composent l'hémicellulose dans les résineux sont : D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-xylose, L-arabinose, L-rhamnose, l'acide 4-O-méthylglucuronique et l'acide D-galactosyluronic. Le Galactoglucomannan est le principal polymère d'hémicellulose présent dans le pin gris (Figure 7A). Celui-ci consiste en une chaîne polymérique, de différents ratios molaires, d'unités de  $\beta$ -D-glucopyranose et de  $\beta$ -D-mannopyranose (lien 1 $\rightarrow$ 4), avec une ramification d'une seule unité de  $\alpha$ -D-galactopyranose (lien 1 $\rightarrow$ 6) et des groupements O-acétyl. Le deuxième polymère hémicellulosique en importance est l'arabinoglucuronoxylan (Figure 7B). Sa chaîne principale comporte des unités de  $\beta$ -D-xylopyranose (lien 1 $\rightarrow$ 4) avec des ramifications de l'acide 4-O-méthyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyluronic et du  $\alpha$ -L-arabinofuranose. En plus de ces deux principaux polymères, le bois de résineux contient des polysaccharides pectiques. Par exemple, le galactane comporte une chaîne principale de  $\beta$ -D-galactopyranose (lien 1 $\rightarrow$ 4) ramifiée avec des monomères de l'acide  $\beta$ -D-galactopyranosyluronic (Figure 7C). L'hémicellulose se distingue de la cellulose du fait que sa structure branchée la rend fragile. Par conséquent, elle est facilement hydrolysable en milieu acide (Sjöström 1993). Elle est le premier

polymère du bois affecté par la température avec la cellulose (à partir d'environ 100°C) et sa dégradation semble facilitée en milieu acide (Fengel et Wegener 1984).



**Figure 7 : A) Galactoglucomannan.  
B) Arabinoglucuronoxlan.  
C) Galactane (Sjöström 1993).**

### 2.1.3.3 La lignine

La lignine est la troisième macromolécule qui entre dans la composition des parois cellulaires du bois. Elle est un polymère tridimensionnel complexe (Figure 8). Ce polyphénol amorphe a pour rôle de rigidifier la fibre de bois en maintenant les microfibrilles entre elles. La structure de base de la lignine est constituée de groupements phénoliques avec un groupe propanoïde en position para du noyau aromatique : le guaiacyle (un seul méthoxyle en méta), le syringyle (deux méthoxyles en méta) et le para-hydroxyphényle (aucun méthoxyle). Ces unités phénylpropanoïdes proviennent de trois alcools qui sont les précurseurs du mécanisme de biosynthèse : l'alcool trans-coniféryle



(Figure 8 (1)), l'alcool trans-sinapyle (Figure 8 (2)) et l'alcool para-coumaryle (Figure 8 (3)). La biosynthèse de la lignine s'effectue à partir d'unités d'alcools phénylpropanoïdes qui se polymérisent par des mécanismes radicalaires enzymatiques initiés par l'action de la peroxydase. Dans les résineux, plus de 95 % des unités totales dans la lignine proviennent de l'alcool trans-coniféryle et le reste dérive majoritairement de l'alcool para-coumaryle (Stephen et Carlton 1992). Les unités phénylpropanoïdes sont substituées aux carbones  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  par des liaisons éthers ou carbone-carbone (Rowell 2005). Cette molécule est résistante chimiquement et thermiquement (jusqu'à environ 140°C).

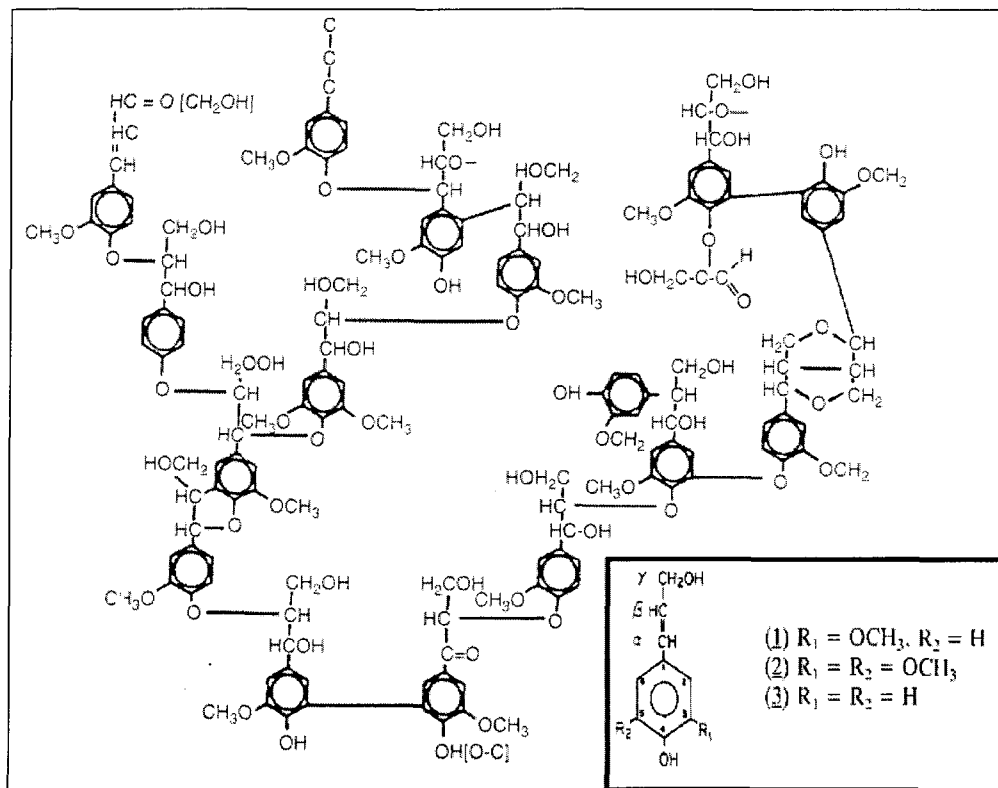


Figure 8 : Représentation partielle de la lignine d'un résineux (Stephen et Carlton 1992).

#### **2.1.3.4 Les extractibles et matières inorganiques**

Les extractibles du bois sont de petites molécules solubles dans des solvants organiques. La répartition et la composition des extractibles présents varient d'une espèce à l'autre ainsi que dans chaque région de l'arbre. Les principaux extractibles des résineux sont les tannins, les acides gras, les terpènes, les acides résiniques et les phénols (Fengel et Wegener 1984). Pour ce qui est de la matière inorganique, sa proportion dans la biomasse sèche est négligeable comparativement aux autres substances chimiques.

#### **2.1.4 Propriétés mécaniques**

La force et la résistance à la déformation d'un matériau découlent directement de ses propriétés mécaniques. Le bois étant un matériau anisotropique, il ne possède pas de propriétés mécaniques équivalentes dans les trois directions (Bowyer et Haygreen 1982). Les propriétés mécaniques étudiées se divisent en deux groupes : la propriété élastique et les propriétés relatives à la résistance. La propriété élastique se caractérise par le module d'élasticité en flexion (MOE), tandis que les propriétés de résistance seront étudiées par la dureté Hm et le module de rupture en flexion (MOR).

Le MOE s'exprime en  $N/mm^2$ . Il est un paramètre qui sert à indiquer à partir de quelle charge la pièce commence à se déformer de façon irréversible (limite d'élasticité). Pour un test de flexion, cette limite d'élasticité correspond à la charge à partir de laquelle il n'y a plus de proportionnalité entre la charge appliquée et le déplacement de la tête mobile

(Baïlon et Dorlot 2000). Le MOR est un paramètre permettant d'indiquer à partir de quelle charge il y a rupture (Figure 9).

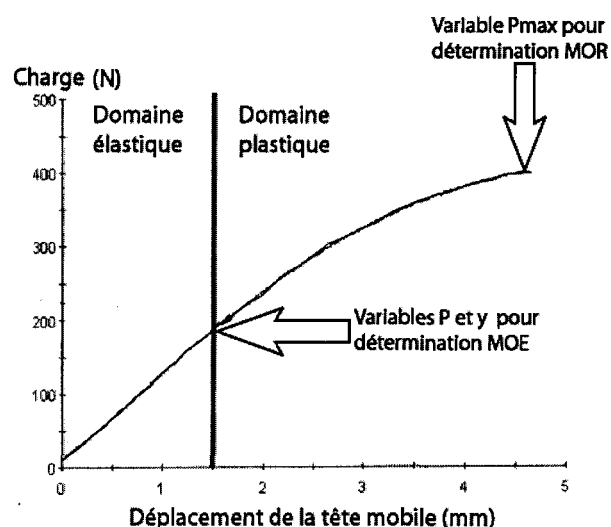


Figure 9 : Courbe typique d'un test de flexion (Bouazara et Paulet 2004).

La dureté se détermine selon différentes méthodes de mesure : la dureté Brinell (HB), la dureté Vickers (HV), les duretés Rockwell C et Rockwell B (HRC et HRB), la dureté Janka et la dureté Hm. Voir le tableau suivant pour les valeurs de dureté, du MOE et du MOR du pin gris à 12% d'humidité.

Tableau 2 : Propriétés mécaniques du pin gris à 12% d'humidité (Bowyer et Haygreen 1982).

MOE (N/mm <sup>2</sup> )	MOR (N/mm <sup>2</sup> )	Dureté de côté (Lb)
9 300	68	570

En plus de son caractère anisotropique, d'autres facteurs peuvent faire varier les réponses obtenues lors de tests mécaniques réalisés sur du bois (Bowyer et Haygreen 1982)

:

- 1) L'humidité du bois : généralement, plus le bois est sous son point de saturation et plus ses propriétés mécaniques s'améliorent.
- 2) La température : la plupart des propriétés mécaniques se détériorent quand la température augmente.
- 3) Exposition aux produits chimiques : la résistance du bois peut être réduite par l'exposition aux environnements alcalins et acides.
- 4) Les nœuds : la présence de ceux-ci réduit la résistance mécanique du bois.

## ***2.2 Traitement thermique à haute température***

### **2.2.1 Historique**

Depuis le début des années 90, des recherches ont été effectuées en Europe sur la thermotransformation du bois, ce qui a donné naissance à un nouveau groupe de technologies. Dans les années 2000, cette famille de technologies tente de percer au Québec. Des recherches sont donc effectuées afin d'adapter ces technologies aux essences locales.

### **2.2.2 Les technologies existantes et les propriétés du nouveau matériau**

Le traitement du bois à haute température se définit comme étant une pyrolyse ménagée du bois sous atmosphère contrôlée. Le traitement du bois par haute température se produit généralement dans une plage de 180° à 280°C (CRIQ 2003). La modification chimique que procure ce traitement au bois se traduit inévitablement par une modification des propriétés physiques et mécaniques de ce dernier. À ce jour, plusieurs technologies existent : Thermowood, Perdure, PLATO, OHT ...

Le traitement thermique à haute température du bois change les polymères du bois, provoquant ainsi des modifications de propriétés physiques et mécaniques. Premièrement, la réticulation au niveau des lignines se démontre par un durcissement du matériau (Chanrion et Schreiber 2002). Ensuite, les changements dans la cristallographie de la cellulose diminuent la résistance en flexion du bois (Chanrion et Schreiber 2002). La dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose diminue la reprise d'eau, se traduisant par une amélioration de la stabilité dimensionnelle en plus d'augmenter la durabilité du bois face aux attaques des micro-organismes (Chanrion et Schreiber 2002). Finalement, le traitement par haute température donne une teinte plus terne au bois (Chanrion et Schreiber 2002).

### **2.2.3 Le bois utilisé pour le traitement thermique haute température**

Toutes les essences peuvent être utilisées pour le traitement thermique à haute température. Cependant, les paramètres du procédé de traitement doivent être optimisés afin de tenir compte des caractéristiques propres à chacune des espèces (Chanrion et Schreiber 2002). En Europe, le traitement est fréquemment appliqué aux espèces comme l'hêtre, le peuplier ou encore le pin sylvestre. Au Québec, le traitement et la recherche s'attardent surtout sur des essences comme le pin blanc, le bouleau blanc, le peuplier faux-tremble et le pin gris.

### **2.2.4 Facteurs qui influencent les modifications du bois**

La seule élévation de température ne suffit pas à gouverner d'une façon optimale le processus de thermotransformation du bois. Il y a les paramètres qui dépendent de la nature initiale du bois et les paramètres du procédé qui peuvent influencer sur la qualité du produit final.

#### Les paramètres reliés à la nature initiale du bois :

- 1- L'essence de l'arbre conditionne la réactivité du matériau (modifications chimiques des macromolécules) ;
- 2- Le taux d'humidité initial influence sur la vitesse de décomposition ;

3- La géométrie et la taille des échantillons impliquent des phénomènes de transfert de chaleur différents qu'il ne faut pas négliger, surtout quand l'épaisseur des pièces de bois est supérieure à 1 cm.

Les paramètres reliés au procédé :

- 1- La température finale du traitement ainsi que la durée de son application ;
- 2- Le temps de séjour du bois dans l'enceinte, car les cinétiques dépendent du temps et de la température ;
- 3- Le niveau de remplissage du four;
- 4- La pression dans le four;
- 5- La présence de catalyseurs qui causent la décomposition radicalaire des hémicelluloses de façon accrue.

### **2.2.5 Utilisations potentielles du bois thermotransformé**

En Europe et au Québec, il y a un développement soutenu des applications du bois traité à haute température. Maintenant, le bois thermotransformé est employé dans la majorité des utilisations courantes du bois sauf dans les applications structurales. Le tableau suivant montre quelques usages potentiels pour ce matériau.

**Tableau 3 : Applications possibles du bois thermotransformé (Chanrion et Schreiber 2002).**

Revêtements muraux d'extérieur	
<b>Menuiseries intérieures</b>	Parquets, Lambris et Moulures
<b>Menuiseries extérieures</b>	Cadres et composantes de fenêtres Volets, Clôtures et Portes
<b>Ameublement</b>	Panneaux décoratifs, Panneaux en bois lamellé-collé et Meubles d'appoint
<b>Mobilier et aménagement de jardin Équipements extérieurs</b>	Bancs, Tables, Chaises, Pergolas, Tonnelles, Cabanons et Abris de Jardin, Bacs à fleurs, Bordures, Dallages de piscine et bois à patio
<b>Mobilier urbain</b>	Bancs, Tables, Bordures, Lames de platelage, Panneaux de signalisation routière et passerelles
Murs, écrans acoustiques et autoroutiers	
<b>Construction navale</b>	Pont et Agencement de bateaux
<b>Divers</b>	Lambrissage de saunas



**CHAPITRE III**

**MATÉRIEL ET MÉTHODES**

### 3.1 Réalisation des fournées

Les objectifs de cette recherche étant de caractériser chimiquement, anatomiquement et mécaniquement le pin gris à différentes températures finales de traitement, une quantité suffisante d'échantillons était nécessaire. Les échantillons étaient des planches de pin gris de 40 X 100 X 4 000 mm. Ces dernières provenaient directement de la scierie et avaient été entreposées quelques semaines dans le local de traitement avant de procéder aux essais. Il y a eu quatre fournées qui ont atteint des températures finales moyennes de : 120°, 160°, 190° et 220°C. Pour s'assurer de l'uniformité de la chaleur, les échantillons avec thermocouples ont été disposés au centre des chargements de 6 300 m<sup>3</sup>. Chaque fournée industrielle s'est effectuée de façon indépendante selon ses propres paramètres et une entente de confidentialité empêche d'en révéler les paramètres techniques (Tableau 4).

Tableau 4 : Particularités et paramètres des fournées réalisées sur le pin gris.

Température finale dans l'enceinte	120 °C	160 °C	190 °C	220 °C	
Fournées	1	1	1	2	
Échantillons par fournée	9	9	9	6	
Thermocouples par échantillon	3	1	1	1	
Taux d'humidité initial moyen des échantillons (%)	12	7.5	10	10	
Évolution de la température dans chacun des échantillons	Figure 1 annexe	Figure 10	Figure 2 annexe	Figure 3 annexe	Figure3 annexe
Traitement (min)	532	600	630	1347	1202
Refroidissement (min)	60	105	120	180	

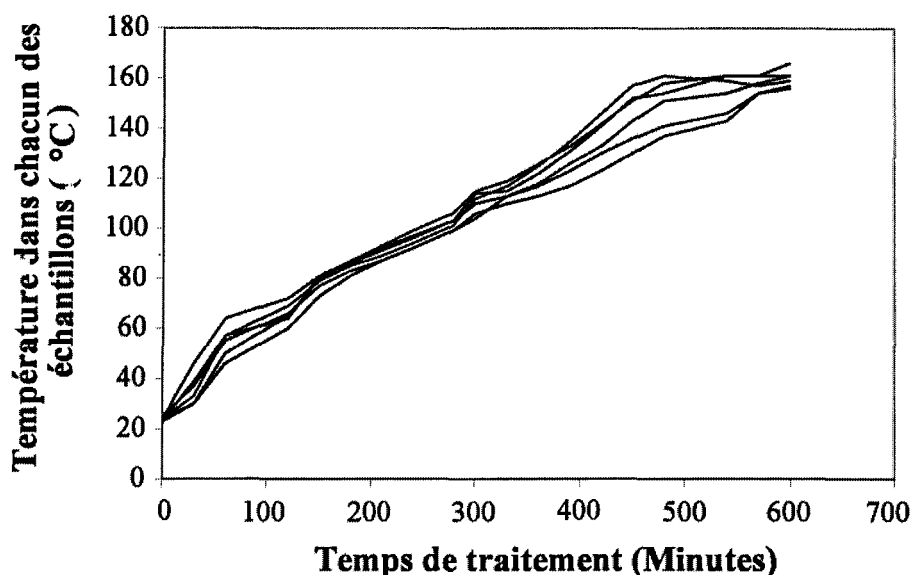


Figure 10 : Évolution de la température des échantillons de pin gris d'une fournée industrielle à 160°C.

Dépendamment du volet de recherche, le nombre d'échantillons nécessaires à la réalisation des tests variait (Tableau 5).

Tableau 5 : Nombre d'échantillons utilisés par fournée par volet de recherche.

	Chimie	Anatomie	Mécanique
Échantillons	1	9	9

Après le traitement thermique, les échantillons de pin gris, enrobés d'une pellicule de plastique 12 heures après le traitement, ont été entreposés à température de la pièce (environ 25°C). Les prélèvements sur chacun des échantillons se sont effectués dans la région du duramen près des thermocouples. Dépendamment de la méthode de caractérisation utilisée, la préparation de chacun des échantillons variait.

## **3.2 Analyse chimique**

### **3.2.1 Préparation des échantillons**

Les méthodes d'analyses chimiques utilisées pour caractériser le bois nécessitaient tous la production de fines particules de bois pour l'extraction au soxhlet. La production de fines particules se faisait à l'aide d'un broyeur de type 'Wiley'. Ensuite, la granulométrie a pu être restreinte entre 150 et 250  $\mu\text{m}$  en faisant l'utilisation de tamis. Grâce à ce contrôle, la surface de contact entre les particules et les solvants d'extraction augmentait et l'extraction au soxhlet était optimisée. Le séchage à l'étuve (environ 95°C) pendant 24 heures pour enlever l'eau précédait toujours une méthode de caractérisation.

### **3.2.2 Caractérisation du bois**

#### **3.2.2.1 Préparation de la matrice polymérique et de la lignine de Klason**

##### **3.2.2.1.1 La matrice polymérique**

La séparation des extractibles et des polymères s'opérait par extraction avec des solvants organiques selon la norme ASTM D 1105-84 'Standard method for preparation of extractive-free wood'. L'extraction des extractibles a nécessité trois solvants (Rowell 2005):

- mélange d'éthanol (95%)-toluène (1 :2) : pour enlever les résines, les huiles, les cires et les gras;
- l'éthanol (95%) : pour enlever les tannins;

- l'eau : pour enlever les matières colorantes, les sucres et autres matières hydrosolubles.

Pour les extractions avec le mélange éthanol (95%)-toluène (1 :2) et l'éthanol (95%), elles s'opéraient avec dix grammes de bois et 250 ml de solvant dans un soxhlet pendant quatre heures. Le soxhlet permet de solubiliser, de manière répétitive, les extractibles présents dans la matière végétale dans du solvant facilement condensé. Les extractibles sont concentrés dans le ballon de récupération. L'avantage de cette méthode est l'extraction des produits extractibles avec des solvants continuellement purifiés.

Pour l'extraction avec l'eau, il y avait transfert de la matière, préalablement extraite avec le mélange éthanol (95%)-toluène (1 :2) et l'éthanol (95%), dans un erlenmeyer contenant un litre d'eau distillée. Cet erlenmeyer était ensuite placé dans un bain d'eau bouillante pendant une heure. La séparation du bois des matières dissoutes (extractibles) était réalisée à l'aide d'une filtration sur Büchner. Par la suite, il y avait remise du résidu dans un erlenmeyer contenant un litre d'eau distillée et l'opération s'effectuait encore deux fois. À la fin de la troisième extraction avec de l'eau, le résidu était récupéré puis séché à l'étuve à une température de 80 °C jusqu'à masse constante.

### 3.2.2.1.2 Lignine de Klason

L'isolation de la lignine de Klason, ou lignine d'acide sulfurique, comportait deux grandes étapes. La première consistait à éliminer les extractibles et la deuxième à traiter le résidu obtenu avec de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) afin de séparer l'holocellulose de la lignine (Figure 11). La méthode utilisée se basait principalement sur la norme ASTM D 1106 – 84 'Standard test method for acid-insoluble lignin in wood'.

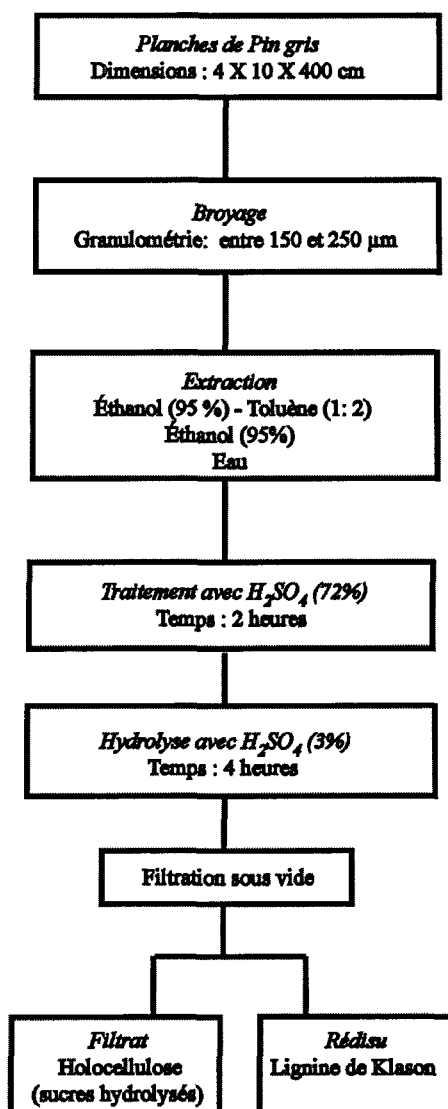


Figure 11 : Protocole d'extraction de la lignine de Klason.

La première étape, qui permettait de séparer les extractibles des polymères contenus dans les parois cellulaires, se déroulait exactement comme à la section 3.2.2.1.1. L'hydrolyse acide permettant la séparation de l'holocellulose de la lignine pouvait ensuite commencer. Réagissant pendant deux heures à agitation constante, 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 % était ajouté au résidu formant ainsi une solution gélatineuse noire. Ensuite, le chauffage à reflux pendant quatre heures avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué à 3 % par addition d'eau complétait la réaction.

Finalement, une filtration sur verre fritté de porosité moyenne était effectuée afin d'éliminer les traces d'acides et les sucres hydrolysés. Pour cela, le résidu était lavé avec 500 ml d'eau chaude déminéralisée. Il était récupéré et séché à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures.

Il est intéressant de noter que le rendement et la composition de la lignine isolée sont influencés majoritairement par la concentration du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le temps et la température lors du traitement. À une concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inférieure à 65 %, l'holocellulose n'est pas complètement hydrolysée dans une période de temps assez raisonnable. À une concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supérieure à 80 %, il y a risque que l'holocellulose soit transformée en quelques produits insolubles. Une hydrolyse incomplète de l'holocellulose peut aussi se produire si le temps de réaction est trop court ou si la température est trop basse. D'un autre côté, un temps de réaction trop long jumelé avec une température trop haute conduit à un rendement en lignine trop haut en raison de la présence de d'autres produits (Stephen et Carlton 1992).

### 3.2.2.2 Caractérisation de la lignine de Klason et de la matrice polymérique par FTIR

La caractérisation spectroscopique infrarouge (FTIR) s'opérait aux radiations comprises entre 4000 et 200  $\text{cm}^{-1}$ . C'est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de plusieurs groupes fonctionnels. Comme il est quasi impossible de rencontrer deux composés partageant le même spectre, un spectre infrarouge est un peu comme une 'empreinte digitale' de la molécule. Les radiations infrarouges ne sont pas assez énergétiques pour exciter les électrons comme le font les rayons du visible ou de l'ultraviolet. Elles font subir à la molécule des excitations vibrationnelles et rotationnelles. Comme les atomes de chaque molécule organique sont liés entre eux dans un arrangement propre, caractéristique des groupes fonctionnels, l'absorption de l'énergie infrarouge dépendra des différentes liaisons et atomes présents dans la molécule, à condition qu'elle change le moment dipolaire global de la molécule. Ces vibrations sont quantifiées et surviennent à mesure que le composé absorbe l'énergie dans certaines régions de la portion infrarouge du spectre électromagnétique. La molécule absorbe de l'énergie par des vibrations d'élongation (variation de la distance entre les atomes) ou des vibrations de déformation angulaire (variation de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison initiale). Ces vibrations se traduisent par du cisaillement, de la rotation, du balancement, de la torsion et des mouvements symétriques ou antisymétriques (Skoog et al. 2003).



Tous les spectres FTIR utilisaient la même matière de base :

- 1) Lignine de Klason extraite d'échantillons de pin gris traités à 120°, 160°, 190° et 220°C ;
- 2) Matrice polymérique du pin gris traité à 120°, 160°, 190° et 220°C.

La caractérisation par FTIR s'est effectuée selon les conditions présentées dans le tableau 6.

**Tableau 6 : Conditions d'analyse de la spectroscopie infrarouge.**

<b>Spectromètre</b>	Midac Corporation
<b>Type</b>	Transformée de Fourier
<b>Interface</b>	Lab Calc, Midac FTIR
<b>Mode de détection</b>	Double faisceau
<b>Concentration des échantillons</b>	0,5% dans KBr
<b>Plage des nombres d'onde</b>	4000 à 450 cm <sup>-1</sup>
<b>Résolution</b>	4 cm <sup>-1</sup>
<b>Nombre d'acquisitions</b>	16

### 3.2.2.3 Caractérisation de la matrice de polymères du pin gris par CGI

Les publications utilisant la chromatographie gazeuse en phase inverse (CGI) sont de plus en plus présentes dans le monde scientifique. Les techniques d'analyses CGI ont démontré leur utilité dans l'étude de l'interface de composites. Elles ont joué un rôle prépondérant dans le développement des composites cellulose / plastique (Riedl et Matuana 2002). La méthode CGI utilise le principe de la chromatographie gazeuse (CG). La seule différence entre les deux techniques est que l'inconnu est la phase stationnaire immobilisée

dans la colonne et les substances connues sont les gaz injectés et portés par un gaz vecteur inerte.

Dans la CGI, le liquide est vaporisé et injecté en tête de colonne. L'élution est assurée par un flux gazeux inerte (phase mobile). Il n'y a aucune interaction entre les molécules du liquide injecté et la phase mobile, qui sert seulement à transporter le liquide de propriétés connues dans la colonne. Le temps de passage dans la colonne de chaque gaz (temps de rétention) dépend de l'interaction directe entre ce dernier et la phase stationnaire. Pour tenir compte des effets de température et de pression en CGI, il est question du volume de rétention.

$$\text{Équation 1. } V_n = (T_r - T_o) * (F * (273 / T)) * (J / m)$$

$V_n$  = Volume de rétention (ml/g)

$T_r$  = Temps de rétention de l'espèce retenue par la colonne (min)

$T_o$  = Temps de rétention de l'espèce pas retenue par la colonne (min)

$F$  = Débit moyen dans la colonne (ml/min)

$T$  = Température de la colonne (K)

$J$  = Facteur de correction de perte de charge

$m$  = Masse de la phase stationnaire (g)

L'appareil utilisé pour les essais CGI était un chromatographe en phase gazeuse de marque ' VARIAN CP-3380'. Les colonnes utilisées étaient au nombre de quatre. Chacune

d'elle contenait une masse de 4,07 g de matrice polymérique du pin gris traité à 120°, 160°, 190° et 220°C. Pour s'assurer de la répartition uniforme de la farine de bois dans la colonne, diamètre interne de 4µm, une table vibrante fut utilisée lors du remplissage. De plus, pour ne pas perdre le contenu de la colonne, de la laine de verre fut ajoutée aux deux extrémités après remplissage. À chacune de ces colonnes, six liquides de propriétés connues furent injectés à tour de rôle : pentane, hexane, heptane, tétrahydrofurane (THF), acétone et butanol. Les volumes de rétention notés pour chacun de ces liquides étaient la moyenne de trois injections (Figure 12).

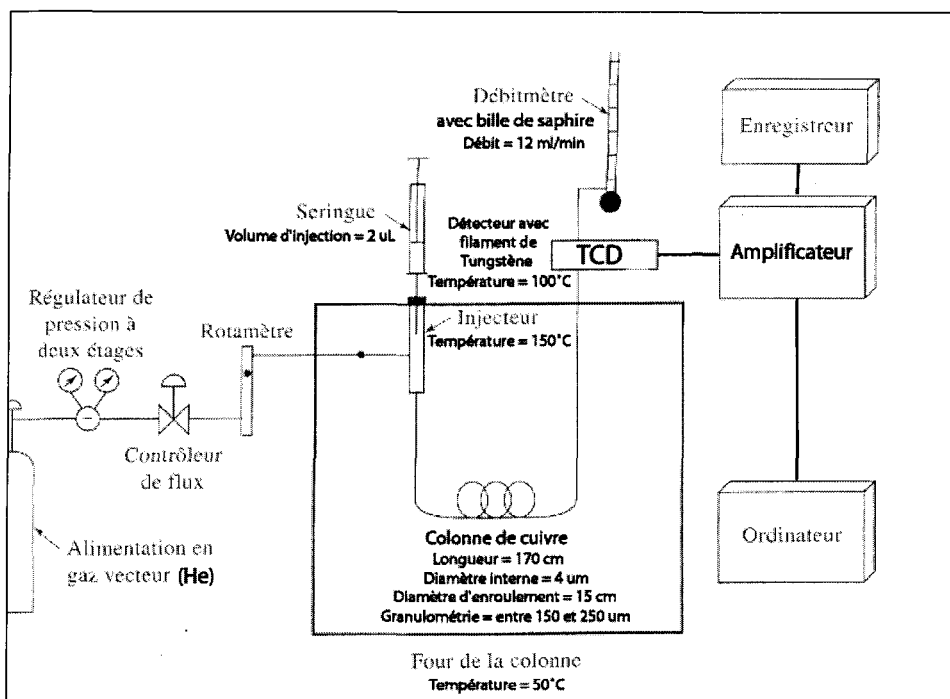


Figure 12 : Montage et paramètres du système CGI utilisé (Skoog et al. 2003).

### 3.2.2.4 Étude gravimétrique des extractibles

La préparation de la matrice polymérique du pin gris, également nécessaire à l'obtention de la lignine de Klason, nécessite une extraction avec différents solvants afin d'éliminer les extractibles contenus dans la matière végétale. La masse d'extractibles était déterminée en faisant l'évaporation du solvant avec un évaporateur rotatif. Par la suite, la mise sous vide, jusqu'à ce que toutes les vapeurs de solvants soient éliminées, était nécessaire pour enlever les dernières traces des solvants. À chaque échantillon, environ 10g, c'était la somme des masses des extractibles qui servait au calcul du rendement global d'extraction.

$$\text{Équation 2: } \text{RGE} = ((m_{\text{eth-tol}} + m_{\text{eth}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) / m_{\text{échan}}) \times 100$$

RGE = Rendement global d'extraction (%)

$m_{\text{eth-tol}}$  = Masse recueillie avec le mélange éthanol 95%-toluène (1:2) (g)

$m_{\text{eth}}$  = Masse recueillie avec l'éthanol 95% (g)

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  = Masse recueillie avec l'eau (g)

$m_{\text{échan}}$  = Masse de bois sèche (g)

### **3.3 Analyse anatomique**

#### **3.3.1 Préparation des échantillons**

Pour ce type de caractérisation, deux prélèvements de 10 X 3 X 3 mm ont été effectués sur chacun des 36 échantillons de pin gris. Premièrement, l'étape de la circulation avait pour but d'enlever l'eau des tissus de façon à leur donner un support solide adéquat et ainsi conserver l'architecture cellulaire intacte lors des coupes minces. Elle se produisait selon un cycle de trois étapes : la déshydratation, l'éclaircissement et l'imprégnation. Il y a aussi l'étape de l'enrobage qui se faisait avec de la paraffine. Cette étape avait pour but de faciliter la manipulation des échantillons déshydratés en coulant ceux-ci dans de la paraffine en fusion (Cloutier 1998). Ensuite, les coupes minces des échantillons ont été réalisées avec un microtome rotatif de marque 'LEICA RM2145'. Ces coupes transversales avaient une épaisseur de 7  $\mu\text{m}$ . Finalement, il y a eu l'étape de la coloration avec de la safranine. Cette coloration avait pour but de donner de la couleur aux parois cellulaires du bois afin de pouvoir les distinguer au microscope (Cloutier 1998).

#### **3.3.2 Caractérisation du bois**

L'évaluation de l'état cellulaire a été effectuée à l'aide d'images prises sous un microscope 'LEICA' à un grossissement 200X et un appareil photo 'Polaroid' de résolution 3.2. L'étude s'est concentrée sur les trachéïdes du bois initial. Chacune des trachéïdes du bois initial présente sur les photos se voyait attribuer une adresse. La caractérisation des

défauts de chacune des cellules se faisait selon trois critères pré-établis : La présence de fentes, une paroi secondaire décollée de la lamelle moyenne et une paroi secondaire éclatée (Figure 13). Les variables étudiées étaient donc le pourcentage de présence de l'un ou l'autre de ces critères sur les trachéïdes de bois initial sur chaque image captée.

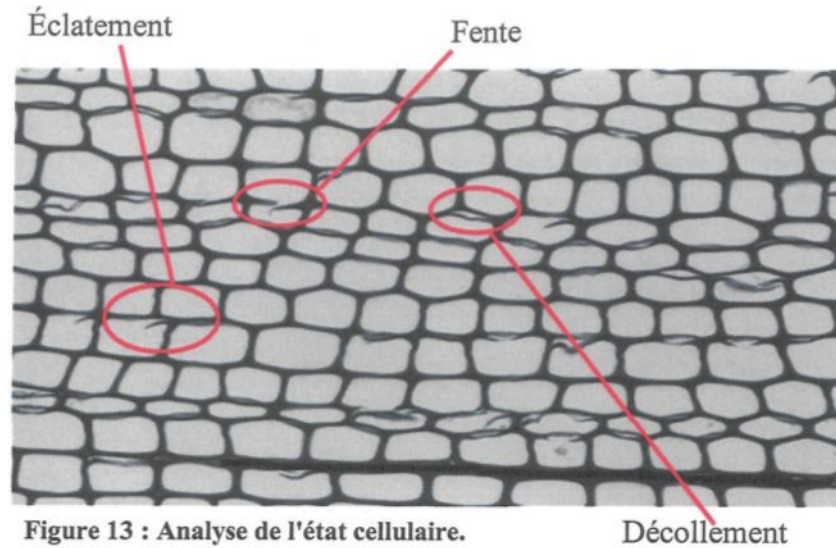


Figure 13 : Analyse de l'état cellulaire.

Décollement

### **3.4 Analyse mécanique**

#### **3.4.1 Préparation des échantillons**

##### **3.4.1.1 Test de flexion statique à trois points**

Les tests ont été effectués sur des prélèvements sans nœud de 13 X 13 X 205 mm, bien que la norme propose une taille de 25 X 25 X 410 mm. Cet écart dans les dimensions était nécessaire pour ne pas trop s'éloigner de la région du thermocouple. Les prélèvements,

enrobés d'une pellicule plastique, ont été entreposés 48 heures dans le local de tests afin que le taux d'humidité dans le bois s'équilibre en fonction du milieu ambiant.

#### **3.4.1.2 Test de dureté**

Au total, 14 tests ont été effectués sur les faces radiales et tangentielles. Les prélèvements sans nœud étaient de 35 X 35 X 200 mm, bien que la norme propose une taille de 51 X 51 X 152 mm. Cet écart dans les dimensions était nécessaire étant donné la restriction dimensionnelle qu'imposait les échantillons. Les prélèvements, enrobés d'une pellicule plastique, ont été entreposés 48 heures dans le local de tests afin que leur taux d'humidité s'équilibre en fonction du milieu ambiant.

### **3.4.2 Caractérisation du bois**

#### **3.4.2.1 Test de flexion statique à trois points**

Cette méthode permettait la détermination simultanée du MOE et du MOR et s'inspirait de la norme ASTM D-143-94 'Procédures standards pour tester des petits échantillons de bois sans nœud'. Il est l'un des plus importants tests caractérisant les propriétés intrinsèques d'un matériau.

La machine utilisée était la 'MTS ALLIANCE RT 100' et le logiciel d'interface était le programme 'TESTWORKS'. Avant chaque test, les mesures exactes de la largeur et de l'épaisseur étaient effectuées avec un vernier numérique afin de préciser les calculs à

venir. Ensuite, les échantillons de pin gris étaient placés de façon à ce que la charge soit appliquée par la tête mobile sur la face tangentielle, côté le plus près de la moelle, sur deux appuis dont la portée était de 152 mm.

De façon globale, l'essai consistait à appliquer, à vitesse constante (1.3 mm/min), une force verticale induite par la tête mobile au milieu de l'échantillon (poutre) jusqu'à la rupture définitive de ce dernier. Quand une poutre subit une contrainte verticale, la moitié supérieure subit une contrainte de compression et la moitié inférieure subit une contrainte en tension. Le maximum de ces contraintes se manifeste aux surfaces supérieures et inférieures. Dans les analyses de poutre simple, il est assumé que la contrainte évolue de façon linéaire de la surface inférieure à la surface supérieure. Au milieu de la poutre, l'axe neutre est exempt de contrainte de compression ou de tension (Bowyer et Haygreen 1982). Puisqu'il n'y a pas de contrainte qui se développe à l'axe neutre, la longueur de ce dernier demeure la même (Axe AA Figure 14) quand une charge uniforme est appliquée verticalement. La surface du dessus est compressée, tandis que la surface du bas est allongée. Suite à ces contraintes, la poutre fléchit. La flexion se produisant au milieu de l'échantillon est appelée la 'déflexion' (Figure 14).



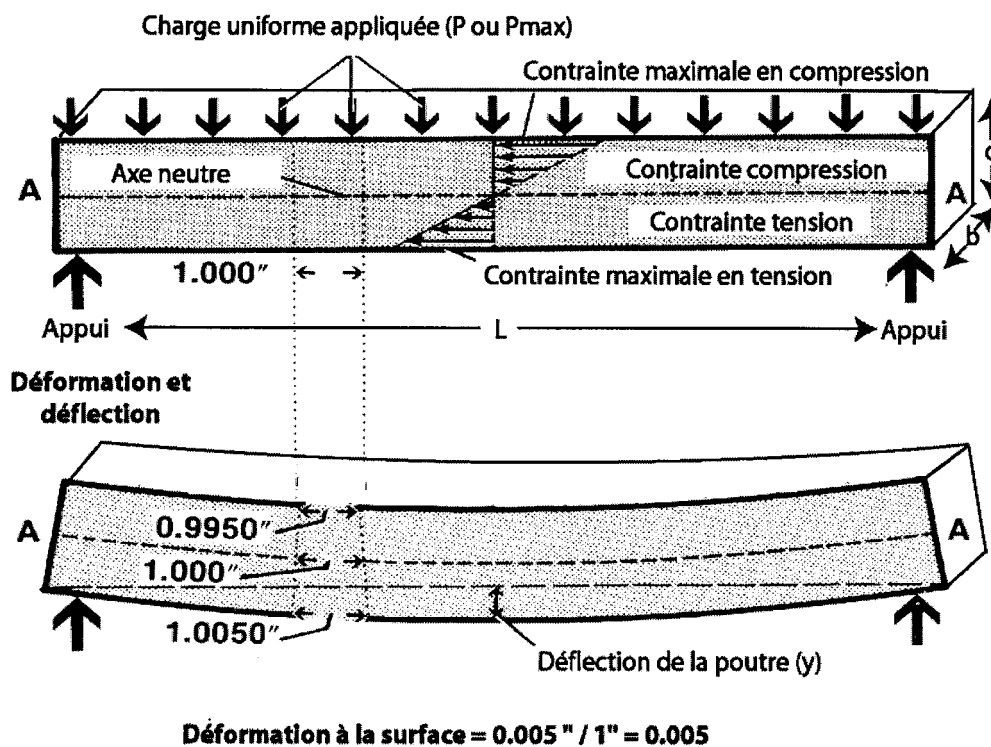


Figure 14 : Test de flexion statique à trois points.

La déflexion qui s'opère est dépendante de l'ampleur de la charge appliquée, des dimensions de la poutre et du MOE de cette dernière.

$$\text{Équation 3 : } MOE = (P L^3) / (4 b d^3 y)$$

MOE = Module d'élasticité (N/mm<sup>2</sup>)

P = Charge appliquée à la limite d'élasticité (N)

L = Distance des appuis (mm)

b = Largeur de l'échantillon (mm)

d = Épaisseur de l'échantillon (mm)

y = Déplacement de la tête mobile à la limite d'élasticité (mm)

Quant à lui, le MOR est calculé à partir de la charge maximale (charge à rupture définitive) dans un test de flexion.

$$\text{Équation 4 : MOR} = (3 P_{\max} L) / (2 b d^2)$$

MOR = Module de rupture (N/mm<sup>2</sup>)

P<sub>max</sub> = Charge maximale appliquée (N)

L = Distance des appuis (mm)

b = Largeur de l'échantillon (mm)

d = Épaisseur de l'échantillon (mm)

Les valeurs du MOR et du MOE pour chaque échantillon étaient les moyennes obtenues pour trois essais.

#### 3.4.2.2 Test de dureté

Ce test permettait la détermination de la dureté Hm et s'inspirait de la norme ASTM D 1324-93 'Norme de spécification pour les bois modifiés physiquement et chimiquement'. Le protocole mesurait une force reportée par unité de surface (N/mm<sup>2</sup>). Comme la formule de la dureté de Brinell est conçue pour des matériaux plus durs (Ex : les métaux), elle donnait trop peu de variations étant donné la faible charge relative appliquée sur les

échantillons (400 N). Par conséquent, la formule de la dureté Hm a été utilisée, car elle offre l'avantage de donner de plus grandes variations pour une faible charge appliquée.

La machine utilisée pour les tests mécaniques était la 'MTS ALLIANCE RT 100' et le logiciel d'interface était le programme 'TESTWORKS'. Avant d'utiliser les échantillons pour les tests, il fallait tracer l'axe médian, sur chaque face (radiale et tangentielle), sur lequel sept points espacés de 25 mm étaient dessinés et sur lesquels les tests de dureté ont été réalisés (Figure 15).

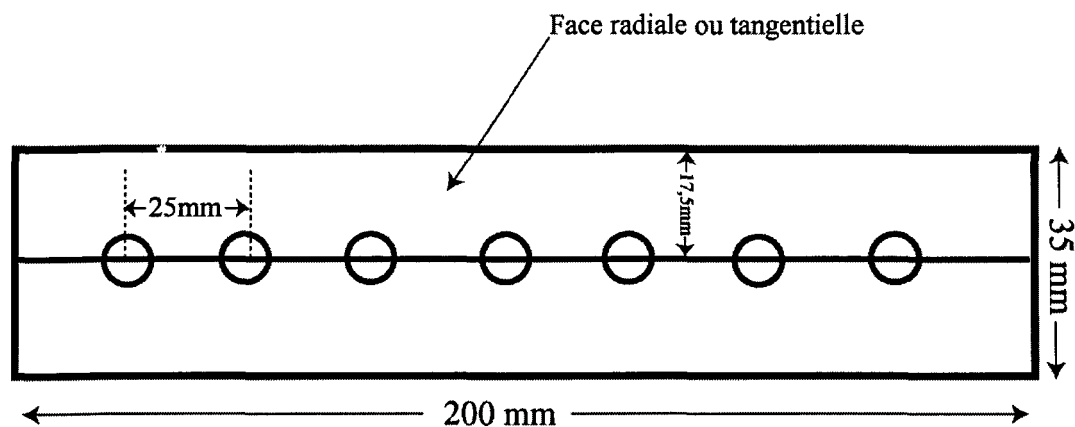


Figure 15 : Emplacement des tests de dureté sur chaque face.

Ensuite, l'échantillon étudié était déposé sur une embase plane afin de procéder aux tests. La bille de pénétration était descendue à proximité d'un premier cercle avec un comparateur à ses côtés. Cet outil servait à mesurer le déplacement de la surface qui se produisait pendant le test. De cette façon, il n'y avait pas de surévaluation de la profondeur finale atteinte par la bille.

Le principe du test consistait à faire avancer la bille de pénétration, de rayon de 6,35 mm, dans l'échantillon à vitesse constante (0,5 mm/min) jusqu'à une force de 400 N (Paulet et Bouazara 2004). Ces paramètres ont été déterminés lors de la validation de la méthode dans une étude précédente. Avec la profondeur atteinte par la bille de pénétration, il était possible de calculer la dureté  $H_m$  du matériau selon la formule suivante :

$$\text{Équation 5 : } H_m = P / (2 P \pi r h) ; \quad H_m = \text{Dureté } H_m \text{ (N/mm}^2\text{)}$$

$P$  = Charge appliquée (N)

$r$  = Rayon de la bille (mm)

$h$  = Pénétration de la bille (mm)

Les duretés  $H_m$ , radiale et tangentielle, de chaque échantillon étaient les moyennes obtenues pour les sept tests sur chacune des faces.

### **3.5 Analyses statistiques**

Afin d'interpréter avec justesse les résultats obtenus lors de l'analyse des propriétés mécaniques et anatomiques pour différentes températures finales de traitement, des analyses statistiques ont été effectuées avec le logiciel 'JMP IN 5.1'. Les tests de 'T' ont été utilisés pour vérifier l'influence des dimensions sur le test de flexion statique à trois points et comparer les résultats de la dureté  $H_m$  obtenus sur les faces tangentielles et radiales. Dans chacun des cas, l'analyse statistique était robuste car elle respectait les conditions d'application : normalité des populations, homogénéité des variances et indépendance des échantillons (Quinn et Keough 2003). Ensuite, après avoir étudié et

validé les résidus pour chacune des variables dépendantes, des régressions linéaires à un facteur ont été utilisées pour étudier la relation entre les propriétés anatomiques et mécaniques en fonction de la température de chacun des échantillons. Finalement, une matrice de corrélation permettait d'étudier la corrélation entre les différentes propriétés anatomiques et mécaniques pour les 36 échantillons de pin gris. Les seuils de signification pour tous les tests étaient de 5 %.

**CHAPITRE IV**  
**RÉSULTATS**

L'analyse des résultats se fera dans l'ordre des trois axes principaux de recherche : la chimie, l'anatomie et les propriétés mécaniques. Le traitement statistique sera appliqué à l'interprétation des résultats des parties anatomiques et mécaniques, alors que l'interprétation des résultats des analyses chimiques se fera sous forme qualitative.

## **4.1 Analyse chimique**

### **4.1.1 Étude gravimétrique des extractibles**

Les résultats gravimétriques pour chaque extraction évoluent de façon croissante à mesure que la température finale de traitement augmente (Figure 16). Pour l'échantillon issu de la fournée à 120°C, le RGE est de 5,33 % alors que le RGE pour celui de la fournée à 220 °C montre une valeur de 8,01 %. Comparativement au RGE de l'échantillon provenant de la fournée à 120 °C, il y a une augmentation de 0,65 % à 160 °C, de 1,93 % à 190 °C et de 2,68 % à 220 °C d'extractibles présents dans les échantillons de pin gris. Cette élévation croissante du RGE en fonction de la température des fournées suit une relation linéaire avec un coefficient  $R^2$  de 0,97.

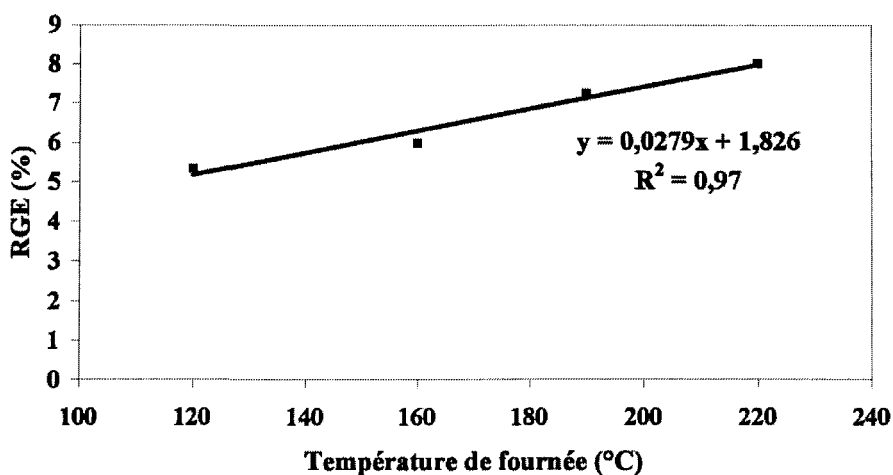


Figure 16 : Rendement global d'extraction (RGE) en fonction de la température finale des fournées.

## 4.1.2 Étude de la matrice polymérique par CGI et FTIR

### 4.1.2.1 Étude de la matrice polymérique par CGI

À chacune des injections, sauf pour le butanol pour qui le signal est faible, le signal adopte la forme d'une courbe normale avec une intensité variant de 600 à 1000 mV. Ce sont les sommets des pics chromatographiques qui sont pris en compte pour le calcul des volumes de rétention.

Le volume de rétention moyen pour le butanol décroît à mesure que la température finale de traitement du pin gris, constituant la colonne, augmente. Pour ce qui est du THF, de l'acétone, du pentane, de l'hexane et de l'heptane, leurs volumes de rétention augmentent lorsque la température de traitement du pin gris croît (Tableau 7 et Figure 17).



Tableau 7 : Volumes de rétention moyens des gaz obtenus pour l'analyse CGI.

Gaz	$T_f = 120^\circ\text{C}$ $T_\acute{e} = 115,7^\circ\text{C}$	$T_f = 160^\circ\text{C}$ $T_\acute{e} = 161^\circ\text{C}$	$T_f = 190^\circ\text{C}$ $T_\acute{e} = 194^\circ\text{C}$	$T_f = 220^\circ\text{C}$ $T_\acute{e} = 218^\circ\text{C}$
	$V_n$ moyen (ml/g)	$V_n$ moyen (ml/g)	$V_n$ moyen (ml/g)	$V_n$ moyen (ml/g)
Pentane	1,79	1,94	2,74	3,75
Hexane	1,83	2,37	3,69	4,87
Heptane	2,41	2,96	4,55	6,88
THF	2,72	2,55	3,46	3,54
Acétone	2,16	2,24	2,28	2,34
Butanol	12,53	11,66	7,26	5,48

$T_f$  = Température de la fournée d'où provient l'échantillon.

$T_\acute{e}$  = Température de l'échantillon utilisé pour la colonne.

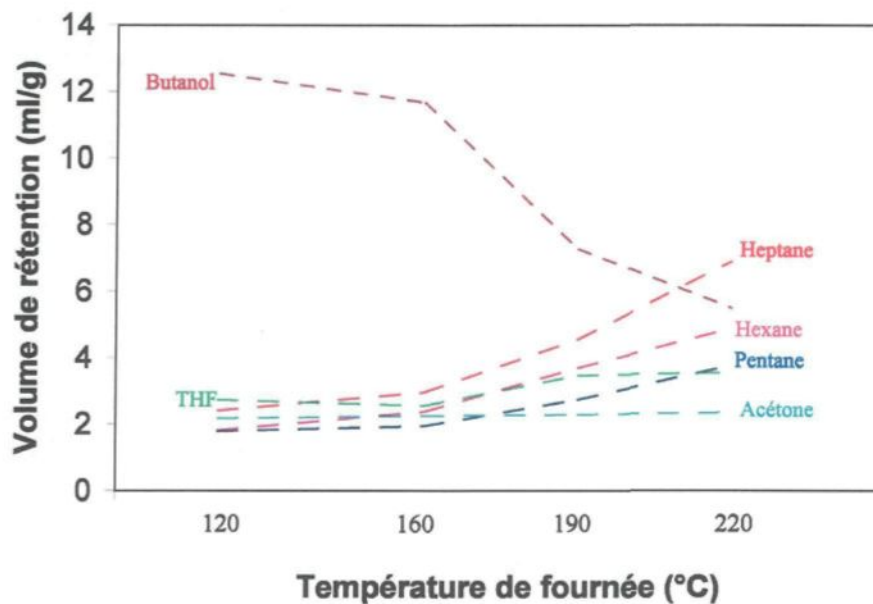


Figure 17 : Volumes de rétention moyens des gaz en fonction de la température finale des fournées.

Le volume de rétention du butanol est celui qui change le plus à mesure que la température finale du traitement augmente. Pour une colonne faite de pin gris traité à 120 °C le volume de rétention est de 12,53 ml/g, alors qu'il décroît jusqu'à 5,48 ml/g pour une colonne de pin gris traité à 220°C. La décroissance est marquée entre 160 °C et 190 °C (Tableau 7 et Figure 17).

Pour les chaînes alcanes injectées (pentane, hexane et heptane), leurs volumes de rétention augmentent à mesure que la température finale du traitement croît. Par exemple, le volume de rétention moyen du pentane passe de 1,79 ml/g, pour une colonne de pin gris traité à 120°C, à 3,75 ml/g pour une colonne constituée du pin gris traité à 220°C (Tableau 7 et Figure 17).

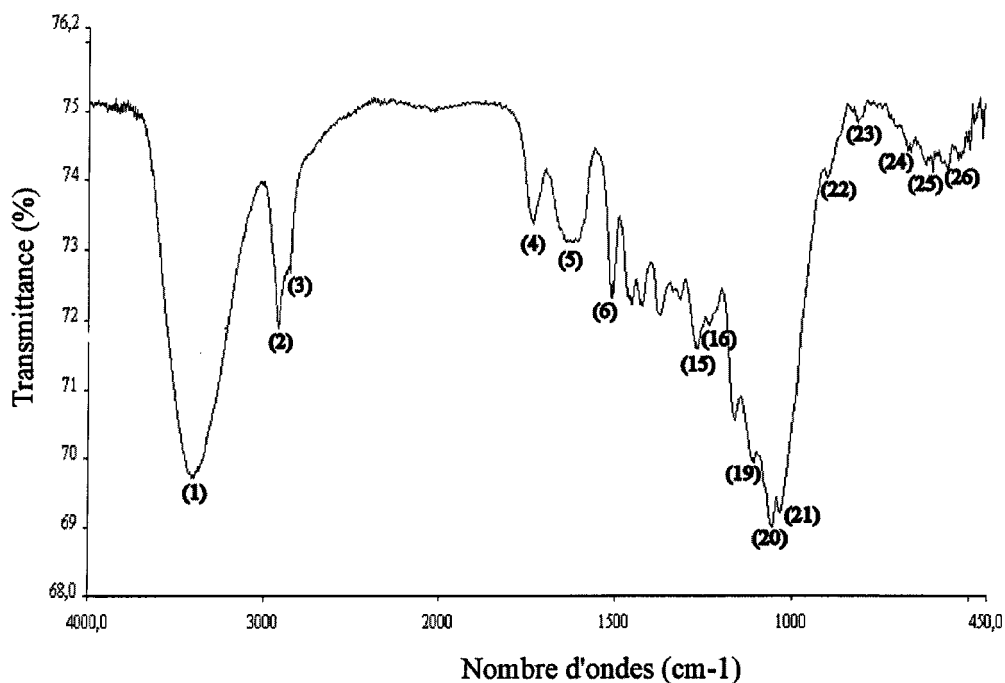
En ce qui concerne le THF et l'acétone, leurs volumes de rétention moyens augmentent très légèrement à mesure que la température finale de traitement du pin gris croît. Pour le THF, le volume de rétention moyen passe de 2,72 ml/g pour une colonne constituée du pin gris traité à 120°C, à 3,54 ml/g pour une colonne faite de pin gris traité à 220°C. Le volume de rétention moyen de l'acétone passe de 2,16 ml/g pour une colonne de pin gris traité à 120°C; à 2,34 ml/g pour une colonne constituée du pin gris traité à 220°C (Tableau 7 et Figure 17).

Pour l'hexane, le THF et le butanol, les changements de volumes de rétention les plus importants sont obtenus entre 160° et 190°C. Pour le pentane, l'heptane et l'acétone,

les changements les plus importants sont observés entre 190° et 220°C (Tableau 7 et Figure 17).

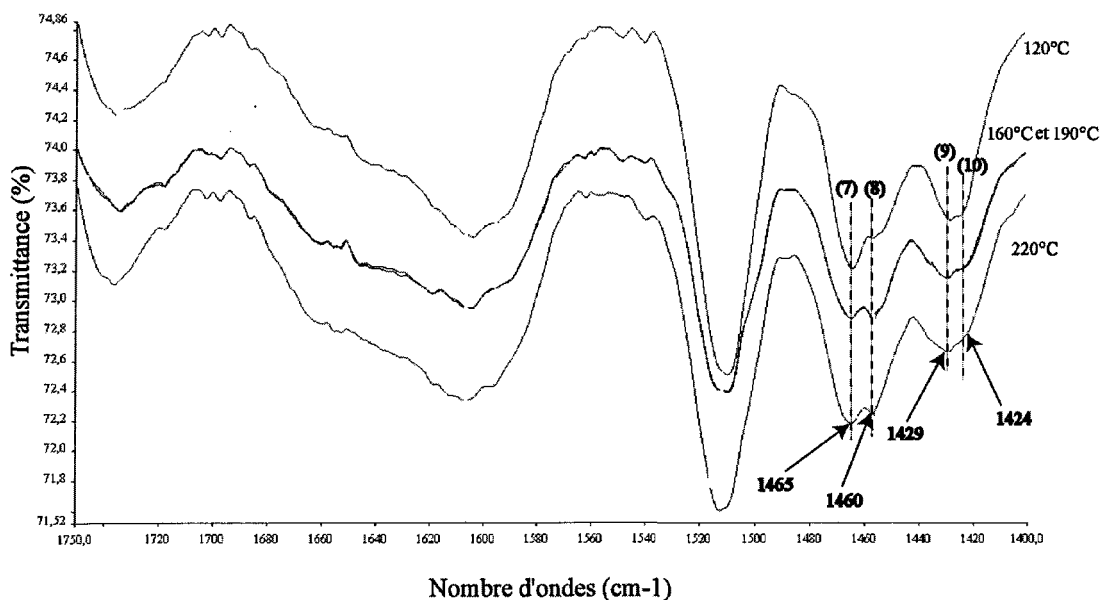
#### 4.1.2.2 Étude de la matrice polymérique par FTIR

Même si l'aspect général du spectre infrarouge de la matrice polymérique du pin gris traité à différentes températures finales de traitement demeure semblable, il y a quelques modifications spectrales perceptibles.



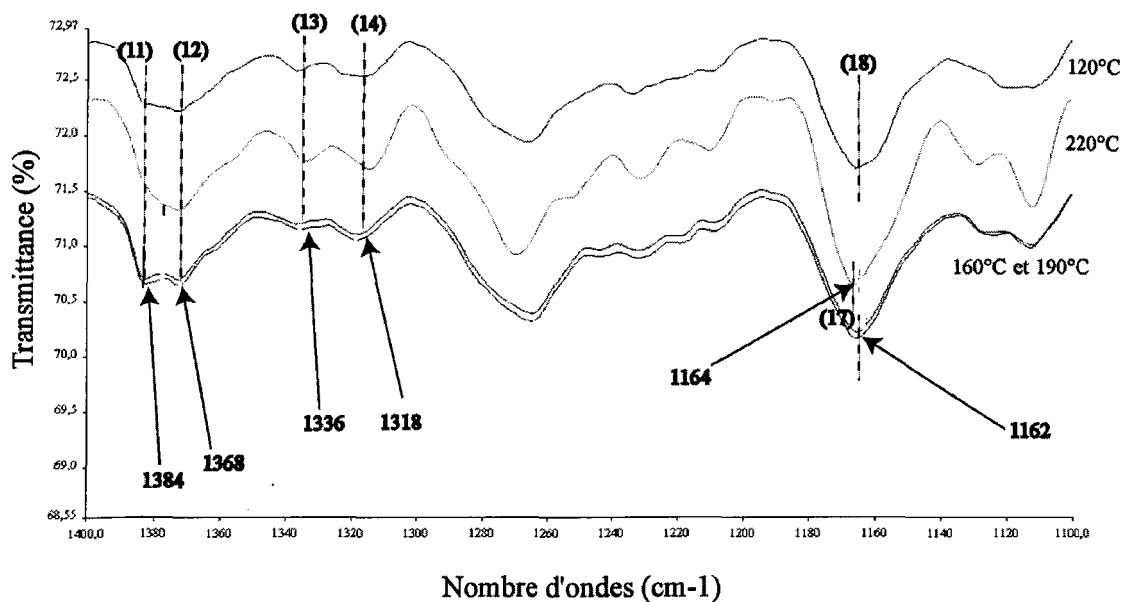
**Figure 18 :** Spectre infrarouge de la matrice polymérique du pin gris dans la région de 450 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Exemple de spectre obtenu avec pin gris dont la température finale de traitement a atteint 220°C). Les numéros 1 à 26 représentent des groupements fonctionnels détaillés dans le tableau 8.

L'aspect général des spectres infrarouges est caractérisé par une large et forte bande à  $3420\text{ cm}^{-1}$  (fonction alcool) (Tableau 8 et Figure 18 (1)). Des vibrations alcanes à  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2847\text{ cm}^{-1}$  et  $1230\text{ cm}^{-1}$ , sont également perceptibles (Tableau 8 et Figure 18 (2, 3, 16)). Des fonctions alcools primaires sont visibles par des bandes à  $1107\text{ cm}^{-1}$  et  $1056\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 8 et Figure 18 (19, 20)). Cependant, ces bandes ne sont pas sélectives à un des trois polymères majeurs contenus dans les parois cellulaires du bois. La bande au nombre d'onde  $1732\text{ cm}^{-1}$ , qui se retrouve dans chacun des quatre spectres, indique une fonction carbonyle présente dans l'hémicellulose (Tableau 8 et Figure 18 (4)). Il y a aussi des bandes de lignine qui sont invariables et présentes dans chacun des spectres des quatre températures finales de traitement. Les bandes à  $1638\text{ cm}^{-1}$  et  $1508\text{ cm}^{-1}$ , indiquent une fonction aromatique trisubstituée (Tableau 8 et Figure 18 (5, 6)). La lignine est également caractérisée par une bande de fonction éther aromatique à  $1262\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 8 et Figure 18 (15)) et des bandes qui témoignent de son caractère aromatique à  $1031\text{ cm}^{-1}$ ,  $894\text{ cm}^{-1}$  et  $616\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 8 et Figure 18 (21, 22, 25)).



**Figure 19 :** Spectre infrarouge de la matrice polymérique du pin gris dans la région de 1400 à 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Les numéros 7 à 10 représentent des groupements fonctionnels détaillés dans le tableau 8.

Certaines différences entre les spectres sont toutefois observables. Il y a des bandes appartenant à la lignine qui changent d'une température de traitement à l'autre. Les deux bandes considérées ( $1465\text{cm}^{-1}$  et  $1460\text{cm}^{-1}$ ) proviennent d'une vibration de fonction alcane dans un système aromatique (Tableau 8 et Figure 19 (7 et 8)). L'intensité de la bande à  $1424\text{cm}^{-1}$  (Tableau 8 et Figure 19 (10)), caractérisant la vibration d'une fonction alcane dans la cellulose amorphe et la cellulose I cristalline, décroît à mesure que la température augmente, comparativement à la bande observée à  $1429\text{cm}^{-1}$  (Tableau 8 et Figure 19 (9)) qui est propre à la cellulose I cristalline.



**Figure 20 :** Spectres infrarouges de la matrice polymérique du pin gris dans la région de 1100 à 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Les numéros 11 à 18 représentent des groupements fonctionnels détaillés dans le tableau 8.

Les bandes à  $1384 \text{ cm}^{-1}$  et  $1368 \text{ cm}^{-1}$  montrent des vibrations de liens glycosidiques dans l'holocellulose (Tableau 8 et Figure 20 (11 et 12)). La prédominance de la bande à  $1368 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle à  $1384 \text{ cm}^{-1}$  à  $220^\circ\text{C}$  peut démontrer des changements. Le doublet présent à  $1336 \text{ cm}^{-1}$  et  $1318 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de vibrations dans la cellulose I cristalline (Tableau 8 et Figure 20 (13 et 14)). L'intensité des deux bandes augmente à  $220^\circ\text{C}$  comparativement à  $120^\circ\text{C}$ . Finalement, la bande d'absorption à  $1162 \text{ cm}^{-1}$  provient de la vibration de liens glycosidiques dans la cellulose amorphe, alors que la vibration observée à  $1164 \text{ cm}^{-1}$  est celle de liens glycosidiques dans la cellulose I cristalline (Tableau 8 et Figure 20 (17 et 18)).

Tableau 8 : Analyse des données des spectres infrarouges de la matrice polymérique de pin gris.

Numéro	Absorption Spectre IR (cm <sup>-1</sup> )	Intensité spectre IR	Absorption table (cm <sup>-1</sup> ) (Silverstein et al. 1991)	Intensité table	Assignment	Figure de référence
1	3420	Forte	3500-3100	Forte	Alcool (O-H)	Figure 18
2	2920	Forte	3000- 2850	Forte	Alcane (C-H) dans CH <sub>3</sub>	Figure 18
3	2847	Moyenne	2900-2800	Moyenne	Alcane (C-H) dans CH <sub>3</sub>	Figure 18
4	1732	Faible	1750-1700	Forte	Carbonyle <b>Hémicellulose</b>	Figure 18
5	1638	Faible	1650-1550	Moyenne	Aromatique trisubstitué :1,2, 4; C=C conjugué avec aromatique <b>Lignine</b>	Figure 18
6	1508	Moyenne	1550-1450	Moyenne	Aromatique trisubstitué :1,2, 4 <b>Lignine</b>	Figure 18
7	1465	Moyenne	1475-1425	Forte	Alcane (CH <sub>3</sub> ) dans système aromatique <b>Lignine</b>	Figure 19
8	1460	Moyenne	1475-1425	Forte	Alcane (CH <sub>3</sub> ) dans système aromatique <b>Lignine</b>	Figure 19
9	1429	Moyenne	1450-1350	Moyenne	Alcane (CH <sub>2</sub> ) <b>Cellulose I cristalline</b>	Figure 19
10	1424	Moyenne	1450-1350	Moyenne	Alcane (CH <sub>2</sub> ) <b>Cellulose I cristalline et Cellulose amorphe</b>	Figure 19
11	1384	Moyenne	----	----	Liens glycosidiques (C-O-C) <b>Holocellulose</b>	Figure 20
12	1368	Moyenne	----	----	Liens glycosidiques	Figure 20

					(C-O-C) <b>Holocellulose</b>	
13	1336	Faible	----	----	Alcool <b>Cellulose I cristalline</b>	Figure 20
14	1318	Faible	----	----	<b>Cellulose I cristalline</b>	Figure 20
15	1262	Moyenne	1265-1200	Forte	Éther aromatique <b>Lignine</b>	Figure 18
16	1230	Faible	1250-1200	Moyenne	Alcane (C-H)	Figure 18
17	1164	Moyenne	----	----	Liens glycosidiques (C-O-C) <b>Cellulose I cristalline</b>	Figure 20
18	1162	Moyenne	----	----	Liens glycosidiques (C-O-C) <b>Cellulose amorphe</b>	Figure 20
19	1107	Forte	1150-1100	Forte	Alcool primaire	Figure 18
20	1056	Forte	1075-1000	Forte	Alcool primaire	Figure 18
21	1031	Forte	----	----	Gr. guaïacyl C-H, C-OH <b>Lignine</b>	Figure 18
22	894	Faible	1000-850	Faible	Aromatique (guaïacyl) <b>Lignine</b>	Figure 18
23	804	Faible	----	----	----	Figure 18
24	670	Faible	----	----	----	Figure 18
25	616	Faible	625-525	Faible	Aromatique <b>Lignine</b>	Figure 18
26	558	Faible	----	----	----	Figure 18



### 4.1.3 Étude de la lignine de Klason par FTIR

Les spectres infrarouges de la lignine de Klason, obtenus à partir de différentes températures finales de traitement de pin gris, ne diffèrent pas les uns des autres (Tableau 9 et Figure 21).

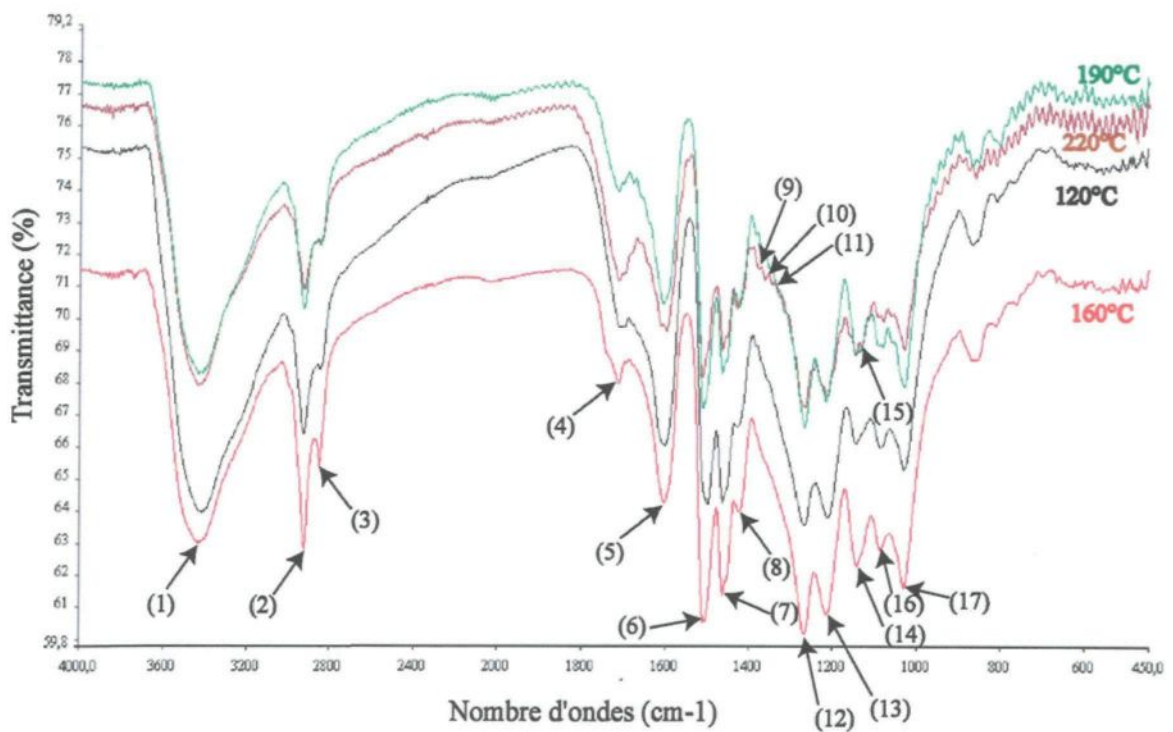


Figure 21 : Spectres infrarouges de la lignine de Klason du pin gris dans la région de 450 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les numéros 1 à 17 représentent des groupements fonctionnels détaillés dans le tableau 9.

Dans un premier temps, les fonctions alcools se manifestent par des bandes à 3420, 1374, 1367, 1353 et 1082  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 9 et figure 21 (1, 9, 10, 11 et 16)). Des vibrations

alcanes sont visibles à 2920, 2847  $\text{cm}^{-1}$  (dans  $\text{CH}_3$ ) et 1421  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 9 et figure 21 (2, 3 et 8)). Quant à elles, les bandes d'absorption intenses à 1598, 1497, 1461 et 1208  $\text{cm}^{-1}$ , démontrent le caractère aromatique de cette macromolécule (Tableau 9 et figure 21 (5, 6, 7 et 13)). De plus, certaines bandes prouvent la présence du noyau guaiacyl. Ces bandes intenses sont à 1266, 1140 et 1024  $\text{cm}^{-1}$  et la faible à 861  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 9 et figure 21 (12, 14, 17 et 18)). Quant à lui, la présence du noyau syringyl est perceptible par la forte bande à 1129  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 9 et figure 21 (15)). Les fonctions carbonyles dans le polymère de lignine sont visibles par une bande de moyenne intensité à 1700  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 9 et figure 21 (4)). Finalement, des bandes intenses suggèrent la présence de fonctions carbonyles à 1598, 1129 et 1024  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 9 et figure 21 (5, 15 et 17)).

**Tableau 9 : Analyse des données des spectres infrarouges de la lignine de Klason du pin gris.**

Numéro	Absorption Spectre IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité spectre IR	Absorption table ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Silverstein et al. 1991)	Intensité table	Assignation	Figure de référence
1	3420	Forte	3500-3100	Forte	Alcool (O-H)	Figure 21
2	2920	Forte	3000- 2850	Forte	Alcane (C-H) dans $\text{CH}_3$	Figure 21
3	2847	Moyenne	3000- 2850	Moyenne	Alcane (C-H) dans $\text{CH}_3$	Figure 21
4	1700	Moyenne	1738-1700	Moyenne	C=O Aldéhyde dans système conjugué	Figure 21
5	1598	Forte	1650-1550	Moyenne	C=O; Système aromatique	Figure 21
6	1497	Forte	1550-1450	Moyenne	Aromatique trisubstitué : 1, 2, 4	Figure 21

7	1461	Forte	1475-1425	Forte	Alcane (CH <sub>3</sub> ) dans système aromatique	Figure 21
8	1421	Moyenne	1450-1400	Forte	Alcane	Figure 21
9	1374	Faible	1400-1350	Moyenne	Phénol	Figure 21
10	1367	Faible	1400-1350	Moyenne	Phénol	Figure 21
11	1353	Faible	1400-1350	Moyenne	Phénol	Figure 21
12	1266	Forte	1300-1265	Forte	Fonction carbonyle et Noyau guaiacyl	Figure 21
13	1208	Forte	1250-1150	Moyenne	Aromatique trisubstitué : 1,2,4; Aromatique disubstitué : méta	Figure 21
14	1140	Forte	1140	Moyenne	Alcane dans noyau aromatique (guaiacyl)	Figure 21
15	1129	Forte	1129-1125	Moyenne	Alcane dans noyau aromatique (syringyl); Fonction carbonyle;	Figure 21
16	1082	Moyenne	1086	Moyenne	Alcool secondaire; Éther aliphatique	Figure 21
17	1024	Forte	1035-1025	Forte	Noyau aromatique (guaiacyl); Fonction carbonyle	Figure 21
18	861	Faible	1000-850	Faible	Noyau aromatique (guaiacyl)	Figure 21

## 4.2 Analyse anatomique

Dans un premier temps, afin de voir s'il existe une relation entre les critères d'évaluation du niveau de détérioration cellulaire et les températures finales de traitement, des régressions linéaires simples ont été utilisées (Figure 22).

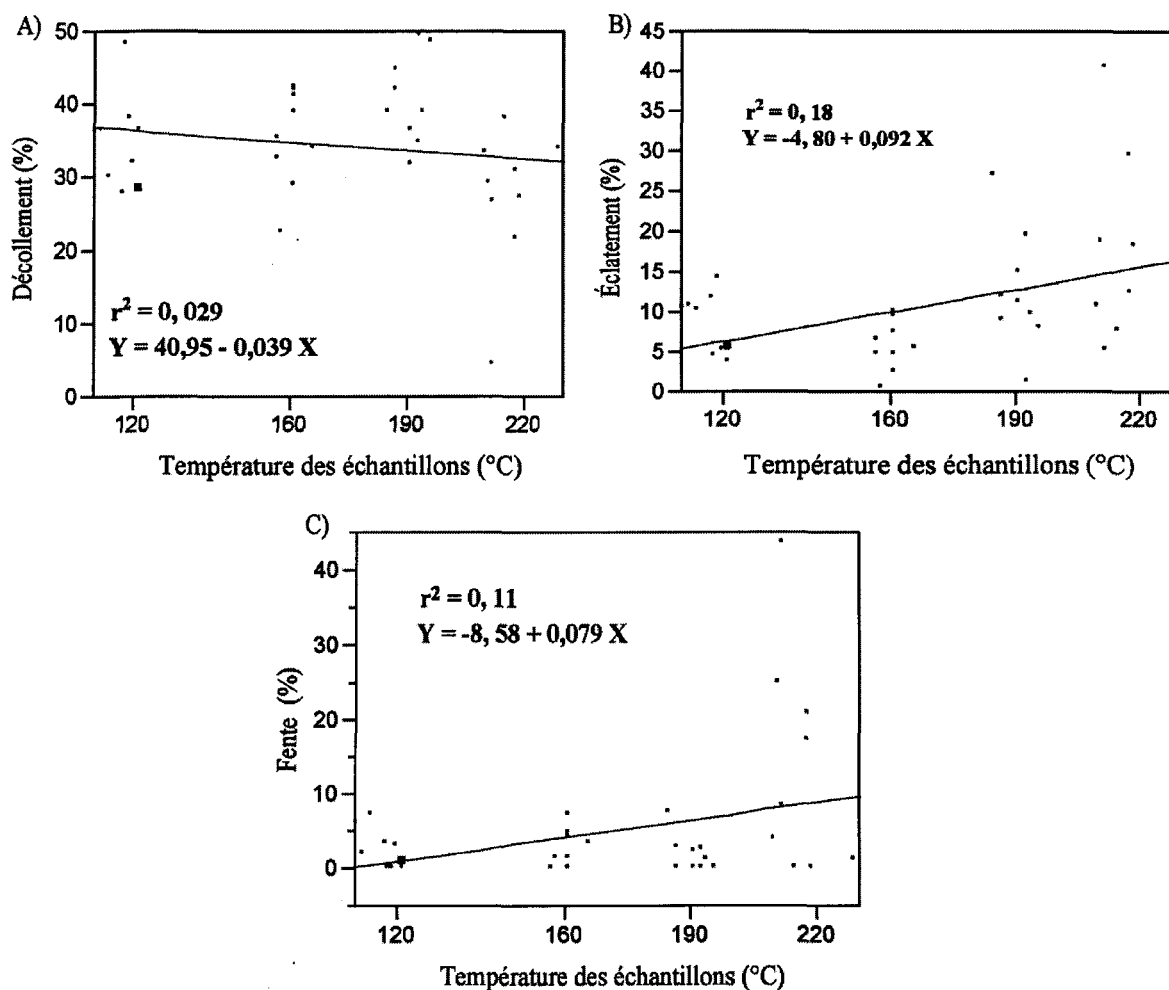
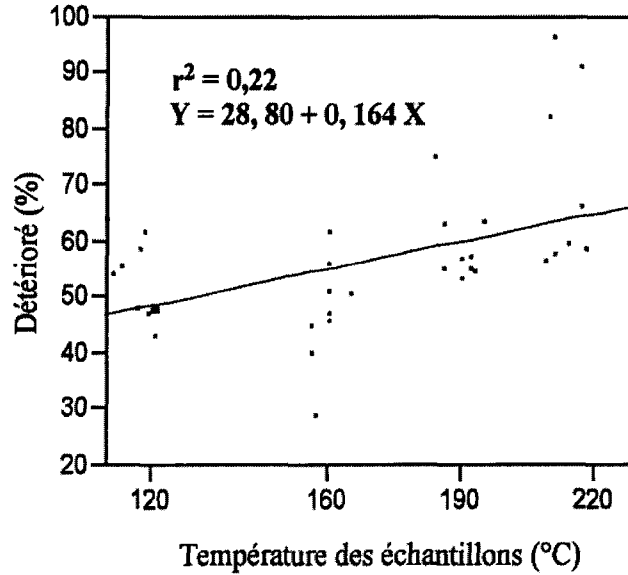


Figure 22 : A) Pourcentage des cellules décollées en fonction de la température des échantillons.  
 B) Pourcentage d'éclatement des parois cellulaires en fonction de la température des échantillons.  
 C) Pourcentage de cellules affectées par les fentes en fonction de la température des échantillons.

Il n'y a pas de corrélation entre le pourcentage de cellules décollées et la température des échantillons. La température des échantillons ne fait pas accroître significativement le pourcentage de cellules décollées (Figure 22 A). Le pourcentage d'éclatement des parois cellulaires en fonction de la température des échantillons, semble corrélérer et va en augmentant à mesure que la température appliquée à des échantillons croît. Les échantillons issus de la fournée industrielle à 120 °C ont une valeur moyenne de 8,37 % d'éclatements, alors que ceux de la fournée à 220 °C indiquent un pourcentage de 17,60 %. La courbe de régression explique à 18 % la variabilité du pourcentage de cellules dont les parois ont éclaté (Figure 22 B). Le pourcentage de cellules affectées par les fentes augmente en corrélation avec l'accroissement de la température appliquée aux échantillons. Les échantillons issus de la fournée industrielle à 120 °C ont une valeur moyenne de 2,42 % de cellules affectées par les fentes, alors que ceux de la fournée à 220 °C indiquent un pourcentage de 13,18 %. Il y a 11% de la variabilité du pourcentage de cellules affectées par les fentes qui est expliquée par la courbe de régression (Figure 22 C). Globalement, le pourcentage des cellules affectées par les éclatements et les fentes devient de plus en plus variable avec l'augmentation de la température.

Lorsque les trois critères d'évaluation du niveau de détérioration cellulaire sont regroupés, il existe une corrélation entre le niveau de détérioration cellulaire et la température des échantillons (Figure 23).



**Figure 23 : Pourcentage de cellules détériorées globalement en fonction de la température des échantillons.**

La variabilité du pourcentage de cellules détériorées est expliquée à 22 % par la courbe de régression. Le pourcentage de cellules détériorées moyen est de 52,72 % pour les échantillons de la fournée à 120°C et il monte jusqu'à 69,33 % pour ceux de la fournée à 220°C (Figure 23).

### 4.3 Analyse mécanique

#### 4.3.1 Influence des dimensions des échantillons sur les résultats du test de flexion statique à trois points

Afin d'étudier si l'utilisation d'échantillons de plus petites dimensions (13 X 13 X 205 mm) que le dicte la norme (25 X 25 X 410 mm) influence les résultats de calculs du MOE et MOR, une étude comparative a été effectuée. Après avoir fait six essais à chacune des deux dimensions sur un même échantillon, une comparaison des moyennes obtenues a été effectuée avec un test de 'T' (Figure 24).

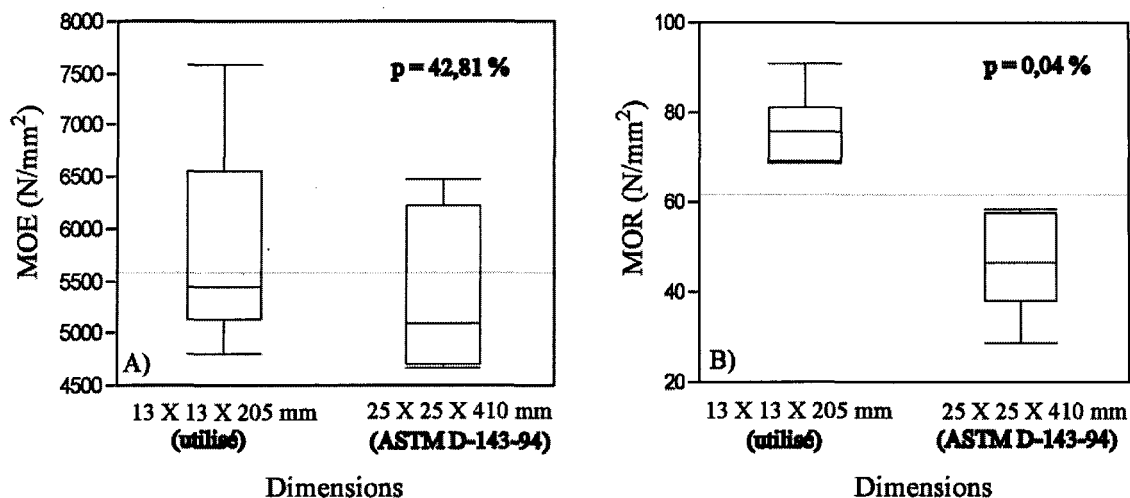


Figure 24 : A) MOE en fonction des dimensions des échantillons.  
 B) MOR en fonction des dimensions des échantillons.

Les résultats indiquent que les tests réalisés dans le présent ouvrage surévaluent de façon significative le MOR ( $p = 0,04 \%$ ), mais le MOE ne semble pas influencé par le changement de dimensions ( $p = 42,81 \%$ ). Cependant, le manque de robustesse du test

statistique présenté, attribuable au manque d'échantillons, fait en sorte que les conclusions tirées sont discutables.

### 4.3.2 Dureté radiale et dureté tangentielle

La dureté a été mesurée selon deux directions : radiale et tangentielle. Afin d'évaluer la nécessité d'étudier séparément la dureté selon deux directions dans les résultats, un test de 'T' a été réalisé sur toutes les valeurs obtenues ( $n = 504$ ) lors de l'étude.

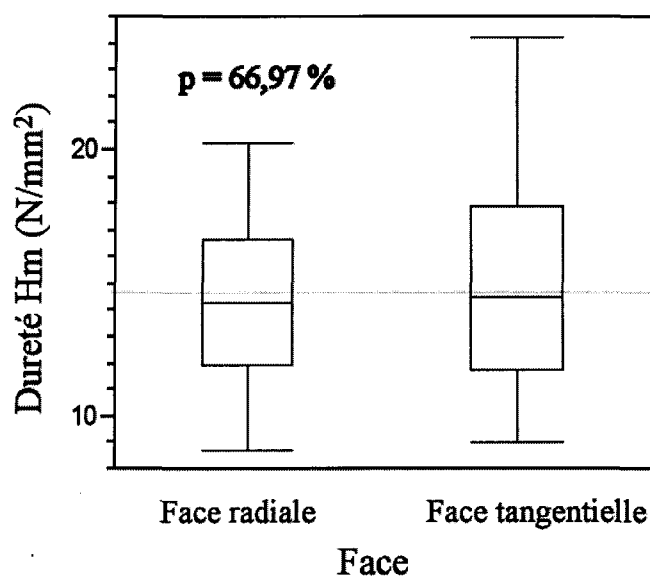


Figure 25 : Dureté Hm en fonction de la direction anatomique du bois (radiale ou tangentielle).

Statistiquement, les deux directions ont des valeurs comparables ( $p = 66,97 \%$ ). Par conséquent, aucune différenciation entre les deux directions ne sera effectuée dans l'analyse des résultats (Figure 25).



### 4.3.3 Propriétés mécaniques en fonction de la température de traitement

Les trois propriétés mécaniques étudiées dans le présent ouvrage étaient : la dureté Hm, le MOE et le MOR. Pour chacune de ces variables, une régression linéaire simple a été effectuée en fonction de la température finale atteinte dans les échantillons. Il n'y a pas de corrélation entre la dureté Hm et la température finale de traitement des échantillons.

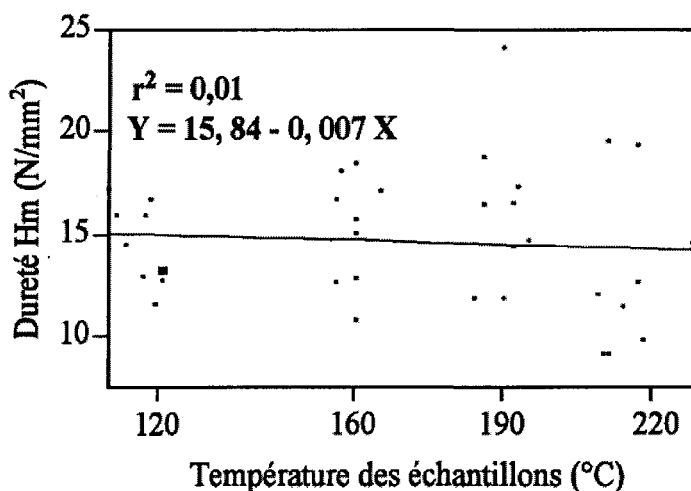


Figure 26 : Dureté Hm en fonction de la température des échantillons.

Pour les échantillons de la fournée à 120 °C, la dureté Hm moyenne est de 14,40 N/mm<sup>2</sup>, alors qu'elle est de 12,96 N/mm<sup>2</sup> pour la fournée à 220 °C. Par contre, la variabilité des valeurs obtenues augmente à des températures supérieures à 120 °C (Figure 26).

Aucune corrélation n'est dégageable entre le MOE et la température finale de traitement des échantillons de pin gris.

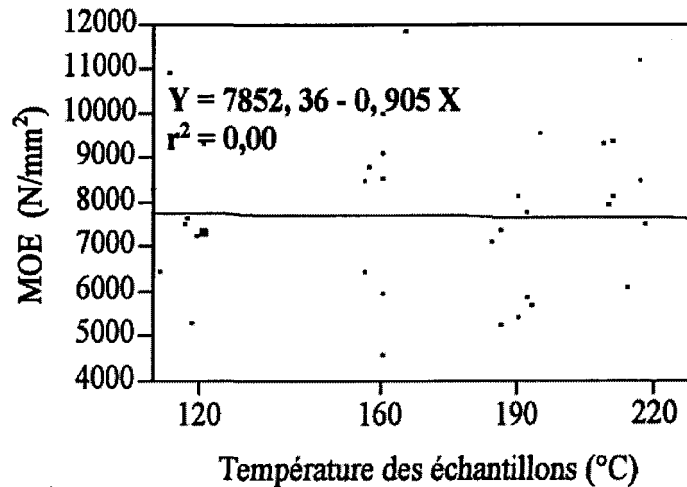


Figure 27 : MOE en fonction de la température des échantillons.

Pour les échantillons de la fournée à 120°C, la valeur moyenne du MOE est de 7712 N/mm<sup>2</sup>, alors qu'elle est de 8111 N/mm<sup>2</sup> pour les échantillons de la fournée à 220°C (Figure 27).

Finalement, le MOR décroît significativement en fonction de l'augmentation de la température des échantillons (Figure 28).

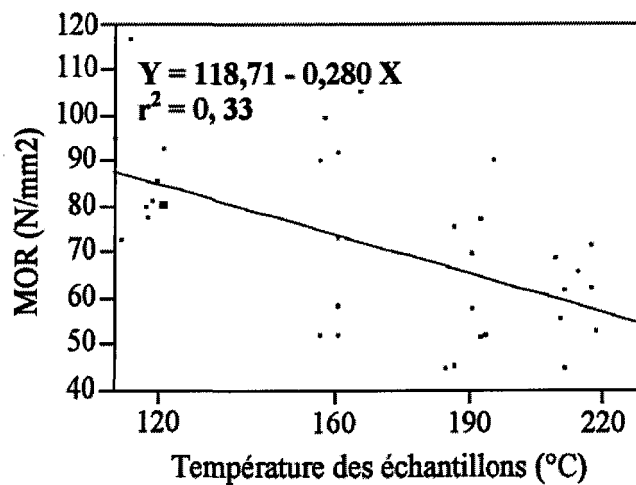


Figure 28 : MOR en fonction de la température des échantillons.

La variabilité du MOR est expliquée à 33 % par la courbe de régression. La valeur moyenne du MOR pour les échantillons de la fournée à 120°C est de 86,37 N/mm<sup>2</sup> et elle chute jusqu'à 59,49 N/mm<sup>2</sup> pour les échantillons provenant de la fournée à 220°C (Figure 28).

#### 4.4 Relations entre les variables étudiées

Lors de ce projet, les variables étaient nombreuses : la température des échantillons, les critères pour étudier le niveau de détérioration cellulaire (décollement, éclatement et fente) et les propriétés mécaniques (MOR, MOE et dureté Hm). Afin de voir aisément les couples de variables pouvant être corrélés ensemble, une matrice de corrélation a été utilisée (Tableau 10).

**Tableau 10 : Matrice de corrélation indiquant les probabilités (p) d'accepter l'hypothèse nulle entre les couples de variables. \*\***

	Décollement	Éclatement	Fente	Détérioré	Dureté	MOE	MOR
Temp.	0,3208	<b>0,0100</b>	<b>0,0448</b>	<b>0,0038</b>	0,6435	0,9125	<b>0,0003</b>
Décollement	----	<b>0,0004</b>	<b>0,0000</b>	0,0901	0,7441	0,1815	0,7884
Éclatement	----	----	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>	0,5912	0,8442	<b>0,0161</b>
Fente	----	----	----	<b>0,0000</b>	0,8361	<b>0,0465</b>	0,3210
Détérioré	----	----	----	----	0,7281	0,6755	<b>0,0321</b>
Dureté	----	----	----	----	----	0,7116	0,3145
MOE	----	----	----	----	----	----	<b>0,0001</b>
MOR	----	----	----	----	----	----	----

Temp. = Température des échantillons

\*\* Seuil de signification = 5 %

Les couples de variables dont les probabilités sont indiquées en gras peuvent être corrélés. Quelques corrélations ont déjà été étudiées dans les sections 4.2 et 4.3. Les régressions linéaires simples ont été effectuées entre les critères d'évaluation de l'état cellulaire et les températures des échantillons, de même qu'entre les propriétés mécaniques et les températures des échantillons (Figures 22, 23, 25, 27 et 28).

Une forte corrélation semble exister entre les différents critères d'évaluation de l'état cellulaire (Tableau 10). Un couple de variables, dont il est intéressant d'étudier la corrélation, est formé du MOR et du MOE (Tableau 10). La probabilité étant inférieure au seuil de signification ( $p=0,0001$ ), une régression linéaire simple a été appliquée à ce couple de variables. La courbe de régression explique à 36 % la variabilité du MOE (Figure 29).

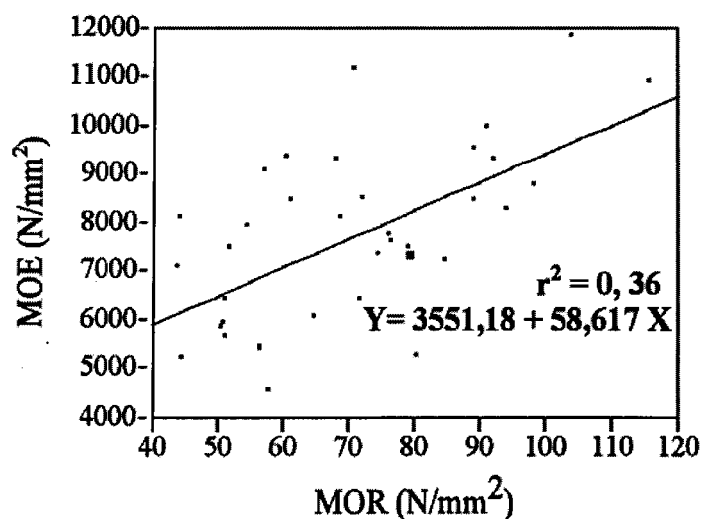


Figure 29 : MOE en fonction du MOR.

Aussi, une corrélation est à noter entre le MOE et le pourcentage de cellules affectées par les fentes. Une corrélation existe également entre le MOR et le pourcentage de cellules éclatées (Tableau 10). La relation entre la chute du MOR et l'augmentation du niveau de détérioration global, répondant à une probabilité de 0,0321 (Tableau 10), fait l'objet d'une régression linéaire simple. La courbe de régression explique à 13 % la variabilité du MOR (Figure 30).

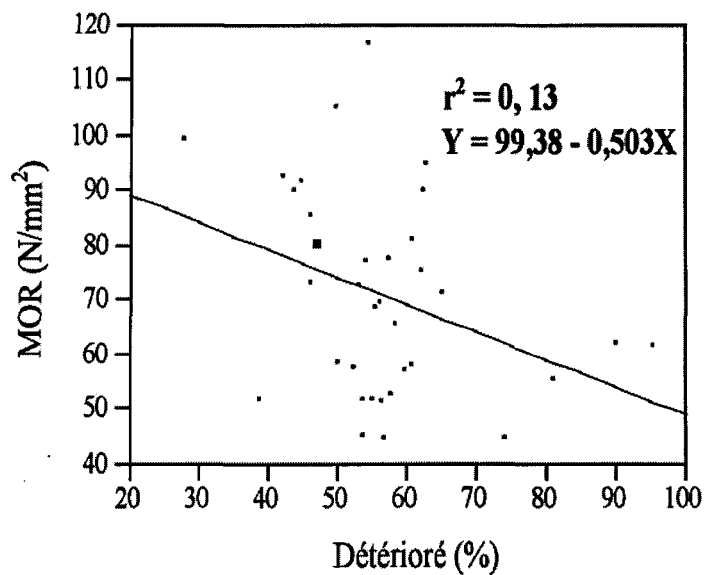


Figure 30 : MOR en fonction du pourcentage de cellules détériorées globalement.

**CHAPITRE V**  
**DISCUSSION**

Le bois de pin gris chauffé à des températures de traitement de 120°, 160°, 190° et 220°C présente quelques différences notables au niveau des propriétés chimiques, anatomiques et mécaniques. Le pin gris est donc affecté par la température du traitement thermique à haute température.

Dans un premier temps, les résultats obtenus pour l'étude gravimétrique des extractibles démontrent que l'augmentation de la température finale de traitement augmente la quantité d'extractibles (Figure 16). Parmi les extractibles susceptibles d'être retrouvés dans les extraits : 1,2-Anhydroglucose, 1,4-Anhydroglucose, 3-Déoxy-glucosénone, Levoglucosénone et furane (Fengel et Wegener 1984). Selon la littérature et des études spectroscopiques par FTIR réalisées sur la matrice polymérique et la lignine de Klason, cette augmentation de la quantité d'extractibles pourrait venir de la dégradation des polymères du bois (dépolymérisation), en particulier l'holocellulose (Weiland et al. 1998).

L'étude de la matrice polymérique a permis de révéler quelques modifications aux constituants majeurs des parois cellulaires du pin gris. Pour percevoir ceux-ci, il a fallu restreindre l'observation à deux régions spécifiques du spectre FTIR : 1750 à 1400  $\text{cm}^{-1}$  et 1400 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . La lignine est affectée par le traitement thermique à haute température car la diminution de l'intensité de la bande 1465  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à 1460  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 8), à mesure que la température de traitement augmente, suggère la thermo-condensation de la lignine par une substitution électrophile sur le noyau aromatique (Hakkoo et al. 2004). Seulement, la lignine de Klason extraite d'une température de traitement à l'autre ne diffère

pas selon l'analyse FTIR (Tableau 9), bien que les fonctions propres aux unités de phényl propane contenues dans la lignine y sont représentées. Ces observations ne sont pas à l'encontre de la littérature, qui mentionnent que la lignine est le polymère le plus thermostable des trois (Fengel et Wegener 1984). Malgré cela, des changements ont déjà été détectés pour des températures inférieures à 220°C avec différentes méthodes d'analyses. La FTIR a même permis de voir quelques changements pour une espèce d'épinette (*Picea jezoensis*) : brisure de liens C-H à 80°C et des modifications au niveau du squelette aromatique (Fengel et Wegener 1984). Cependant, aucun changement n'a été détecté pour le pin gris. La conformation des liens glycosidiques dans la cellulose et l'hémicellulose (holocellulose) est changée de par la prédominance de la bande d'absorption à 1368  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à celle à 1384  $\text{cm}^{-1}$  à 220°C (Tableau 8) (Hakkoo et al. 2004). La cellulose amorphe, région de basse densité en cellulose, est beaucoup plus affectée par la thermotransformation (Fengel et Wegener 1984). Les bandes présentes à 1336  $\text{cm}^{-1}$  et 1318  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 8) suggèrent que la cellulose amorphe est affectée à mesure que la température finale de traitement augmente (Colom et al. 2002). Finalement, le passage de la bande de 1162  $\text{cm}^{-1}$  à 190°C à 1164  $\text{cm}^{-1}$  à 220°C (Tableau 8) témoigne de la prédominance de la cellulose I cristalline dans ce dernier (Colom et al. 2002). La thermodégradation de la cellulose amorphe ne serait pas seulement attribuable à des clivages des chaînes macromoléculaires, mais aussi à des réactions de déshydratation et d'oxydation (Fengel et Wegener 1984). La diminution du DP de la cellulose amorphe, observable à partir de 100 °C (Fengel et Wegener 1984), pourrait expliquer partiellement



l'augmentation de la quantité d'extractibles dans le pin gris à mesure que la température du traitement augmente (Figure 16).

Il y a aussi les résultats obtenus pour les analyses CGI réalisées sur les matrices polymériques de pin gris, qui pourraient révéler des modifications au niveau des groupements polaires des constituants majeurs des parois cellulaires (Tableau 7). Cependant, cette perte au niveau des groupements polaires (OH et OCH<sub>3</sub>) n'est pas corroborée avec l'analyse FTIR de la lignine de Klason ni avec l'analyse FTIR réalisée sur la matrice polymérique. L'évolution des volumes de rétention du butanol, substance polaire, et des chaînes alcanes, substances peu polaires, dans la colonne en fonction de la température du traitement indique une perte de polarité de la matrice polymérique constituée de lignine, de cellulose et d'hémicellulose. Bien que la lignine soit un polymère thermostable, il n'en demeure pas moins que la perte de méthoxyles, même en bas de 200°C, se produit (Fengel et Wegener 1984). Pour ce qui est de la perte de groupements hydroxyles, rien ne permet, à partir de cette méthode, de dire quels polymères parmi les trois principaux subissent la perte de ces groupements. Les changements dans les volumes de rétention des différents gaz commencent à être plus prononcés à partir de 160°C. C'est donc dire que la perte des groupements responsables de la polarité de la matrice polymérique du pin gris est plus importante à partir de 160°C. Les groupements hydroxyles étant moins présents, il est de mise de penser que le pin gris adopte un caractère hydrophobe marqué à 160°C. Cette observation a été validée pour l'hêtre, alors qu'il commence à être totalement hydrophobe à partir de 160°C (Hakkoo et al. 2004).

D'autres méthodes d'analyses, plus élaborées et coûteuses, auraient pu appuyer les résultats obtenus et les conclusions. Premièrement, le mode d'extraction de lignine le plus largement utilisé est celui proposé par Björkman (Stephen et Carlton 1992). Cette méthode est considérée comme celle qui cause le moins de modifications à la lignine, lorsque celle-ci est extraite. Pour percevoir des changements avec une méthode comme la FTIR, il aurait peut-être été nécessaire de procéder par la méthode de Björkman, qui comporte également une étape de purification, au lieu d'opter pour une méthode qui est plus simple et rapide, mais qui provoque beaucoup de changements au niveau du polymère lorsque celui-ci est extrait. Conséquemment, la lignine de Klason obtenue était peut-être trop altérée pour l'étude par FTIR. Cela pourrait expliquer pourquoi la thermo condensation de la lignine observable au niveau de la matrice polymérique du pin gris ne l'est plus avec la lignine de type Klason. Aussi, pour renforcer l'hypothèse voulant que c'est majoritairement la diminution du DP de la cellulose amorphe qui cause l'augmentation de la quantité d'extractibles, il aurait été nécessaire de caractériser ces derniers en procédant à la séparation par chromatographie et en caractérisant les produits de la séparation par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par FTIR. De plus, il aurait peut-être été souhaitable d'effectuer les études gravimétriques des extractibles sur plus d'un échantillon par température afin d'avoir des résultats beaucoup plus robustes au niveau des statistiques (Quinn et Keough 2003). Une méthode additionnelle de détermination quantitative des groupements méthoxyles aurait pu être appliquée (Roth 1953). Finalement, lors de la méthode d'analyse par CGI, il aurait peut-être été de mise de faire l'étude de plusieurs colonnes provenant de plusieurs échantillons par température de fournée.

Deuxièmement, certaines modifications chimiques qu'induit la thermotransformation sont également perceptibles anatomiquement à mesure que la température appliquée aux échantillons augmente. L'augmentation de la température finale appliquée aux échantillons provoque une augmentation du pourcentage de cellules affectées par les éclatements et les fentes (Figure 22). Plus la température finale appliquée aux échantillons est grande, plus le niveau de détérioration global observé est élevé (Figure 23). Ces observations veulent dire que les parois cellulaires deviennent plus fragiles. C'est à partir de 190 °C que le pourcentage de cellules détériorées globalement diffère grandement de celui à 120 °C. D'après des analyses réalisées antérieurement sur du pin gris, les fentes apparaissent quand les zones internes se rétractent et quand la température de séchage est trop élevée (à partir de 160°C). Or, les fentes sont observables à partir de 120°C. Pour ce qui est du phénomène d'éclatement, sa présence suit une tendance instable. Ces comportements différents des observations réalisées dans la présente étude s'expliqueraient par des conditions de traitement différentes (Jemaa 2004). La plus grande variabilité observée pour les différents critères d'évaluation de l'état cellulaire pour des échantillons issus des fournées industrielles à 220°C témoigne du fait que, plus on augmente en température finale de traitement et plus l'effet de la thermotransformation sur le pin gris est imprévisible au niveau de la qualité de l'état cellulaire. La variabilité des mesures d'intérêts n'est expliquée que faiblement par les courbes de régression. L'hétérogénéité du matériau pourrait expliquer en partie cette grande variabilité (Bowyer et Haygreen 1982).

Tout comme ce fut le cas pour les analyses chimiques, certaines modifications au protocole auraient pu être apportées. L'analyse de l'état cellulaire s'est effectuée sur deux prélèvements par échantillon. En augmentant le nombre de prélèvements par échantillon, la variabilité pour chacune des températures aurait peut-être diminuée. L'augmentation du nombre d'échantillons aurait donné l'occasion d'accroître la robustesse du test statistique (Quinn et Keough 2003). Comme l'étude portait sur les trachéïdes du bois initial, il serait intéressant d'étendre l'étude au niveau des trachéïdes du bois final qui donnent du support mécanique à la fibre de bois (Schweingruber 1993). En effet, bien que la dépolymérisation de l'holocellulose suspectée par les analyses chimiques est peut-être plus évidente sous microscope au niveau des cellules possédant des parois moins épaisses (Sjöström 1993), comme les trachéïdes du bois initial, la perte de la qualité cellulaire entraînée par cette dépolymérisation pour les trachéïdes du bois final a fort probablement un impact plus grand sur la perte de propriétés mécaniques.

Troisièmement, l'étude des propriétés mécaniques en fonction de la température des échantillons de pin gris a démontré que la seule propriété affectée par la température finale de traitement atteinte dans les échantillons était le MOR (Figure 28). Les valeurs de dureté et de MOE n'évoluent pas significativement en fonction de la température des échantillons (Figures 26 et 27). Des études ont démontré que le traitement thermique n'avait aucune influence sur le MOE pour les essences de bois européennes (CRIQ 2003). Pour de l'épinette de Norvège traité par la technologie VTT, le MOE n'évolue effectivement pas significativement alors que son MOE est aux environs de  $12\,000\text{ N/mm}^2$  aussi bien avant

qu'après traitement à 240 °C (Thermowood 2003). Pour la dureté, une étude fait état qu'elle est augmentée du côté radial et diminuée du côté tangentiel (Paulet et Bouazara 2004). Par exemple, la dureté radiale du pin gris augmente de 20 % et la dureté tangentielle baisse de 20 % après traitement à 235 °C par rapport à l'état avant traitement (Paulet et Bouzara 2004). Les résultats concernant le MOR indiquent clairement que l'augmentation de la température a une influence négative sur le pin gris malgré une grande variabilité dans les mesures. Ils corroborent d'ailleurs l'étude selon laquelle on observe un affaiblissement de la résistance à la rupture en flexion, ce qui rend le bois cassant (CRIQ 2003). Par exemple, les tests réalisés sur un autre résineux, le pin sylvestre, démontrent que le MOR passe de 89 N/mm<sup>2</sup> à 65 N/mm<sup>2</sup> lorsqu'il est thermotransformé (Chanrion et Schreiber 2002).

En augmentant le nombre de tests par échantillon, la variabilité pour chacune des températures aurait diminué. L'augmentation du nombre d'échantillons aurait aussi permis d'accroître la robustesse du test statistique (Quinn et Keough 2003). La grande variabilité des mesures obtenues est probablement explicable par l'hétérogénéité du matériau bois (Bowyer et Haygreen 1982). Le bois étant un matériau cellulaire, la densité et l'anisotropie de ce dernier contribuent à expliquer son hétérogénéité. Cette caractéristique explique pourquoi, même pour des échantillons prélevés à proximité les uns des autres, il peut y avoir une grande différence pour une même caractéristique mécanique. Aussi, comme le taux d'humidité influence grandement les propriétés mécaniques du bois (Bowyer et Haygreen 1982) la réalisation des tests aurait pu s'effectuer dans une chambre où le taux

d'humidité, la température et la pression étaient contrôlés. Dans le cas présent, les tests n'ont pas été effectués le même jour et dans un même laboratoire mécanique ce qui peut expliquer une partie de la variabilité observée.

Enfin, l'utilisation de la matrice de corrélation pour les couples de variables de propriétés mécaniques et anatomiques étudiées, révèle des corrélations notables (Tableau 10). La corrélation entre l'augmentation du pourcentage de cellules affectées par les fentes et les éclatements et l'augmentation du pourcentage de cellules affectées globalement indique que les critères de fentes et d'éclatements sont de bons indicateurs de l'état cellulaire global. La corrélation la plus intéressante à relever entre les couples de variables anatomiques et mécaniques étudiés est celle entre le MOR et le pourcentage de cellules détériorées globalement (Figure 30). Plus le pourcentage de cellules détériorées globalement est élevé, moins le MOR le sera. La température a un effet direct sur le pourcentage de cellules détériorées globalement, produit par la dépolymérisation de l'holocellulose et suspectable par l'augmentation de la quantité des extractibles du pin gris et par la FTIR. Cette dépolymérisation, observable microscopiquement, provoquée par le traitement thermique aurait un effet négatif sur le MOR et non sur les autres propriétés mécaniques étudiées. Cette conclusion fait en sorte que l'utilisation du pin gris serait à proscrire dans la fabrication de charpentes et de quelques meubles. La corrélation entre le MOR et le pourcentage de cellules détériorées globalement aurait pu être améliorée si l'étude avait porté sur des trachéïdes du bois final, car ce sont ces types de cellules qui donnent une certaine résistance mécanique à la fibre de bois. Encore une fois, pour

diminuer la variabilité des résultats obtenus et pour augmenter la puissance du test statistique, il aurait fallu faire les tests sur plusieurs autres échantillons.

Globalement, les résultats obtenus dans la présente étude sont le fruit de plusieurs fournées industrielles, dont les paramètres de traitement ainsi que la disposition des échantillons dans l'enceinte ont été variables. Dans le cas idéal, il aurait fallu avoir le plein contrôle sur les fournées réalisées, afin de diminuer la variabilité entre celles-ci. Finalement, étant un procédé nouveau, le manque de documentations de référence a été la principale difficulté dans la mise au point de l'étude et l'interprétation des résultats. Le traitement thermique par haute température affecte le pin gris chimiquement, anatomiquement et mécaniquement. Pour avoir une idée plus générale, il faudrait étendre l'étude sur les autres espèces commercialement exploitées au Québec. Pour les analyses chimiques, les changements ont été observés à mesure que la température finale du traitement augmente, mais plus particulièrement à partir de 160 °C. Du côté de l'anatomie, il semble que c'est à partir de 190 °C que le niveau de détérioration est plus prononcé. Ces deux critères ne semblent pas avoir de conséquences directes sur les propriétés mécaniques étudiées, car soit elles restent stables (MOE et Dureté) ou elles diminuent en fonction de l'augmentation de la température finale du traitement (MOR). Il semblerait que d'autres facteurs, autres que ceux étudiés, influenceraient directement les propriétés mécaniques. Également, afin de dégager des températures critiques, l'utilisation de tests comme la comparaison de moyennes aurait été plus efficace.

**CHAPITRE VI**  
**CONCLUSION**



Le traitement thermique par haute température appliqué sur une essence de bois québécoise, le pin gris, provoquerait la dépolymérisation de l'holocellulose à mesure que la température de traitement augmente. Cette dépolymérisation affecterait négativement le MOR. Pour palier à cet effet négatif de la thermotransformation sur le pin gris, il sera peut-être possible d'avoir recours à de nouvelles avenues qui sont étudiées pour le moment sur l'épinette de Norvège : la densification (Welzbacher et al. 2005). Ce procédé écologique est certainement voué à un bel avenir si les efforts de recherches et de développement nécessaires y sont placés. Reste à savoir comment se positionnera le marché du bois thermotransformé face à ses principaux concurrents (plastique, bois imprégné chimiquement et béton) dans quelques années et quels créneaux seront favorisés.

## **BIBLIOGRAPHIE**

Anlgren, P. et D. Goring, D. 1971. William analysis of acid soluble lignin. *Can J. Chem.* 49: 75-80.

ASTM D 1105-84. 1990. Standard method for preparation of extractive-free wood. Technical association of pulp and paper industry.

ASTM D 1106-84. 1990. Standard test method for acid-insoluble lignin in wood. Technical association of pulp and paper industry.

ASTM D 1324-93. 1993. Norme de spécification pour les bois modifiés physiquement et chimiquement. Technical association of pulp and paper industry.

ASTM D 134-94. 1994. Procédures standards pour tester des petits échantillons de bois sans noeud. Technical association of pulp and paper industry.

Audet, B. et S. Caumartin. 1993. Probabilités et statistiques. Québec, Canada. Gaëtan Morin éditeur. 411p.

Baïlon, J.-P. et J.-M. Dorlot. 2000. Des matériaux. Montréal, Canada. Presses internationales Polytechnique. 736p.

Bezergui, A., B. Thang, A. Biron, G. McIntyre et C. Laberge. 1993. Résistance des matériaux. Montréal, Canada. Éditions de l'école Polytechnique de Montréal. 595p.

Bowyer, J. L. et J. G. Haygreen. 1982. Forest products and wood science an introduction. Iowa, USA. The Iowa state university press. 495p.

Browning, B.L. 1967. Methods of wood chemistry volume 1. New-York, USA. John Wiley & Sons Inc. 384p.

Campbell, N. A. et R. Mathieu. 1995. Biologie. Québec, Canada. Éditions du renouveau pédagogique Inc. 1190p.

Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ). 2003. Profil des produits forestiers deuxième transformation bois traité à haute température. Québec, Canada. Gouvernement du Québec. 87p.

Chanrion, P. et J. Schreiber. 2002. Bois traité par haute température. Paris, France. Centre technique du bois et de l'ameublement. 115p.

Cloutier, M. 1998. Notes de cours 'Les tissus végétaux'. Québec, Canada. Cégep de Chicoutimi. 135p.

Colom, W., F. Carillon, F. Nogués et P. Carriga. 2002. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Elsevier. 89 : 90-97.

Farrar, L. J. 1995. Trees in Canada. Ontario, Canada. Fitzhenry & Whiteside Limited. 502p.

Feipang, L. P. et T. G. Rials. 1998. Relationship of wood surface energy to surface composition. Langmuir. 14 : 536-541.

Fengel, D. et G. Wegener. 1984. Wood, chemistry, ultrastructure, reactions. New-York, USA. Walter de Gruyter edition. 613p.

Fowkes, F. M. et M. A. Mostafa. 1978. Acid-base interactions in polymer adsorption. Am. Chem. soci. 32 : 40-45.

Funaoka, M. et I. Abe. 1989. Rapid separation of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system. Tappi. 72 :145-149.

Hakkoo, M., M. Pétrissans, A. Zoulalian et P. Gérardin. 2004. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. Elsevier. 108: 47-52.

Hoadley, B. R. 1990. Identifying wood accurate results with simple tools. Connecticut, USA. The Taunton Press. 223p.

Huang, Z., K. Maher et S. Amartey. Analysing the chemical changes in wood brought about by decay fungi. Londres, Angleterre. 401 p.

International union of pure and applied chemistry. 1961. Proceeding of the wood chemistry symposium. Montréal, Canada. Butterworthss scientific publications. 326p.

Jemaa, G. 2004. Évaluation anatomique du pin gris le long d'un cycle de séchage à haute température dans le petit four expérimental. Chicoutimi, Canada. Rapport de stage présenté à l'UQAC. 15p.

Kelly, L. 2003. Adaptation de la technologie 'Bois Perdure' aux essences québécoises. Chicoutimi, Canada. Rapport de stage présenté à l'UQAC. 84p.

Konasewich, D.E. et F. A. Henning. 1988. Installations de préservation du bois à la Créosote. Montréal, Canada. Gouvernement du Canada. 103p.

Konasewich, D.E. et F. A. Henning. 1988. Installations de préservation du bois à l'arséniate de cuivre et de chrome (ACC). Montréal, Canada. Gouvernement du Canada. 98p.

Larouche, R. 1993. Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche *Picea Glauca* (Moench) Voss. Chicoutimi, Canada. Mémoire de Maîtrise présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi. 188p.

Larouche, R., J.-M. Hachey et D.S. Chahal. 1991. Extraction et caractérisation physicochimique de lignines extraites de conifères. Sherbrooke, Canada. Annales de l'ACFAS. 392p.

Lauriault, J. 1988. Guide d'identification des arbres du Canada. La Prairie, Canada. Éditions Marcel Broquet inc. 551p.

Mullins, E. J. et T. S. McKnight. 1981. Les bois du Canada : Leurs propriétés et leurs usages. Ottawa, Canada. Éditions du Pélican. 509p.

Owen, N. L. et D. W. Thomas. 1989. Infrared studies of 'hard' and 'soft' woods. Applied spectroscopy. 43 : 451-455.

Paulet, J. et M. Bouazara. 2004. Réalisation de tests mécaniques sur le bois traité à haute température (Technologie Bois Perdure). Chicoutimi, Canada. Rapport de stage réalisé à l'UQAC. 130p.

Quinn, G. P. et J. M. Keough. 2003. Experimental design and data analysis for biologists. Cambridge, U.K. Cambridge University Press. 525p.

Riedl, B. et L. M. Matuana. 2002. Inverse gas chromatography of fibers and polymers. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. 31 : 13-26.

Ross, J. 2004. Étude des composés chimiques extraits des lixiviats issus de la thermotransformation du pin gris (*Pinus banksiana Lamb.*). Chicoutimi, Canada. Mémoire de Maîtrise présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi. 81p.

Rowell, R. M. 2005. Handbook of wood chemistry and wood composites. Floride, USA. CRC Press. 487p.

Saint Flour, C. et E. Papirer. 1982. Gas-solid chromatography : a method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers.2. Trough retention volumes measured near zero surface coverage. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21: 66-69.

Schultz, T.P. et W. G. Glasser. 1986. Quantitative structural analysis of lignin by diffuse reflectance fourrier transform infrared spectrometry. Holzforschung. 40 : 37-44.

Silverstein, R. M., G. C. Bassler et T. C. Morrill. 1991. Spectrometric identification of organic compounds. Toronto, Canada. John Wiley and Sons Inc. 419 p.



Sjöström, E. 1993. Wood chemistry fundamentals and applications. San Diego, USA. Academic Press. 290p.

Sjöström, E. et A. Raimo. 1998. Chemical composition of wood and pulps. Berlin, Allemagne. Springer-Verlag. 317p.

Skoog, D., J. Holler et T. Nieman. 2003. Principes d'analyse instrumentale. Paris, France. Deboeck. 956p.

Solomons, G. et C. Fryhle. 2000. Chimie organique. Paris, France. Modulo Éditeur. 1151p.

Stephen, Y. L. et W. D. Carlton. 1992. Methods in lignin chemistry. Syracuse, USA. Springer-Verlag. 578p.

Thermowood. 2003. Thermowood Handbook. Helsinki, Finlande. Finnish Thermowood Association. 66p.

Vogel, A.I. 1978. Textbook of practical organic chemistry including qualitative organic analysis. Londres, Angleterre. Longman Group Limited. 1368p.

Weiland, J.J., R. Guyonnet et R. Gilbert. 1998. Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF. Journal of thermal Analysis. 51.

Welzbacher, C. R., A. O. Rapp, P. Haller et J. Wehsener. 2005. Biological and mechanical properties of densified and thermally modified Norway spruce. The second European conference on wood modification. 2 : 36-43.

Wilhelm, N. 1998. Botanique générale. Paris, France. DeBoeck. 602 p.

Yildiz, S. et E. Gümüşkaya. 2005. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. Elsevier. 32 : 48-54.

## **ANNEXES**

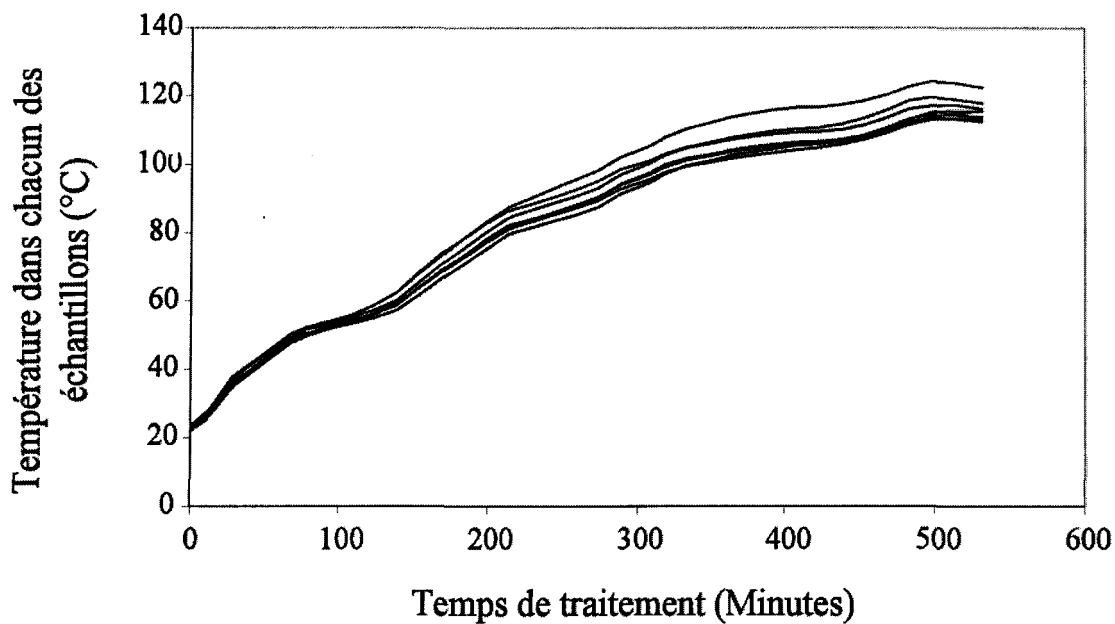


Figure 1 : Évolution de la température des échantillons de pin gris issus d'une fournée industrielle à 120 °C.

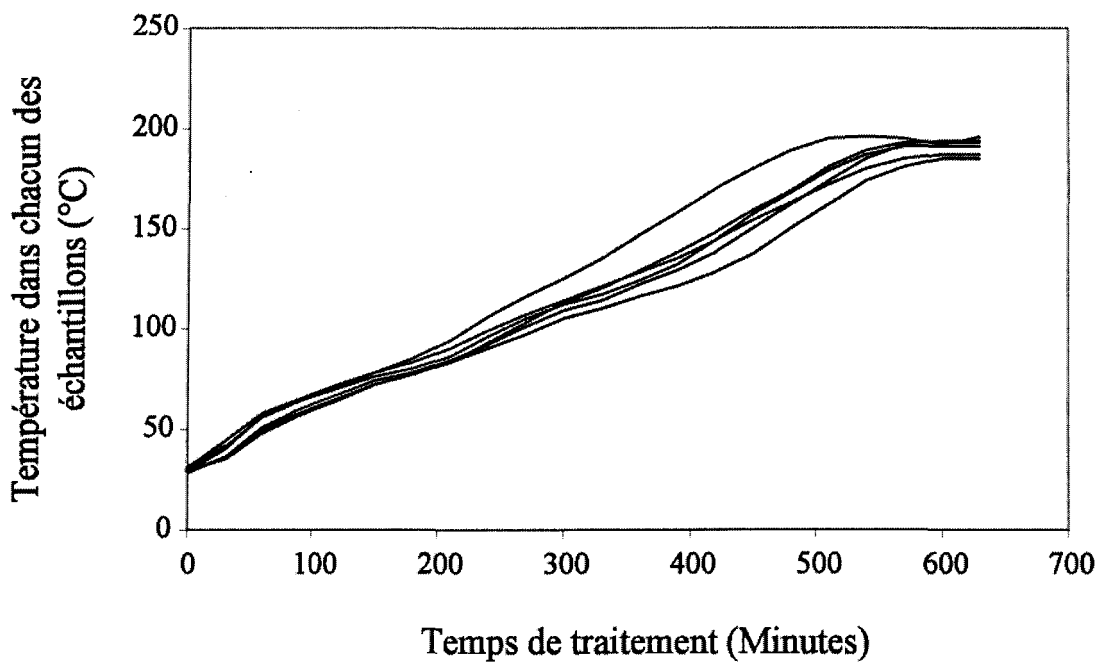


Figure 2 : Évolution de la température des échantillons de pin gris issus d'une fournée à 190°C.

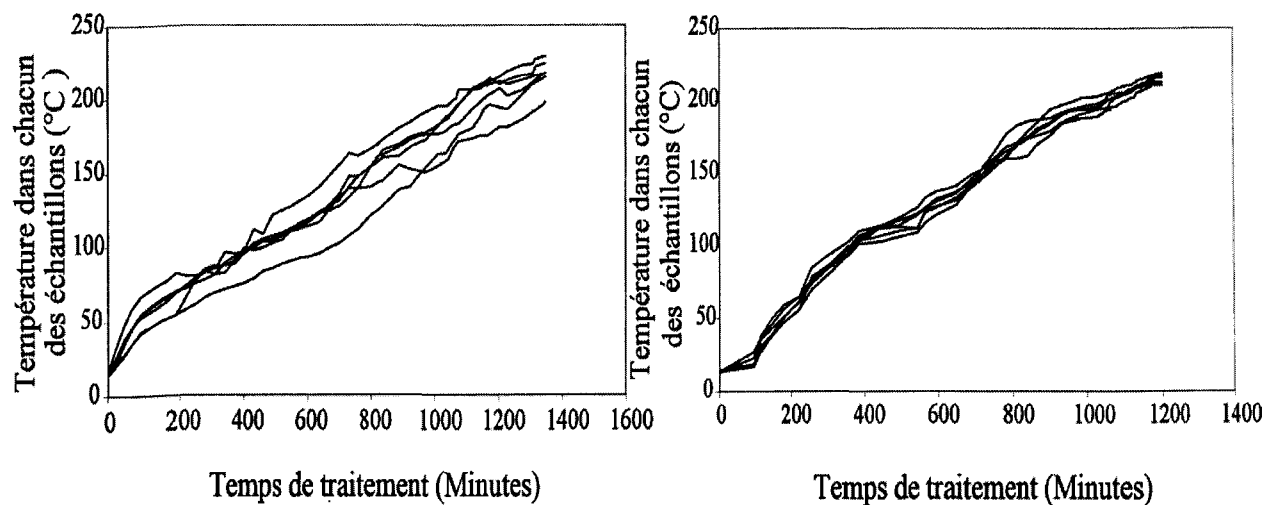


Figure 3 : Évolution de la température des échantillons de pin gris issus des deux fournées industrielles à 220°C.