



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F. R ENSTIB

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés et Environnement

Département de Formation Doctorale Sciences du Bois

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

Par

Gildas NGUILA INARI

**Contribution à la compréhension des modification
moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du
traitement thermique du bois- Effet sur la réactivité
chimique et sur la durabilité du matériau**

Soutenue publiquement le 13 novembre 2008 devant la commission d'examen

Rapporteurs : Stéphane GRELLIER, Professeur, Université Bordeaux –I

Mohamed Naceur BELGACEM, Professeur, Institut National Polytechnique de Grenoble

Examineurs : Jean Jacques EHRHARDT, Directeur de Recherche CNRS

Julien ROPP, Responsable, R&D, PRODEO SA, Suisse

Mathieu PETRISSANS, Professeur , Université Nancy-2

Philippe GERARDIN, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy-I

A mon fils INARI Elysée Gildarys

A mes Parents

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Philippe Gérardin pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir dirigé mon travail de recherche. Pour la confiance qu'il m'a toujours accordée et pour ses précieux conseils, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Mathieu Pétrissans, pour sa confiance, sa disponibilité et les conseils prodigués.

Je remercie également Monsieur Stéphane Dumarçay et Madame Anélie Pétrissans Maître de conférence à l'Université Henri Poincaré .

Merci également aux membre du jury, Professeur Stéphane GRELIER de L'Université de Bordeaux I, Professeur Naceur BELGACEM de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et Monsieur Jean Jacques EHRHARDT Directeur de recherche CNRS ; pour leur contribution à cette soutenance.

Je remercie aussi les membres du LERMAB : Steeve et sa femme Céline, serge et sa femme Charlene, Thierry et sa femme Delphine, Bouddha, Kamal, Lyne, Mounir et Ludovic.

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres de ma famille. Monsieur INARI Zacharie, Madame NGUILA AMBOUNGOU Rachel, Mes Belles mères, mes frères et mes sœurs, mes oncles et mes tantes.

Mes remerciements vont aussi à mes amis : Marie Miller, Bayadi Eulalie Chantal Cornil, Ntangmane Joelle, Olivia Nongou, Perez, Michael, Fréderrick, David Demarignyy, Obambo gaylord, Abdel Magalie, Amandine et Clément pour m' avoir assisté psychologiquement et matériellement .

Liste des abréviations

PLATO : Providing Lasting Advanced Timber Option

NOW: New Option Wood

OHT: Oil Heat Treatment

XPS: X Photoelectron Spectroscopic

RMN: Resonance Magnetic Nuclear

°C: Celsius

VTT: Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus

ASE: Anti-Swelling Efficiency

PCI: Pluri Cap International

MF: Methyl Furfural

HMF: HydroMethylFurfural

FTIR: Absorption Infrarouge par Transformée de Fourier

DMSO: Diméthyl Sulfoxyde

AGE: Allyl Glycidyl Ether

GMA: GlycidolMethAcrylate

CMC: CarboxyMethylCellulose

ML: Mass Loss

WPG: Weight Percent Gain

KBr: Potassium Bromide

HT: Heat Treated

DMF: DimethylFormamide

VOC: Volatile Organic Compounds

BE: Biding Energy

eV: electron Volt

FWHM: Full-Width Half-Maximum

WL: Weight Loss

ELS: Evaporative Light Scattering

PPM: Partie Par Million

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

SOMMAIRE

SOMMAIRE

1.INTRODUCTION GENERALE.....	1
2.RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.....	2
2.1.Strcture anatomique.....	3
2.2.Composition chimique du bois.....	3
2.2.1.Les substances macromoléculaires du bois.....	6
2.2.1.1.La cellulose.....	7
2.2.1.2.Les hémicelluloses et pectines.....	7
2.2.1.3.La lignine.....	9
2.2.2.Les substances de faibles poids moléculaires.....	13
2.3.Traitement thermique du bois.....	14
2.3.1.Les différents procédés.....	15
2.3.1.1.Le procédé Thermowood (VTT).....	16
2.3.1.2.Le procédé NOW.....	17
2.3.1.3.Le procédé Perdure.....	18
2.3.1.4.Le procédé PLATO.....	19
2.3.1.5.Le procédé OHT.....	19
2.3.1.6.Le procédé PRODEO.....	20
2.3.2. Transformations chimiques du bois suite au traitement thermique.....	21
2.3.3.Avantages et inconvénients du traitement thermique.....	23
2.3.3.1.Résistance aux champignons.....	23
2.3.3.2.Hygroscopie du bois et mouillabilité.....	24
2.3.3.3.Propriétés mécaniques.....	24
2.3.3.4.Surface, couleur, odeur.....	24
2.3.3.5.Bilan global.....	26
2.3.4.Effet du traitement thermique sur les procédé de finitions ou collages.....	27
2.4.Modifications chimiques du bois.....	27
2.4.1.Réactions avec les anhydrides d'acides.....	28
2.4.2.Réactions avec les isocyanates.....	31
2.4.3.Réactions avec les époxydes.....	32
2.4.4.Réactions avec les halogénures d'alkyle.....	33
3.RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	35
3.1.Etude de la réactivité chimique du traité thermiquement.....	38
3.1.1.Résumé.....	40
3.1.2.Introduction.....	40
3.1.3.Matériels et méthodes.....	41
3.1.4.résultats et discussions.....	43
3.1.5.Conclusion.....	48
3.1.6.Références.....	49
3.2.Etude et analyse du bois traité thermiquement par spectroscopie XPS.....	52
3.2.1.Application de la spectroscopie XPS à l'étude bois traité thermiquement.....	54
3.2.1.1.Résumé.....	54
3.2.1.2.Introduction.....	54
3.2.1.3.Matériels et méthodes.....	55
3.2.1.4.Résultats et discussions.....	57
3.2.1.5.Conclusion.....	59
3.2.1.6.Références.....	59

3.2.2. Mise en évidence de la migration d'extraits résineux durant l'analyse par XPS...	61
3.2.2.1. <i>Résumé</i>	61
3.2.2.2. <i>Introduction</i>	62
3.2.2.3. <i>Matériels et méthodes</i>	62
3.2.2.4. <i>Résultats e discussion</i>	64
3.2.2.5. <i>Conclusion</i>	71
3.3. Mise en évidence de produits de carbonisation lors du traitement thermique par pyrolyse douce.....	72
3.3.1. <i>Résumé</i>	73
3.3.2. <i>Introduction</i>	73
3.3.3. <i>Matériels et méthodes</i>	74
3.3.4. <i>Résultats et discussion</i>	75
3.3.5. <i>Conclusion</i>	77
3.3.6. <i>Références</i>	77
3.4. Utilisation de la composition centésimale comme marqueur de l'intensité du traitement et corrélation avec les différentes propriétés du matériau.....	79
3.4.1. <i>Résumé</i>	80
3.4.2. <i>Introduction</i>	81
3.4.3. <i>Matériels et méthodes</i>	82
3.4.4. <i>Résultats et discussion</i>	83
3.4.5. <i>Conclusion</i>	89
3.5. Utilisation de la composition atomique comme marqueur de la dégradation thermique dans le but de prévoir la durabilité face aux agents de pourriture.....	90
3.5.1. <i>Introduction</i>	90
3.5.2. <i>Matériels et méthodes</i>	90
3.5.3. <i>Résultats et discussion</i>	93
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	96
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	99

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION GENERALE

Du fait de son origine renouvelable et de son aptitude à stocker le CO₂, le bois connaît actuellement un essor très important dans le domaine de la construction. Cependant, de par sa composition chimique, ce dernier présente plusieurs inconvénients par rapport aux autres matériaux de construction liés à son instabilité dimensionnelle dans des conditions changeantes d'humidité ainsi qu'à sa susceptibilité aux agents de biodégradation tels que les microorganismes et les insectes. En effet, le bois est constitué principalement de trois polymères (cellulose, lignine et hémicelluloses) possédant tous de nombreuses fonctions hydroxyle dans leur structure conférant au matériau un caractère très hygroscopique. Par ailleurs, du fait de sa nature biodégradable, le bois est très sensible à de nombreux agents biotiques s'attaquant spécifiquement à certains des constituants du matériau, soit à ces derniers dans leur globalité.

Dans ce contexte, le traitement thermique du bois suscite depuis quelques années un intérêt de plus en plus important du fait de l'augmentation de la durabilité du matériau face aux agents de pourriture et du faible impact environnemental du traitement comparativement aux méthodes classiques de préservation faisant appel à l'utilisation de biocides. Plusieurs types de traitements se sont ainsi développés au cours des dernières années dans différents pays européens. Parmi les plus connus, on peut citer les procédés PLATO (Providing Lasting Advanced Timber Option) aux Pays Bas, NOW (New Option Wood) en France, Perdure au Canada, VTT en Finlande, OHT (Oil Heat Treated) en Allemagne ou encore PRODEO en Suisse... Tous ces traitements impliquent une modification de la composition chimique des polymères constitutifs du bois sous l'action de la chaleur, rendant ce dernier plus résistant aux agents de pourriture et plus stable dimensionnellement. Au cours de ces traitements, il est généralement admis que les hémicelluloses sont fortement dégradées, alors que la cellulose plus cristalline et la lignine subiraient des dégradations moins importantes. Le bois traité thermiquement apparaît donc en conséquence comme un nouveau matériau possédant des propriétés différentes du matériau originel avant traitement.

Même s'il est clairement établi que certaines propriétés du bois sont améliorées suite au traitement thermique, il existe encore à l'heure actuelle un manque de connaissances sur les causes exactes de certaines des propriétés du matériau comme par exemple la durabilité conférée. D'autres aspects, comme sa réactivité chimique pouvant influencer

considérablement ses propriétés et jouer un rôle prépondérant dans les opérations de transformation du matériau telles que le collage ou l'application de finitions n'a fait à ce jour l'objet d'aucune étude scientifique. Par ailleurs, une connaissance approfondie des modifications survenant suite au traitement thermique et des nouvelles propriétés conférées au matériau constitue un facteur primordial au développement commercial du bois traité thermiquement dans la mesure où il serait possible de garantir avec certitude les performances du produit aux consommateurs. Il est donc important de trouver des corrélations entre les propriétés recherchées et les modifications survenus lors du traitement pour pouvoir mettre au point des méthodes de contrôle de la qualité du produit.

L'objectif de ce travail, faisant suite à la thèse de Mohamed Hakkou, a donc été de poursuivre les investigations du laboratoire sur la caractérisation des modifications chimiques intervenant dans la structure moléculaire du bois lors du traitement thermique par pyrolyse douce et d'évaluer l'effet de ces dernières sur certaines propriétés du matériau. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la réactivité chimique du matériau avant et après traitement thermique dans le but de prévoir son comportement vis à vis de différents réactifs pouvant être rencontrés dans des procédés de transformation du bois, mais aussi de mieux comprendre l'évolution de sa composition chimique. Les résultats obtenus ont ensuite été confirmés et corrélés avec d'autres techniques analytiques telles que l'analyse XPS, la RMN du solide ou l'analyse élémentaire pour expliquer les propriétés observées en se basant sur les changements de structures moléculaire et macromoléculaire intervenant lors du traitement.

BIBLIOGRAPHIE

2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Comme la plupart des matériaux organiques de nature végétale, le bois se compose principalement de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de molécules extractibles présentes en très faible quantités (terpènes, flavonoïdes, tannins...). Ces constituants sont pour la plupart en partie responsables des propriétés physico-chimiques assignées au matériau bois.

2.1. Structure anatomique

L'arbre comprend des racines, une tige (tronc), des branches et un feuillage que l'on appelle également houppier. Le bois constitue l'essentiel du tronc, des branches et des racines. Après abattage et élimination des racines et du houppier par tronçonnage on obtient, un cylindre de matière que l'on appelle : la grume ou simplement le bois. La figure 1 illustre une section transversale du bois.

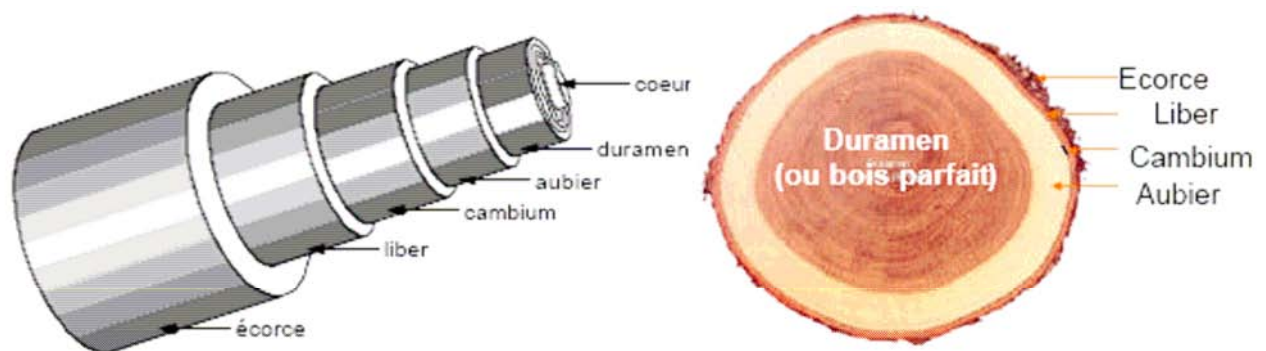


Figure 1. Section transversale du bois

En section transversale, on peut distinguer du centre vers la périphérie :

- le cœur, au centre de la tige,
- le bois parfait ou duramen, constitué de cellules mortes aux membranes épaisses et dures où les éléments nutritifs ne circulent plus. Ses cellules sont imprégnées de lignine rendant le bois plus résistant mécaniquement et face aux agents de dégradation (insectes, champignons, humidité...).

- l'aubier, constitué contrairement au duramen de cellules vivantes, actives et à membrane mince. La sève brute de l'arbre y circule et les matières nutritives s'y accumulent.
- les rayons ligneux orientés perpendiculairement aux cernes, plus ou moins visibles suivant les essences.
- l'assise génératrice cambiale constituée d'une couche continue de cellules vivantes. Elles assurent par divisions et multiplications des cellules, la croissance de l'arbre. L'assise génératrice cambiale engendre l'aubier vers le duramen en refoulant le liber vers l'écorce.
- le liber ou phloème permettant la circulation de la sève élaborée dans ses vaisseaux.
- l'écorce ou suber, manchon protecteur de l'arbre, constitué de cellules mortes, élastiques imprégnées d'une substance imperméable : la subérine.

Le rôle de conduction est essentiellement assuré par les vaisseaux dans le cas de feuillus ou les trachéides dans celui des résineux orientés dans le sens longitudinal du tronc. Dans le cas des feuillus, on distingue d'autres tissus tels que des fibres et du parenchyme, alors que le plan ligneux des résineux est essentiellement constitué de trachéides. Pour des raisons de simplification, nous ne décrirons ici que la structure des résineux du fait de sa relative simplicité par rapport à celle des feuillus. On peut distinguer des trachéides de bois de printemps ou bois initial et celles de bois d'été ou bois final. Elles sont de forme allongée, de section transversale polygonale et creuse. Les trachéides de bois de printemps ont des parois minces avec un diamètre intérieur important conduisant à une masse volumique faible. Au contraire, les trachéides de bois d'été ont des parois épaisses mais un diamètre intérieur faible et une masse volumique importante. Ceci est visualisé sur la figure 2, où l'on distingue nettement l'interface entre le bois initial et le bois final.

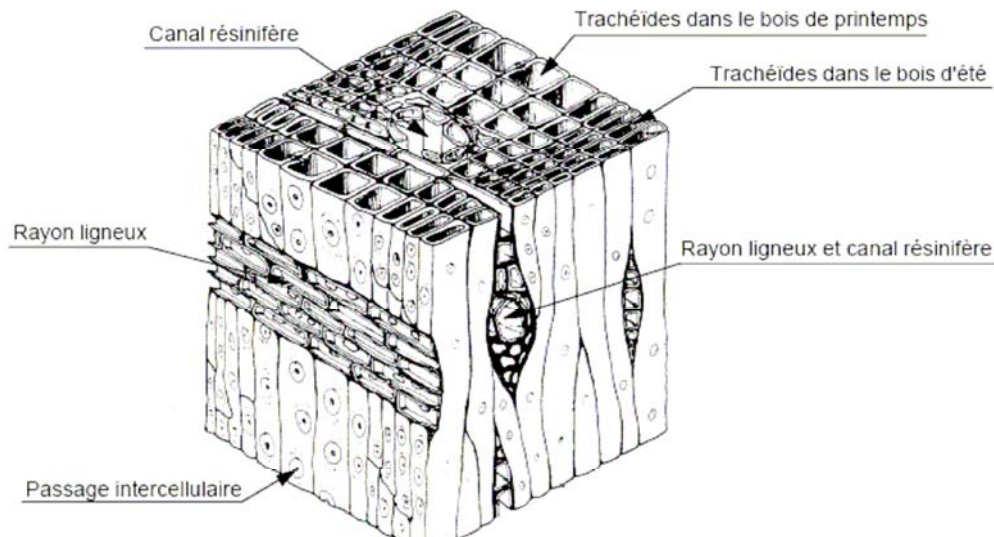


Figure 2. Organisation cellulaire d'un résineux

Ces trachéides possèdent, sur leurs parois, des punctuations aréolées qui jouent le rôle de régulateur des écoulements. Ils sont plus larges et plus nombreux dans le bois d'été. Parallèlement aux trachéides, les canaux résinifères, entourés de cellules qui produisent de la résine, assurent la circulation de celle-ci. Dans le sens radial, les rayons ligneux transportent la sève. La paroi des trachéides est constituée de différentes couches résultant de l'accumulation de substances macromoléculaires ligno-cellulosiques qui se déposent au cours de la formation du bois (figure 3).

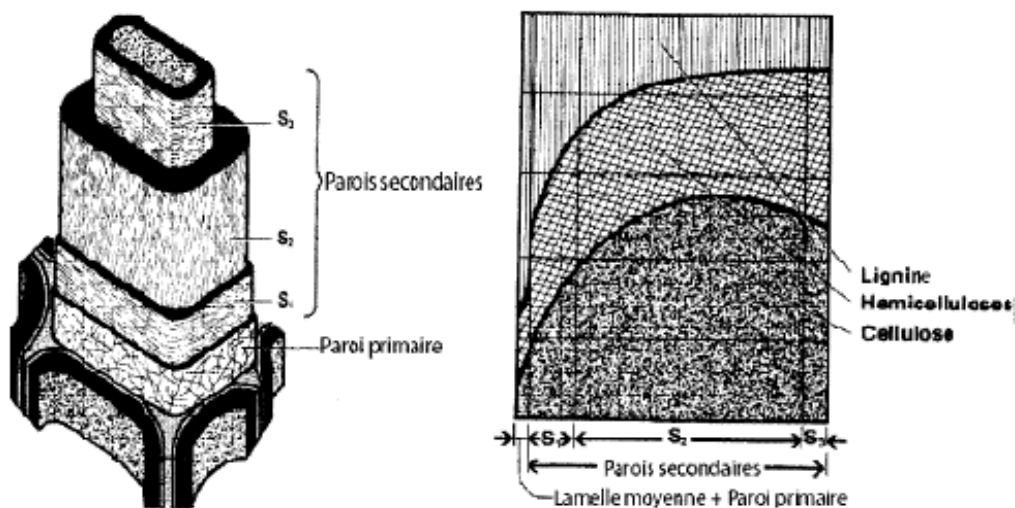


Figure 3. Représentation schématique des parois cellulaires du bois et répartition des principaux polymères (lignine, cellulose et hémicelluloses)

Les parois des différentes trachéides sont liées les unes aux autres par une couche intercellulaire sur laquelle vient se déposer la paroi primaire S1. L'ensemble de ces deux structures constitue la lamelle mitoyenne qui est principalement composée de lignine et de pectines. La proportion de lignine maximale au niveau la lamelle mitoyenne décroît dans les parois secondaires S2 et S3. Inversement, la proportion d'holocellulose (cellulose et hémicelluloses) augmente de la paroi primaire S1 vers la troisième paroi secondaire S3. La structure de base de chaque couche d'une paroi cellulaire est constituée de macrofibrilles, dont les orientations sont différentes d'une couche à une autre. La cellulose est le composé majoritaire de ces macrofibrilles. Ces dernières sont composés de plusieurs brins de cellulose associés entre eux sous forme de microfibrilles enrobées d'hémicelluloses (Sjöstorm 1993). Les microfibrilles constituant les fibres du bois sont liées les unes aux autres grâce à la lignine et aux hémicelluloses constituant une sorte de ciment.

2.2. Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est complexe et présente une grande hétérogénéité. Le bois est principalement constitué de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et extractibles présents en quantité plus ou moins importantes. La composition chimique du bois dépend également du type d'essence étudiée : selon sa nature, feuillu ou résineux, la quantité des différents constituants macromoléculaires ainsi que la structure de la lignine et des hémicelluloses peut varier considérablement. Dans les deux cas, les différentes couches formant les parois cellulaires présentent une hétérogénéité plus ou moins importante liée à la nature de la matrice polymérique qui les constitue formée principalement de polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et de lignine. Ces macromolécules ne sont pas distribuées uniformément dans la paroi des cellules du bois et leur concentration relative varie selon la position des cellules dans l'arbre. Les constituants non structuraux, qui représentent une fraction mineure, sont composés majoritairement de substances de bas poids moléculaires (extractibles) et sont présents à l'extérieur des parois cellulaires. Le Tableau 1 présente les différences de composition chimique rencontrées entre les bois de feuillus et de résineux.

Tableau 1. Composition moyenne des bois de feuillus et de résineux de zones tempérées
Pourcentage massique (%)

	Résineux	Feuillus	Fonction
Cellulose	40-45	38-50	Renfort
Hémicelluloses	7-15	19-26	Matrice
Lignine	26-34	23-30	Matrice
Extractibles	4	4	Lubrifiant
Cendres	<1	<1	-

Au regard de ce tableau, le pourcentage massique de cellulose est pratiquement du même ordre de grandeur entre feuillus et résineux, alors que ces derniers contiennent moins d'hémicelluloses et plus de lignine que les bois des feuillus. Toutefois, il est important de noter que ces valeurs sont des valeurs approximatives qui donnent un ordre de grandeur des différents constituants du bois, mais dans aucune mesure des valeurs définitives. Le taux d'extraits peut par exemple considérablement varier d'une essence à l'autre et atteindre des valeurs proches de 10% voir supérieures dans certaines essences.

2.2.1. Les substances macromoléculaires du bois

2.2.1.1. La cellulose

La cellulose est le constituant principale des parois végétales et constitue la substance organique la plus abondante dans la nature. En effet, on estime qu'un arbre produit environ 10 g de cellulose par jour. A l'échelle mondiale la production est donc de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et amorphe n'est pas complètement résolue. La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidique β -(1,4). La cellulose n'est pas tout à fait isomoléculaire mais peut présenter une faible polydispersité. L'association de deux unités glucopyranose correspond au motif cellobiose et le degré moyen de polymérisation de la cellulose est de l'ordre de 10 000 unités glucose.

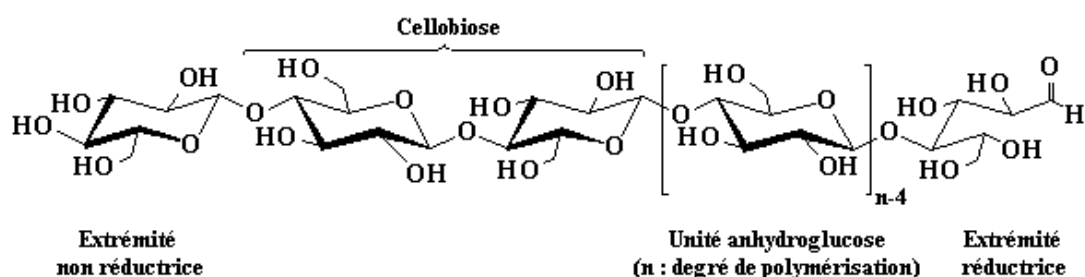


Figure 4. Représentation de la cellulose

Chacun des substituants de l'unité glucopyranose est en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle conférant à la molécule et à la cellulose une grande stabilité comparativement à d'autres polysaccharides constitués d'unités osidiques différentes. Contrairement à l'amidon composé d'unités α -D-glucopyranose présentant une structure en double hélice, la molécule de cellulose est complètement linéaire et forme des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

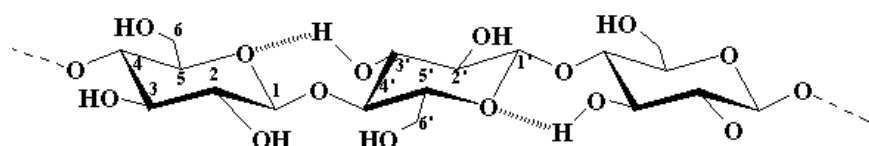


Figure 5. Formation de liaisons hydrogène intramoléculaires dans la cellulose

Les molécules de cellulose peuvent s'assembler entre elles pour former des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes). Une conséquence directe de ces caractéristiques structurales est que la cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. De même, la réactivité chimique de la cellulose est fortement conditionnée par sa structure supramoléculaire et son taux de cristallinité.

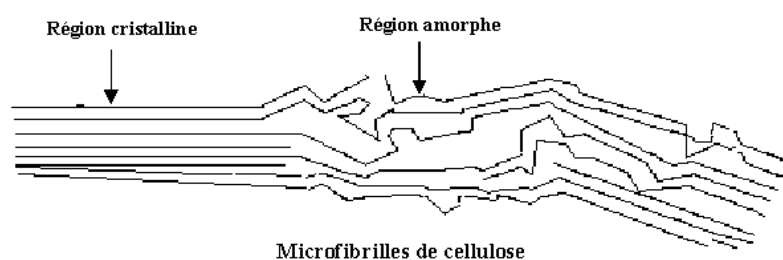


Figure 6. Structure amorphe et cristalline de la cellulose

La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge (Nevell et Zeronian, 1985 ; Sjöstrom, 1993 ; Emsley et Stevens, 1994). La cellulose composée de zones amorphe et cristalline, se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 μm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 μm et de longueur infinie. Les zones cristallines sont constituées de mailles monocliniques ($a = 8,35 \text{ \AA}$; $b = 10,3 \text{ \AA}$; $c = 7,9 \text{ \AA}$; $\beta = 84^\circ$).

2.2.1.2. Les hémicelluloses et pectines

Les hémicelluloses sont des polysaccharides non cellulosiques présents dans les parois cellulaires des végétaux. Ces dernières présentent une grande diversité structurale, qui varie en fonction de la nature de l'essence considérée. Elles représentent en moyenne de 15 à 30% de la masse sèche du bois. Elles peuvent être extraites de l'holocellulose obtenue après délignification par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses. Elles sont constituées de différentes unités osidiques neutres comprenant des pentoses et des hexoses et d'acides uroniques (figure 7).

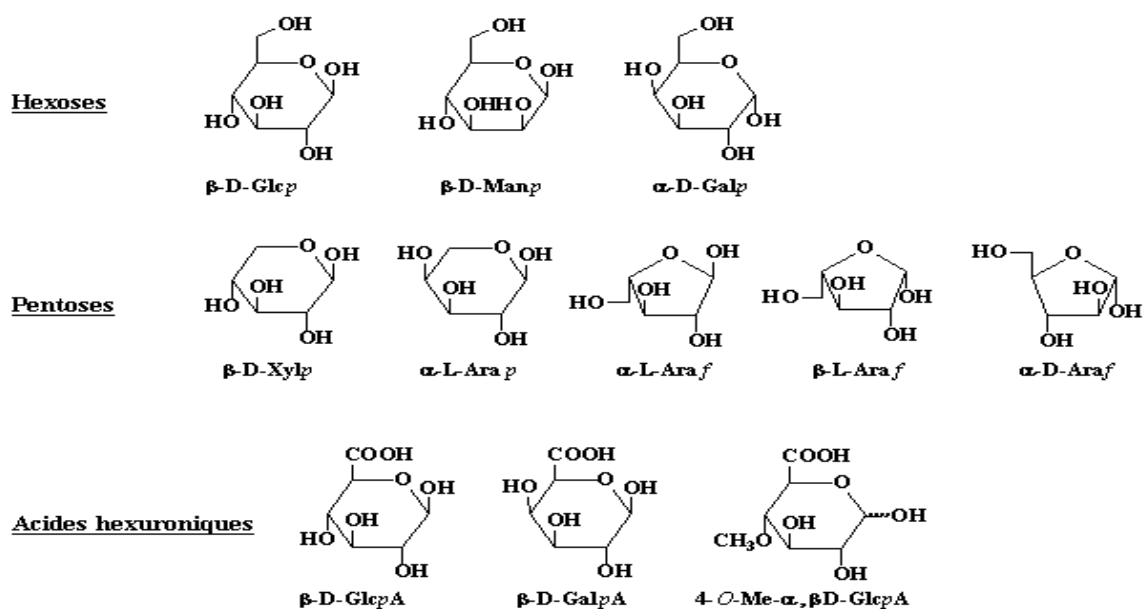


Figure 7. Principaux sucres présents dans les hémicelluloses

Les chaînes des hémicelluloses ont un degré de polymérisation moyen de 150 plus faible que celui de la cellulose et sont souvent ramifiées. Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on rencontre les galactoglucomannanes (20%) et les arabinoglucuronoxylanes (5 à 10%) chez les résineux et les glucuronoxylanes (15 à 30%) et les glucomannanes (2 à 5%) chez les feuillus. Contrairement à la cellulose, une partie des groupements hydroxyle présents dans les hémicelluloses peuvent être acétylés (figure 8).

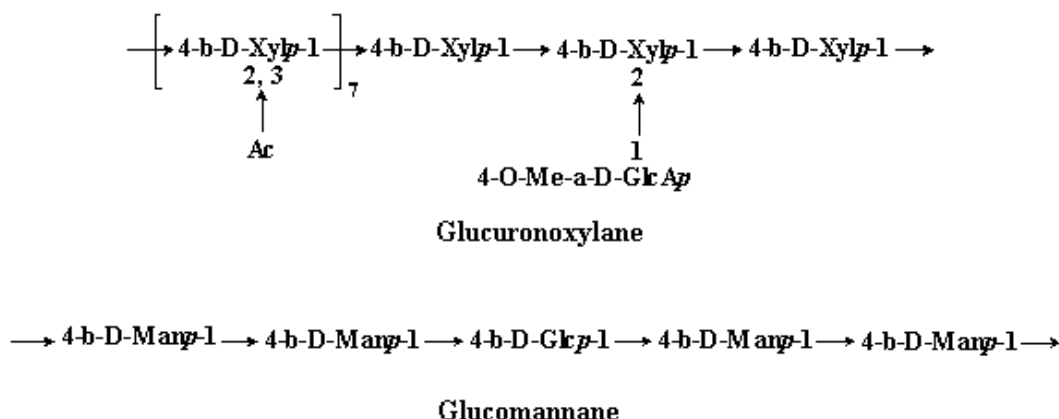


Figure 8. Représentation schématique des glucuronoxylanes et des glucomannanes présents chez les feuillus

D'une manière générale, les hémicelluloses sont plus réactives que la cellulose et la lignine du fait de leur structure et du caractère amorphe de ces macromolécules.

On peut également rencontrer des substances pectiques (environ 1% dans le bois) qui jouent le rôle de ciment intercellulaire contribuant à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides, dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement de motifs acide- α -D-galacturonique liées entre eux par le liaisons α -(1,4), interrompu par la présence de motifs L-rhamnopyranose. Les fonctions acides des unités galacturoniques peuvent être estérifiées ou non par du méthanol. Cette estérification joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques des pectines, notamment sur la formation de gels. D'autres glucides sont présents dans les pectines, comme le β -D-galactose, le β -L-arabinose, le β -D-xylose et le α -D-fucose. Les pectines sont généralement obtenues à partir d'échantillons végétaux par extraction à l'eau chaude. Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire .

2.2.1.3. La lignine

C'est après la cellulose, le polymère naturel d'origine végétal le plus abondant sur terre. En effet, à raison de 25 à 30%, dans les matériaux lignocellulosiques tels que le bois, on peut estimer sa production annuelle à environ 1 milliard de tonnes. La lignine originelle ou protolignine est la fraction non saccharidique la plus importante des fibres végétales. La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel constitué d'unités phénylpropane (figure 9), que l'on retrouve au niveau de parois cellulaires des végétaux. Sa teneur varie au sein de la paroi et est particulièrement importante au niveau de la lamelle mitoyenne constituant le squelette de la cellule. C'est un polymère poly-phénolique fortement hydroxylé présentant de nombreuses fonctions alcools à la base de sa réactivité, qui implique également d'autres groupes fonctionnels tels que des groupements carbonyle ou des noyaux aromatiques.

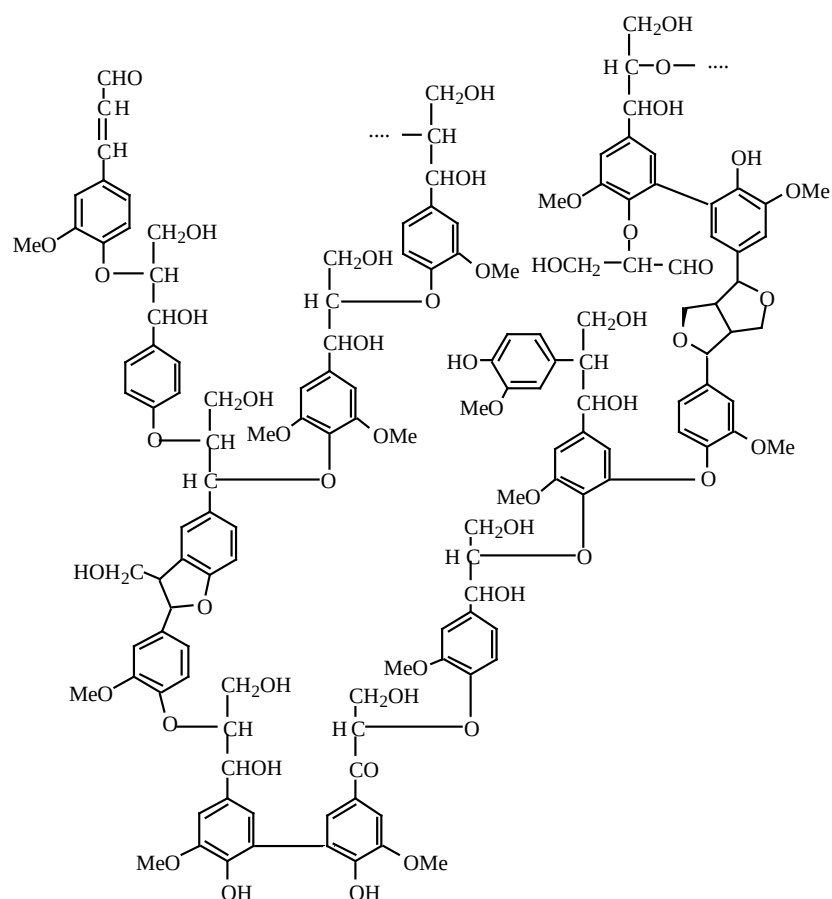


Figure 9. Structure de la lignine d'épicéa d'après Alder

Les différents éléments structuraux détectés dans les protolignines proviennent, d'après des expérimentations *in-vitro*, de l'oxydation des alcools p-hydroxycinnamiques tels que l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure 10).

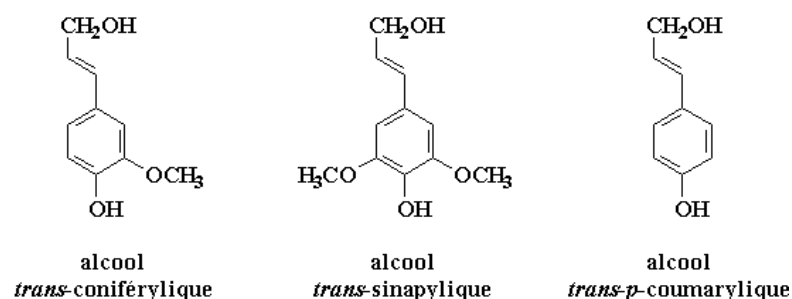


Figure 10. Unités phénylpropane précurseurs de la lignine

La proportion de ces différents précurseurs varie en fonction de l'essence examinée. La lignine des résineux est principalement constituée d'alcool coniférylique (unité guaicyl), alors que celle des feuillus est formée principalement d'alcools coniférylique et sinapylique (unité syringyle) en quantités équivalentes. La structure de la lignine est très complexe à cause de la présence de nombreux types de liaisons entre les diverses unités phénylpropane. Les liaisons les plus fréquentes sont répertoriées dans la figure 11.

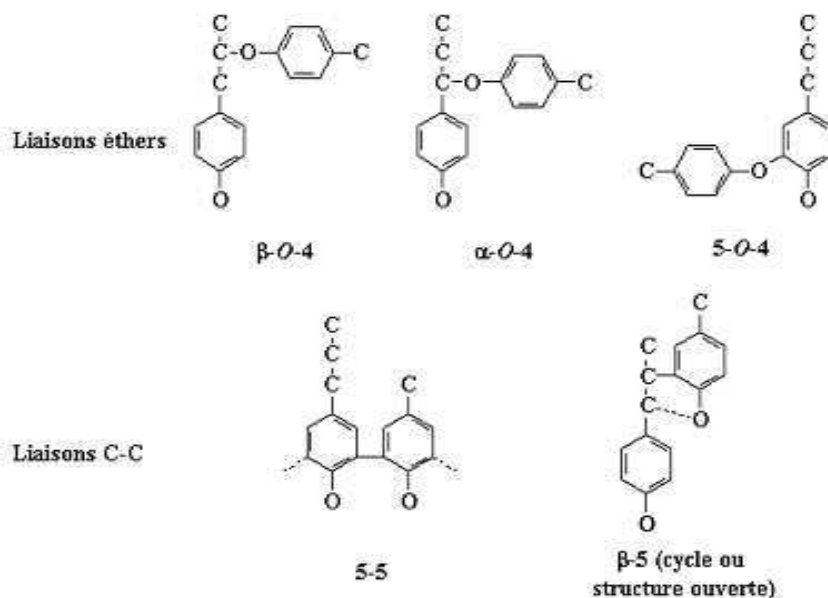


Figure 11. Principaux types de liaisons les plus rencontrées dans la lignine

2.2.2. Les substances de faible poids moléculaire

Les extractibles sont des substances de faible poids moléculaire solubles dans les solvants organiques ou dans l'eau. Ils comprennent un très large éventail de substances (plusieurs milliers de composés), appartenant à des familles chimiques très diverses. Ces substances sont des composants non structuraux du bois et peuvent être lipophiles ou hydrophiles. Selon le type d'essence considérée, ils peuvent représenter 2 à 10% de la masse sèche du bois. Le terme de résine est souvent utilisé pour caractériser les extractibles lipophiles obtenus à partir des résineux. Les composants majeurs de ces résines sont des acides gras ou leurs esters glycériques et des terpènes, ces derniers étant à l'origine de l'odeur caractéristique de ces bois. Les extractibles peuvent être divisés en différentes familles :

- les cires et les graisses,
- les terpènes
- les composés phénoliques.

Les cires sont des esters d'acides gras et d'alcools gras alors que les graisses sont des esters de glycérol et d'acides gras.

Les terpènes sont des composés apolaires principalement constitués de carbone et d'hydrogène qui se divisent en différentes familles en fonction du nombre de carbone de leur squelette carboné : les monoterpènes en C₁₀, les sesquiterpènes en C₁₅, les diterpènes en C₂₀, les sesterpènes en C₂₅, les triterpènes en C₃₀. Ils sont fréquents chez les résineux, alors que les feuillus ne renferment que des triterpènes.

Les composés phénoliques renferment une vaste gamme de produits appartenant à des familles différentes : les composés phénoliques simples (dérivés de type phénylpropane, aldéhydes ou acides aromatiques résultant de dégradation de la lignine), les lignanes résultant de la polymérisation incomplète de la lignine, les stilbènes, les flavonoïdes et les tannins incluant tannins condensés et tannins hydrolysables.

En plus de ces extractibles d'origine organique, le bois renferme également des substances minérales en très faible quantité, souvent désignées sous le nom de cendres du fait de leur méthode de quantification impliquant la calcination totale du bois.

2.3. Traitement thermique du bois

Les recherches sur le bois traité thermiquement font l'objet depuis plusieurs décennies de travaux importants. Si on connaît depuis des centaines d'années les effets du traitement thermique sur la durabilité du bois, son exploitation industrielle est-elle toute récente. Dans les années 70, l'Ecole des Mines de Saint-Étienne a développé un procédé de traitement industriel sous l'appellation Bois rétifé®. Beaucoup plus récemment, des recherches menées en Finlande ont conduit au développement du procédé Thermowood®. Parallèlement d'autres technologies ont émergé comme le procédé PLATO® au Pays Bas ou le procédé OHT de Menz Holz en Allemagne. Différents types de traitements thermiques ont été mis en place ces dernières années dans différents pays européens. Diverses variantes de traitement thermiques apparaissent sous des noms de marques différents : bois rétifé®, bois perdue®, bois chauffé®, Thermowood®, bois PLATO® (Stingl et *al.*2002 ;Boonstra, 2007). Le développement à l'échelle industrielle du bois traité thermiquement se heurte toutefois à plusieurs obstacles techniques et économiques conduisant à la disparition progressive de certains procédés. Actuellement, la Finlande se positionne comme le premier producteur de bois traité avec pas moins de 10 sites de production opérationnels, alors que la France n'en compte que 4. En ce qui concerne le reste de l'Europe communautaire, un site de production existe en Hollande à Arnhem (procédé PLATO) et un autre en Allemagne à Reulbach (procédé Menz Holz). Le point commun à toutes ces technologies est la maîtrise de la température de cuisson, de la vitesse de chauffe et du temps de séjour. Le couplage de ces trois paramètres définit des cycles de traitement pour lesquels se produisent des réactions chimiques plus ou moins complexes conférant au matériau de nouvelles propriétés. Les principales différences entre les différents traitements thermiques sont liées aux conditions de réalisation de ces procédés : les étapes, l'atmosphère utilisée dans l'autoclave, les procédés par voie sèche ou humide, l'utilisation d'huile (Militz, 2002). La température maximale de ces différents traitements thermiques varie de 180° à 280°C et de 15 min à 24h. Ces données sont variables selon le procédé utilisé. Le traitement thermique est désormais considéré comme une alternative écologique pour la préservation du bois (Yildiz, 2002). Les principaux traitements thermiques rencontrés à l'heure actuelle et leurs caractéristiques sont décrit ci après.

2.3.1. Les différents procédés

2.3.1.1. Le procédé ThermoWood®, VTT

Ce procédé est, à l'heure actuelle, le plus répandu en Europe et au Canada. Au début des années 1990, l'industrie forestière finlandaise s'est intéressée au traitement thermique du bois et a financé des recherches portant sur les méthodes de traitement et les propriétés des produits traités. Plusieurs centres de recherche finlandais se sont impliqués dans ce projet dont, entre autres, le Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus VTT (Centre de recherche technique de Finlande) qui a breveté un procédé et cédé des licences d'exploitation. En décembre 2000, les producteurs finlandais de bois traité et les fabricants d'unités de traitement ont formé la Finnish ThermoWood Association afin de promouvoir la production et l'utilisation du bois traité et de représenter les intérêts de ses membres. En mai 2003, l'Association comptait quinze membres : 10 producteurs de bois traité, 2 entreprises prévoyant d'acquérir sous peu la technologie, 3 fabricants de cellules de traitement. Le procédé est maintenant désigné sous la marque ThermoWood® à l'usage exclusif des membres de la Finnish ThermoWood Association. Le procédé implique trois étapes dans le processus de cuisson :

- séchage classique sous vapeur d'eau à 100°C, puis augmentation de la température jusqu'à 130°C pour obtenir une humidité du bois proche de zéro.
- augmentation de la température du four jusqu'à des températures comprises entre 185 et 230°C, l'atmosphère du four étant saturée en vapeur d'eau et en gaz de pyrolyse.
- stabilisation du bois par abaissement progressif de la température par aspersion d'eau.

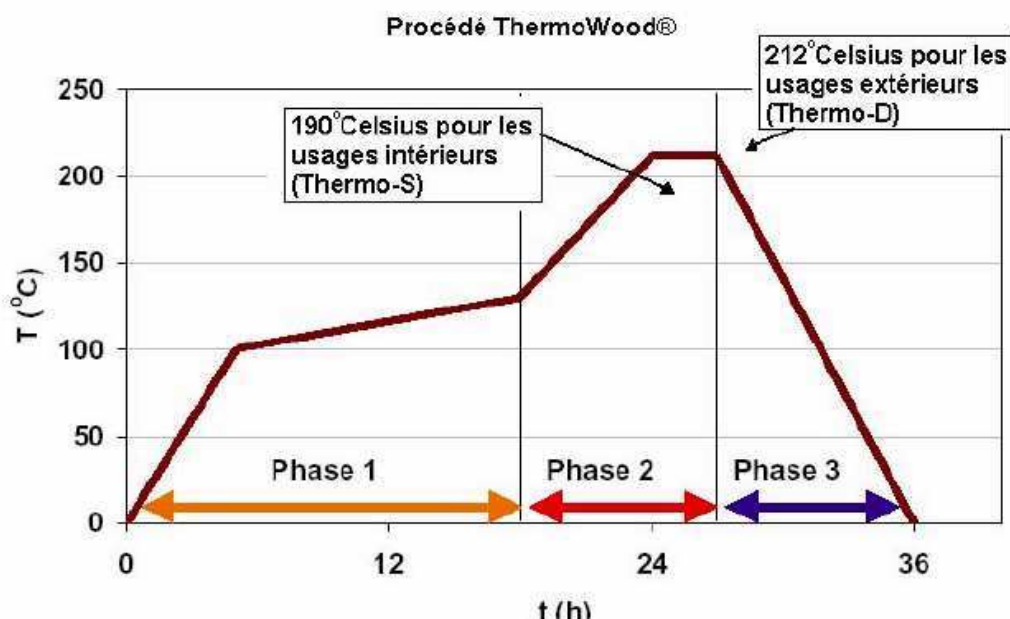


Figure 12 : Cycle thermique du procédé ThermoWood®

Contrairement au séchage classique dans le cas des résineux, la première phase de séchage allant jusqu'à 100°C ne tient pas compte du changement de couleur ni des problèmes liés à l'exudation de résines. Le séchage à haute température s'effectue tandis qu'un gradient moins prononcé porte la température jusqu'à 130 °C. L'atmosphère constituée de vapeur surchauffée renfermant un faible taux d'oxygène prévient les fissurations et intervient sur les réactions induites dans le bois (hydrothermolyse). À la fin de cette phase, le taux d'humidité du bois tend vers 0 %. Techniquement, ce traitement convient au bois vert ou préalablement séché. La durée de cette phase dépend du taux d'humidité initial du bois, de l'essence et de la dimension des sciages traités. La température à l'intérieur de l'installation est ensuite portée entre 185 et 230 °C en fonction des caractéristiques du produit souhaitées (stabilisation dimensionnelle uniquement ou stabilisation dimensionnelle et durabilité), puis maintenue constante durant 2 à 3 heures. La dernière étape est une étape de refroidissement et ré-humidification. La température est abaissée en pulvérisant de l'eau dans l'enceinte conduisant à un bois avec un taux d'humidité de l'ordre de 4 à 7 %. Grâce à ce procédé, l'hygroscopicité est réduite d'environ 50% avec une réduction de l'ASE (Anti-Swelling Efficiency) de 50 à 90% et une augmentation de la résistance aux champignons basidiomycètes.

2.3.1.2. Le procédé NOW

C'est en pleine crise pétrolière, dans les années 1976-1977, que débutèrent les travaux de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne sur le traitement thermique du bois. Réalisés dans un premier temps sur du bois à l'état divisé, les travaux se sont poursuivis sur le bois massif du fait des propriétés intéressantes conférées au matériau. En 1995, plusieurs demandes de brevets concernant le matériau et le procédé sont déposées et la Société *New Option Wood* (NOW) fondée. Le procédé implique une pyrolyse ménagée du bois réalisée sous atmosphère inerte obtenue soit par injection d'azote ou d'autres gaz neutres comme le CO₂ émis par les brûleurs à gaz qui permet de dégrader les polymères constitutifs du bois. La température est augmentée de manière progressive sous atmosphère inerte pour atteindre un peu plus de 240°C. C'est à ce stade que s'effectue la réticulation qui permet d'obtenir une bonne résistance à la dégradation fongique. La durée de cuisson est variable et dépend de la quantité de produit à traiter. Les gaz produits lors du traitement sont récupérés à l'aide d'un condenseur à eau. Les incondensables, constitués principalement de dioxyde de carbone et d'azote, peuvent être recyclés dans le four pour rendre l'atmosphère inerte. Durant le traitement, des produits volatils présents initialement dans le bois ou résultant de sa dégradation sont libérés (acide acétique, méthanol, furfural, composés phénoliques, composés terpéniques). Ces derniers peuvent être récupérés sous forme de jus pyroligneux, soit brûlés dans les fours à gaz, soit dilués et évacués vers des stations de traitement traditionnelles. Lors de ce traitement, le bois change de couleur et devient plus foncé. Les essences traitées par ce procédé peuvent être introduites humides ou stabilisées à 12% d'humidité absolue. Cette pyrolyse est appelée réticulation, qui est une contraction des termes réticulation et torréfaction du fait de la mise en évidence de phénomènes de réticulation de la matière ligno-cellulosique. (figure 13).

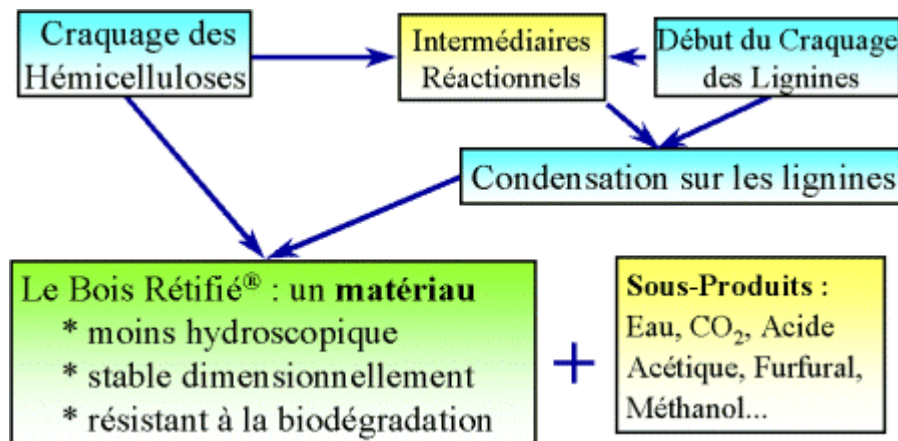


Figure 13. Principe de la réтификаction du bois

2.3.1.3. Le procédé *Perdure*

Pluri Cap International (PCI) de Jonquière a acheté en 2000, les droits intellectuels du groupe français BCI-MBS pour le traitement du bois à haute température *Perdure*® donnant naissance à PCI Industries inc. Depuis 2001, PCI Industries inc. est l'équipementier exclusif de la technologie *Perdure*® dans le monde. Cette technologie utilisée actuellement au Québec consiste à traiter le bois à haute température par un procédé de pyrolyse ménagé sous atmosphère inerte. Le bois est chauffé à cœur entre 200 et 230 °C sans utiliser de produits chimiques. Le traitement est effectué en quatre étapes :

- la première étape consiste à porter le bois jusqu'à 100 - 120 °C avec de l'air chaud chauffé par le biais de gaz propane ou naturel. La durée de cette étape varie entre 4 et 7 heures et dépend de l'essence, de l'épaisseur et du taux d'humidité initiale des pièces à traiter.
- la seconde étape implique le séchage du bois à la même température que précédemment. Les turbines de brassage assurent la circulation d'une partie des gaz provenant de l'enceinte de traitement à travers la chambre de combustion.
- la troisième étape concerne la phase de traitement thermique. Durant cette étape la température du bois est portée entre 200 et 230 °C pour des périodes variant entre 1 et 5 heures. L'évacuation de la vapeur d'eau résiduelle et des gaz brûlés est assurée par les cheminées d'extraction. Le taux d'oxygène dans l'enceinte est contrôlé par le fonctionnement du brûleur en atmosphère réductrice (limitant ainsi la pyrolyse du bois qui dégraderait ses caractéristiques mécaniques).
- la dernière étape consiste à refroidir le bois. De l'eau est vaporisée dans la chambre à combustion, ce qui abaisse la température dans l'enceinte de traitement. Cette étape dure de

15 à 45 minutes. Dans cette étape, un soin particulier est porté sur la dimension des gouttelettes d'eau pour ne pas tacher le bois.

2.3.1.4. Le procédé PLATO

Le procédé PLATO® a été mis au point dans les années 1980 par la société Shell dans le cadre de travaux sur la production de combustible à partir du bois en utilisant des procédés d'hydrothermolyse. Fondée en 1994, la société Plato aux pays Bas reprend les travaux de Shell pour développer et commercialiser un nouveau procédé de traitement thermique du bois massif. Dans ce procédé, comme pour les autres, chaque essence est traitée de façon spécifique. De plus, la température, la pression, la durée et la montée en température sont des paramètres qui sont ajustés en fonction des caractéristiques du produit fini. Ce procédé comprend quatre phases distinctes :

- Hydrothermolyse : le bois est chauffé entre 160 et 190°C en milieu aqueux à pression de vapeur saturante. Cette étape dure entre 4 et 5h. les polyoses sont fortement modifiés suite à différentes réactions d'hydrolyse conduisant à la formation d'oses simples, d'aldéhyde et de quelques acides organiques. La cellulose demeure intacte, ce qui est crucial pour assurer la qualité des propriétés mécaniques.
- Séchage : le bois est séché de manière conventionnelle entre 3 et 5 jours.
- Durcissement : le bois est chauffé à une température de 150-190°C en conditions sèches. Les aldéhydes formés réagissent avec les molécules de lignine pour constituer des composés non-polaires et donc hydrofuges. Le taux d'humidité finale avoisine alors 1 %. C'est cette étape qui confère au bois sa durabilité et sa stabilité dimensionnelle.
- Conditionnement. Le bois est introduit à nouveau dans les mêmes séchoirs que ceux utilisés durant l'étape de séchage, son taux d'humidité est augmenté (environ 4 à 6 %) afin de permettre un façonnage ultérieur.

2.3.1.5. Le procédé OHT

En 1998, le BFH (Centre fédéral de recherches sur la forêt et les produits forestiers, à Hambourg) et la compagnie Menz Holz GmbH (Ehrenberg-Reulbach, Allemagne) ont mené un projet de recherche conjoint visant à augmenter la durabilité et la stabilité du bois. C'est durant ce projet que le procédé OHT (Oil Heat Treatment) a été mis au point. Une différence

importante distingue ce procédé des autres procédés : plutôt que d'être chauffé dans une atmosphère pauvre en oxygène ou dans de la vapeur d'eau, le bois est immergé dans de l'huile végétale chaude (colza, lin et tournesol). Comme pour tous les autres procédés la chaleur modifie le bois par suite à différentes réactions de thermodégradation. Les lots à traiter sont chargés dans un autoclave, puis l'huile végétale chaude introduite par pompage dans l'enceinte de cuisson. L'huile n'imprègne que très peu dans le bois en raison de l'évacuation de la vapeur d'eau lorsque ce dernier est immergé dans l'huile chaude. Pour obtenir un maximum de durabilité et un minimum de consommation d'huile, on réalise le traitement thermique à 220°C. Cependant, pour obtenir une durabilité maximale avec des propriétés mécaniques acceptables, on réalise le traitement pour des températures comprises entre 180 et 200°C. Il est nécessaire de maintenir la température choisie pendant 2 à 4h pour traiter à cœur le matériau. A ce temps de cuisson, doivent être ajoutés les temps de montée et de descente en température. Avant de décharger le bois, l'huile est évacuée de l'autoclave par pompage. Il y a ensuite une phase de séchage à l'air qui permet le durcissement de l'huile végétale en surface du bois. L'huile permet d'avoir une répartition rapide et équilibrée de la chaleur autour du bois et de limiter l'oxygène dans l'autoclave.

2.3.1.6. Le procédé PRODEO

PRODEO est une société suisse de production de bois traité à haute température au moyen d'un procédé industriel innovant parfaitement écologique consistant à chauffer le bois par conduction. L'amélioration de la résistance et de la durabilité du bois permet de nombreuses applications en extérieur : lames de terrasses, fenêtres, bardages... De nouvelles possibilités existent pour des applications intérieures, comme des parquets ou des planchers de même apparence que des bois exotiques et précieux, tout en utilisant des essences locales. PRODEO utilise différentes essences comme le hêtre, l'épicéa, le chêne, le frêne, le peuplier, le pin pour des applications différentes. Le traitement thermique est réalisé dans une enceinte isolée thermiquement. Les piles sont constituées de planches de bois et de plaques métalliques empilées les une sur les autres. La chaleur est apportée au bois par l'intermédiaire des plaques métalliques par l'intermédiaire d'un transfert thermique de type conductif. L'enceinte est placée sous vide relatif pour améliorer l'efficacité du traitement et l'isolation thermique de l'enceinte mais également pour récupérer les produits de décomposition, dont la partie condensable est stockée pour valorisation. Une phase de séchage suivie d'une phase de traitement thermique (200-240°C) et d'une phase de refroidissement constitue l'ensemble du

procédé. La durée moyenne d'un traitement thermique est de l'ordre de 30h, ce qui en fait l'un des procédés les plus rapides du marché. Grâce au transfert thermique conductif l'homogénéité thermique à l'échelle de la planche et de la pile est parfaite ($<5^{\circ}\text{C}$). La charge ainsi traitée est très homogène et ne nécessite aucun triage du bois en fonction de sa couleur.

D'autres procédés comme le procédé Intemporis en Suisse, le procédé autrichien Thermoholz Austria en Autriche, le procédé Iwotech au Danemark et STABILPROCESS en Roumanie existent sur le marché.

2.3.2. Transformations chimiques du bois suite au traitement thermique

Les conditions de traitement ont une réelle influence sur la décomposition chimique du bois. Les feuillus se décomposent de manière plus importante que les résineux. Les principaux composés volatils, après l'eau, sont l'acide formique, l'acide acétique et le furfural provenant des hémicelluloses. La libération d'acide acétique réduit le degré de polymérisation des hémicelluloses en catalysant des réactions de dépolymérisation (Militz, 2002). La présence d'air durant le traitement thermique peut accélérer la dégradation des constituants du bois, une atmosphère inerte étant supposée améliorer les propriétés du matériau final. Le taux de dégradation des polyoses sous atmosphère oxydante est plus élevé que sous atmosphère inerte (Kamdern et *al.* 1999 ; Yildiz et Gümüşkaya, 2005). La dégradation chimique des constituants du bois se déroule dans l'ordre suivant: les hémicelluloses présentant un degré de polymérisation moins important et une structure amorphe plus réactive sont dégradées en première, puis la cellulose moins réactive du fait de son fort taux de cristallinité et la lignine (Hakkou et *al.* 2005). La cellulose et particulièrement la lignine se dégradent plus lentement que les hémicelluloses (Yildiz, 2002). La décomposition de la lignine est observée pour des températures à partir de 220°C avec apparition de substances phénoliques telle que la vaniline (Yildiz, 2002).

Les changements des propriétés du bois suite au traitement thermique sont principalement dus à la dégradation thermique des hémicelluloses (Yildiz et Gümüşkaya, 2005). Aucune évolution notable de masse n'a été observée pour des températures comprises entre 80 et 180°C (Hakkou et *al.* 2005b). La perte de masse peut être principalement expliquée par la dégradation des hémicelluloses au cours du traitement thermique. D'après Weiland et *al.* (2003), le traitement du bois à des températures de 200°C à 260°C provoque

une importante dégradation des hémicelluloses avec libération d'acide acétique. Deux réactions principales se produisent durant l'hydrolyse acide des polysaccharides et tout particulièrement des hémicelluloses : la rupture des liaisons β -(1,4) entre les unités de sucres (arabinose, galactose, xylose et mannose) et des réactions de déshydratations intramoléculaires.

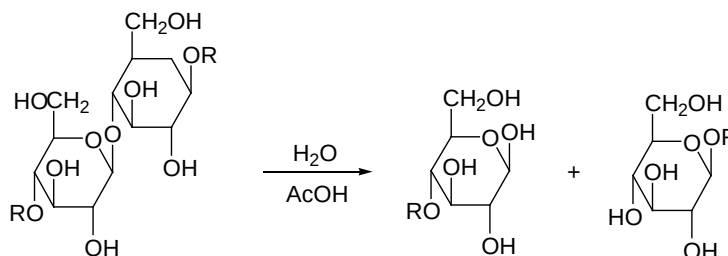


Figure 14. hydrolyse des polysaccharides par rupture des liaisons β -(1,4)

Le furfural ainsi que l'acide acétique formés suite à ces réactions de dépolymérisation sont fréquemment identifiés et rapportés parmi les sous produits issus du traitement thermique.

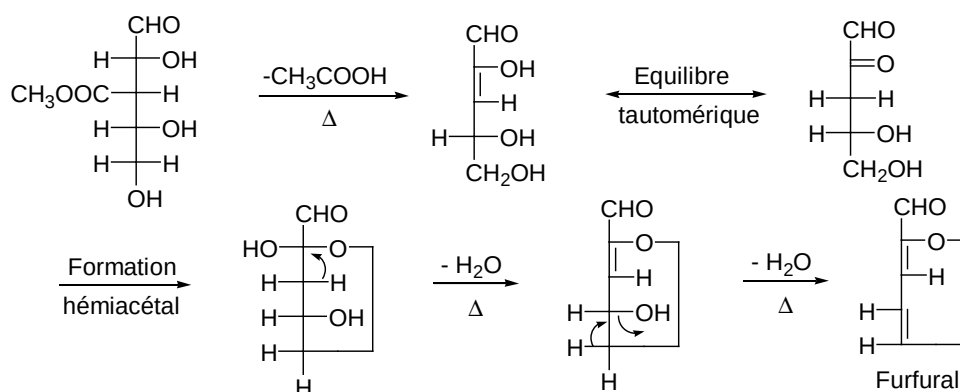


Figure 15. Formation du furfural

La cellulose amorphe, plus sensible que la cellulose cristalline va se dégrader au fur et à mesure que la température de traitement va augmenter (Sivonen et *al.*2002). La conséquence de cette dégradation est que le rapport cellulose amorphe/cristalline diminue. Ainsi le bois traité thermiquement se retrouve avec un taux de cristallinité plus grand. Kim et al en 2001, rapportent que la température minimale pour décomposer la cellulose cristalline est comprise entre 300 et 360°C. Ces mêmes auteurs soutiennent que pour des températures allant de 100°C jusqu'à en dessous de 300°C, il n'y a pas de modification significative de la cellulose cristalline. Une autre étude menée par Cutzach (1999) sur le bois de chêne révèle

que les dérivés provenant de la dégradation thermique de la cellulose sont : le 5-methylfurfural (MF) qui se caractérise par son odeur d'amande grillée, le 5-hydroxymethylfurfural (HMF) qui lui se caractérise par son odeur de caramel. L'HMF et le MF proviennent de la dégradation des hexoses provenant de la cellulose et des hémicelluloses alors que le furfural est issu des pentoses provenant uniquement des hémicelluloses.

La quantité d'extractibles avant et après traitement est estimée par des mesures gravimétriques. A partir de 160°C, des extractibles commencent à être générés et deviennent significatifs à des températures au-delà de 200°C. Nuopponen et ses collaborateurs (2003) ont montré par spectroscopie FTIR que le traitement thermique du pin à des températures comprises entre 100 et 200°C provoquait une migration des extraits vers la surface. Ils ont en effet constaté que l'apparition de la bande 1740 cm^{-1} typique des esters d'acides gras au niveau des échantillons traités thermiquement alors que celle-ci est inexistante au niveau des échantillons de référence. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adhésion et le collage ultérieur du bois ainsi que sur l'application de finitions.

Bien que moins réactive la lignine subirait également des modifications lors du traitement thermique. D'après Weiland et Guyonnet, la plupart des composés qui apparaissent au sein du bois rétifé ont une structure proche de la lignine et n'ont pas d'action sur les champignons (Weiland et Guyonnet, 2001). Une autre étude a menée sur du bois de chêne a montré que les principales molécules formées lors du traitement thermique sont la vanilline, l'eugénol, le gaïcol, le syringol, l'acétosyringue le crésol et bien d'autres molécules (Guillard et *al.*, 2003). Weiland et Guyonnet observent également une modification chimique de la lignine suite à des réactions de condensation *via* la formation d'ions carbonium (figure 16) (Weiland et Guyonnet, 2003).

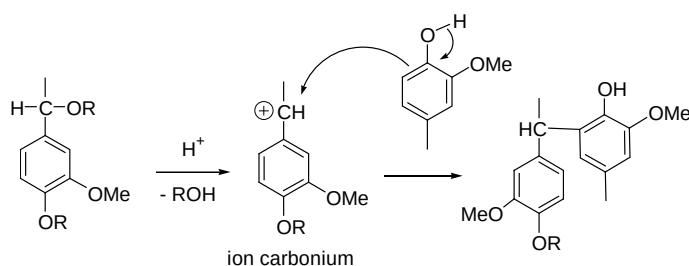


Figure 16. Formation d'ion carbonium et réaction de condensation de la lignine

Différentes publications font également état de réactions de thermoréticulation des lignines par impliquant des réaction de condensation de ces dernières avec les aldéhydes formés lors

de la dégradation des hémicelluloses (Tjeerdsma et *al.*, 1998; Sivonen et al., 2002; Hakkou et *al.* 2005c ; Wikberg et Maunu, 2004). Ces réactions seraient à l'origine de l'augmentation de la stabilité dimensionnelle du matériau. Des études par RMN du solide montrent qu'après traitement thermique, il y a une importante dégradation des hémicelluloses et de la cellulose amorphe (Wikberg et Maunu, 2004). Cela a pour conséquence une augmentation du taux de cellulose cristalline dans le bois traité.

2.3.3. Avantages et inconvénients du traitement thermique

Les modifications chimiques intervenant lors du traitement thermique sont accompagnées par des changements favorables pour certaines des propriétés physiques du bois.

- Réduction du retrait et du gonflement (stabilité dimensionnelle)
- Le bois devient hydrophobe et possède une teneur en eau moins importante
- Meilleure résistance aux attaques fongiques

Cependant, malgré certains avantages, des inconvénients peuvent également apparaître :

- Coloration du bois pouvant ou non être considéré comme un inconvénient
- Forte odeur
- Diminution des propriétés mécaniques
- Homogénéité du traitement.

2.3.3.1. Résistance aux champignons

Un des avantages considérables du traitement thermique est la résistance du bois contre les attaques des champignons (Kamdem et *al.* 1999 ; Tjeerdsma et *al.* 2000). La durabilité des bois traités à des températures au-dessus de 180°C augmente considérablement. Pour des bois traités à 280°C, la résistance aux champignons est totale, mais les propriétés mécaniques deviennent très médiocres. La résistance au pourrissement dépend donc de la température du traitement. Les modifications chimiques durant le traitement thermique sont une hypothèse plausible pour expliquer l'amélioration de la durabilité du bois.

Le fait que *C. versicolor*, capable de dégrader la lignine et les polysaccharides du bois, soit incapable de s'attaquer au bois traité à 280°C, semble indiquer qu'il n'y a pas seulement la dégradation des hémicelluloses mais aussi les modifications chimiques de la lignine qui sont impliquées dans l'augmentation de la durabilité du bois (Hakkou et *al.* 2005b).

2.3.3.2. Hygroscopie du bois et mouillabilité

Le traitement thermique diminue le caractère hygroscopique du bois. En effet, le gonflement du bois après traitement est considérablement diminué (Militz, 2002). Cette diminution du gonflement est mesurée par l'ASE (Anti-Swelling Efficiency). Cette diminution du caractère hygroscopique du bois est plus importante sous atmosphère oxydante qu'en atmosphère inerte pour les mêmes conditions de température. Cela a pour conséquence une augmentation de la stabilisation dimensionnelle du bois. On peut expliquer ce phénomène par la dégradation des hémicelluloses qui sont les polymères les plus hygroscopiques dans le bois (Yildiz, 2002).

C'est aux alentours de 160°C que le caractère hydrophobe du bois apparaît, le bois absorbe moins d'eau. Cette propriété hydrophobe est mesurée par la mesure de l'angle de contact grâce à la méthode de Wilhelmy. Après traitement thermique, pour des températures comprises entre 100° et 160°C, la mouillabilité du bois change soudainement et l'angle de contact atteint une valeur proche de 90°. Pour des températures supérieures à 160°C, le bois garde son caractère hydrophobe. Cependant, le traitement thermique à de plus fortes températures ne semble pas affecter la mouillabilité. Cela montre que les dégradations thermiques ne sont pas à l'origine du caractère hydrophobe du bois. Cette variation peut être causée par une réorganisation des substances macromoléculaires du bois (Hakkou et al. 2005b).

2.3.3.3. Propriétés mécaniques

Après traitement thermique, le bois devient plus fragile (Hakkou et al. 2005b; Yildiz, 2002, Mburu et al. 2008). Pour le traitement thermique réalisé par procédé Plato, une perte de solidité de l'ordre de 5 à 18% a été observée. Durant ce procédé, de fortes tensions peuvent s'exercer à l'intérieur du bois du fait du traitement réalisé en trois étapes dans lesquelles le bois est exposé à de fortes températures et à une évaporation rapide de l'eau (Militz, 2002)

2.3.3.4. Surface, couleur, odeur

Du fait des hautes températures utilisées, tous les bois traités thermiquement ont une couleur brune caractéristique. La couleur dépend de l'intensité de la température du traitement et de la durée de celui-ci. Plus la température est élevée le temps de cuisson

important, plus la couleur devient foncée. Cette modification de la couleur suggère des changements dans la composition chimique du bois. Bourgois et *al.* 1991, ont montré que la couleur du bois traité thermiquement évolue avec la température du traitement. D'autres auteurs dont Joscak et *al.* 2007, ont rapporté que ces changements de couleur étaient causés par des modifications des extraits phénoliques et par la dégradation de la lignine et des hémicelluloses. Un autre problème du bois traité thermiquement concerne son odeur. Le bois a une odeur de caramel très caractéristique. Cette propriété semble liée à la formation de furfural. Après traitement thermique, on note une diminution de la rugosité de la surface du bois en passant simplement la main sur sa surface (Brischke et *al.* 2007).

2.3.3.5.bilan global

Les conséquences globales des transformations intervenant lors du traitement thermique sur les propriétés du matériau peuvent être schématisées par la figure 17.

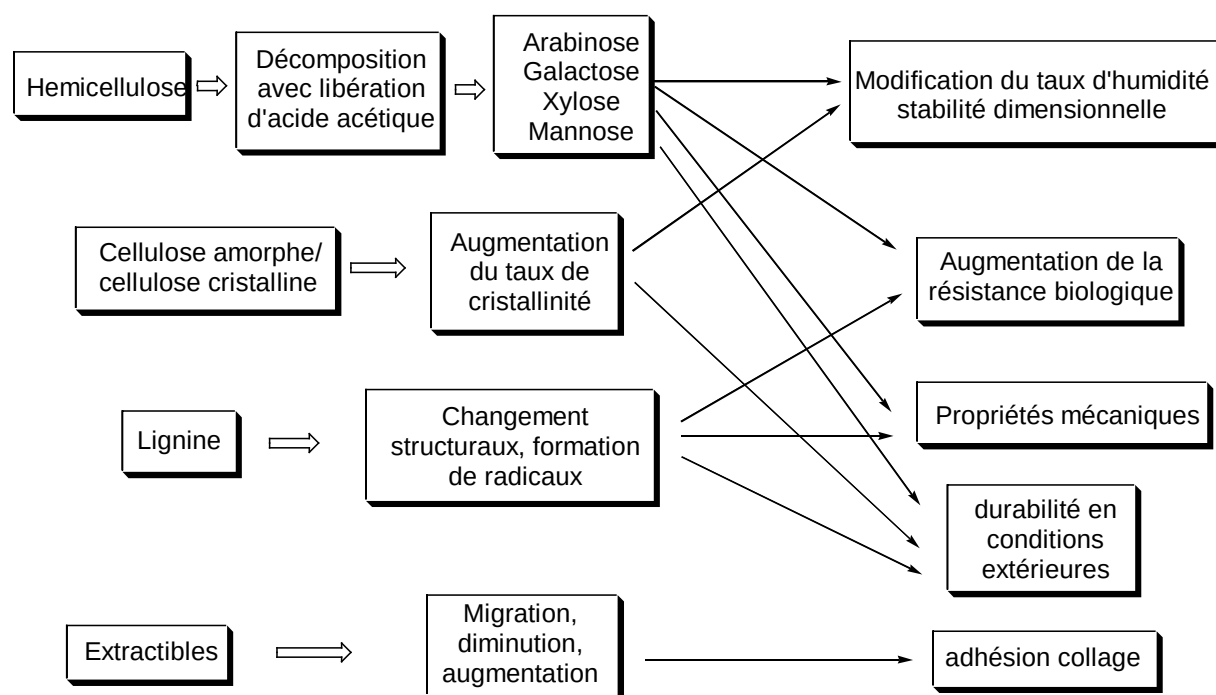


Figure 17. Bilan global des conséquences des modifications chimiques intervenant lors du traitement thermique

2.3.4.Effet du traitement thermique sur les procédés de finition ou de collage

Peux d'études sont rapportées dans la littérature sur le comportement de finitions ou le collage de bois traités thermiquement. Des travaux effectués par le VTT rapportent que le bois traité thermiquement est sujet à un important grisaillement lorsqu'il est exposé aux intempéries. L'application de finitions ou de peintures en phase aqueuse ou solvantée sur du bois traité thermiquement conduit à des résultats similaires à ceux obtenus sur des échantillons non traités indiquant un comportement similaire vis à vis des produits de finition commerciaux (Jamsa *et al.* 1999 et 2000).

Dans une étude plus récente, Petric *et al.* ont étudié le mouillage de bois traités thermiquement par différentes finitions en phase aqueuse comme en phase solvant. Les résultats obtenus montrent un important mouillage du bois traité thermiquement aussi bien par les finitions aqueuses que solvantées (Petric *et al.* 2007).

L'effet du traitement thermique sur l'adhésion a été décrit récemment dans deux articles (Poncsák *et al.* 2007 ; Sernek *et al.* 2008). Pour les deux études, il a été observé que, même si le bois traités thermiquement pouvait être collé, les performances de différentes colles étaient moins bonnes dans le cas des échantillons de bois traités thermiquement que dans ceux du bois non traité.

2.4. Modification chimique du bois

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

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

2.4.1. Réactions avec les anhydrides d'acides

L'acylation permet de transformer les groupements hydroxyle du bois fortement polaires en groupements ester faiblement polaires rendant le bois plus hydrophobes, stable dimensionnellement et plus résistant aux attaques fongiques (Chang et Chang ,2002 ; Özmen et Cetin, 2002).

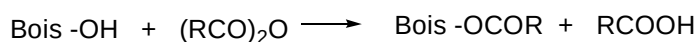


Figure 18. Réaction d'acylation du bois

La réaction d'acylation peut être effectuée dans différents solvants (toluène, benzène, diméthylformamide, pyridine...) ou sans solvant en présence de catalyseurs acides ou basiques (chlorure de zinc, triéthylamine, pyridine...) à des températures comprises entre 100 et 120°C (Rowell, 1984). Les changements dans la structure chimique du bois après traitement sont étudiés par la spectroscopie infrarouge, en comparant les spectres du bois traité à ceux du bois non traité. Les spectres des échantillons modifiés par des anhydrides d'acides présentent une forte absorption à 1750 cm⁻¹ caractéristique du groupement carbonyle associée à une diminution de l'intensité de la bande à 3365cm⁻¹ caractéristique des groupements hydroxyles. L'acylation entraîne une diminution de l'hygroscopicité du bois et une augmentation de sa stabilité dimensionnelle (ASE comprise entre 60 et 70%). (Chang et *al.* 2002). La réactivité des anhydrides d'acides est liée à leur structure influençant leur vitesse de diffusion dans le bois. La faible réactivité de certains anhydrides est la conséquence d'un encombrement stérique trop important qui limite l'accessibilité aux sites réactifs du bois (Dawson et *al.* 1999; Hill,2003). L'effet de la taille de l'anhydride sur la cinétique de diffusion et de réaction a également été étudié pour différents anhydrides acétique, propionique, butyrique et hexanoïque (Hill, 2003 ; Hill et Jones,1996). Les résultats obtenus montrent que la réactivité augmente quand la taille du groupement R diminue. L'absence de solvants ou de catalyseurs polaires tels que la pyridine ou la diméthylformamide capables de gonfler la structure du bois diminue la vitesse et le taux d'acylation. L'acylation des hémicelluloses modifie leur solubilité. Elles deviennent solubles dans la pyridine à 80°C et dans le DMSO à 40°C, partiellement solubles dans le chloroforme et le tétrahydrofurane à température ambiante. Ces nouvelles propriétés peuvent être exploitables dans la production de plastiques biodégradables (Sun et *al.* 2000).

La réaction d'acétylation du bois est une réaction d'acylation particulière du bois impliquant l'anhydride acétique (Rowell, 1982 ; Rowell et *al.*1994, Hill et *al.*1998). C'est

probablement la réaction de modification chimique du bois qui a fait l'objet des études les plus poussées à ce jour conduisant à la mise en place d'unité pilote de production au Pays Bas et au Royaume Uni et par la société Titan Wood.

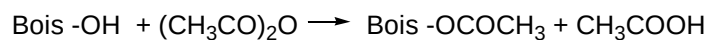


Figure 19. Réaction d'acétylation du bois

Elle permet de rendre le bois stable dimensionnellement et plus résistant aux attaques biologiques (Beckers et *al.* 1998 ; Beckers et Militz, 1994; Rowell et *al.* 1989; Singh et *al.*1992). L'acétylation serait plus importante sur les lignines que sur les carbohydrates. Elle génère de l'acide acétique comme sous produit qui doit être éliminé en fin de réaction. La réaction est plus rapide en présence de faibles concentrations d'acide acétique qu'en présence de concentrations plus importantes (Hill, 2003). La réaction peut aussi être réalisée dans le xylène pour des températures allant de 100 à 130°C. Il est connu que l'acétylation par l'anhydride acétique est un processus lent nécessitant l'utilisation d'un solvant ou d'un catalyseur capable de gonfler la structure du bois. La pyridine est utilisée comme solvant et catalyseur permettant la pénétration des réactifs. Il faut alors s'assurer de l'élimination de l'excès de solvant en fin de réaction (Hill et Jones., 1996 ; Hill et *al.*1998). A l'échelle semi-industrielle, l'acétylation est réalisée par l'anhydride acétique sans solvant (Hill et *al.*2000 ; Hill et *al.*1998). La réaction d'acétylation par l'anhydride acétique sans solvant et catalyseur a été étudiée sur des fibres de peuplier et de riz (Sun et Sun, 2002). Ces travaux ont permis d'établir 3 paramètres ayant une influence sur le taux d'acétylation: la taille des particules, le temps et la température de réaction. Le problème de l'acide acétique formé au cours de la réaction peut être évité par l'utilisation du cétène.

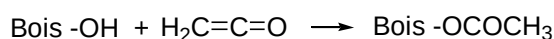


Figure 20. Réaction d'acétylation du bois à l'aide du cétène

Les modifications du bois utilisant des anhydrides d'acides cycliques (phtalique, succinique et maléique) ont fait l'objet d'importants travaux.

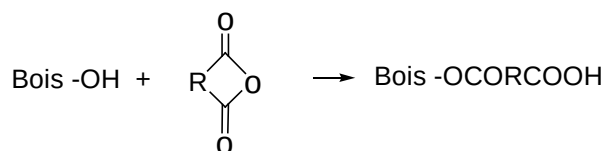


Figure 21. Réaction d'acylation à l'aide d'anhydrides cycliques

La modification du bois par des anhydrides cycliques suivie par une deuxième modification impliquant des époxydes permet de rendre le bois thermoplastique (Matsuda, 1985 et 1993). Le degré de cristallinité du bois ainsi modifié par l'anhydride maléique décroît (Marcovich et *al.* 2000). Les sciures modifiées par l'anhydride maléique peuvent également trouver des applications comme échangeur d'ions pour piéger des cations métalliques (Marchetti et *al.* 1998 ; Geay et *al.* 2000). L'anhydride maléique peut également être utilisé pour fixer différents polyols à des fins de stabilisation dimensionnelle (Roussel et *al.* 2001) ou à des fins de préservation (Pizzi ,1993).

Les anhydrides crotonique, méthacrylique et maléique ont été utilisés pour modifier les propriétés de surface de fibres de bois afin de permettre le greffage ultérieur de différents monomères vinyliques (Hill et Cetin, 1999 ; Rozman et *al.* 1997; Banks et *al.* 1995 ; Li et *al.* 1998; Hill et *al.* 2000). Ce type de modification chimique confère au bois une compatibilité accrue avec les monomères hydrophobes et va permettre la formation de liaisons covalentes entre le bois et les monomères vinyliques.

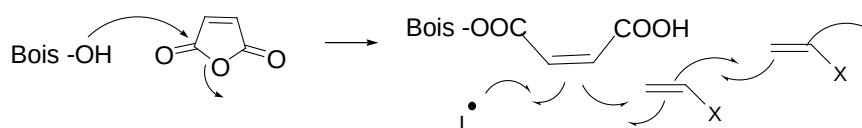


Figure 22. Utilisation de l'anhydride succinique comme maillon d'ancrage

L'utilisation des co-polymères polyéthylène/anhydride maléïque ou polypropylène/anhydride maléïque permet d'améliorer la compatibilité du bois avec les thermoplastiques (De Roover et *al.* 1995 ; Matuana et *al.* 2001 ; Michaud et *al.* 2003 ; Vaca et *al.* 2003).

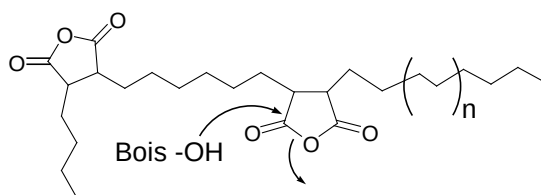


Figure 23. Amélioration de la compatibilité du bois avec les thermoplastiques

Une autre application importante de la réaction d'estérification concerne la production d'acétate de cellulose utilisé pour de nombreuses applications industrielles comme dans les films photographiques ou les fibres textiles (Sjöström, 1981).

2.4.2. Réactions avec les isocyanates

La réaction des groupements hydroxyles des constituants pariétaux du bois avec les isocyanates conduit à la formation de liaisons carbamate. Contrairement aux réactions d'acylation, cette réaction ne génère pas de sous-produits et la liaison formée est stable à l'hydrolyse. Cependant, les difficultés de manipulation des isocyanates liées à leur toxicité et à leur réactivité particulièrement vis à vis de l'hydrolyse rend cette réaction difficile à mettre en œuvre. L'utilisation d'acyle azides (Gérardin et *al.*1995) permet d'éviter le problème précédent en travaillant dans des conditions, où l'eau contenue dans le bois est d'abord évaporée avant de générer la fonction isocyanate réactive.

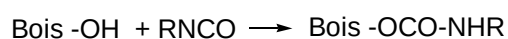


Figure 24. Réaction des isocyanates avec le bois

La réaction des isocyanates avec l'eau conduit à la formation d'acide carbamique, qui se décarboxyle spontanément pour donner une amine capable de réagir avec l'isocyanate de départ pour former une urée non fixée au bois. Il est de ce fait impératif de travailler sur du bois préalablement séché.

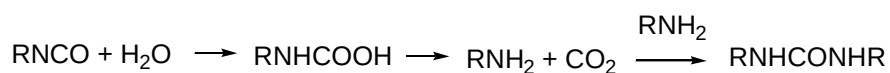


Figure 25. Hydrolyse des isocyanates et formation d'urée

La réaction du bois avec les isocyanates est catalysée par les acides et les bases, la catalyse basique étant souvent la plus efficace. Elle est sensible à l'encombrement stérique et les isocyanates avec un groupement R peu volumineux sont plus réactifs. La réactivité des isocyanates est donc plus importante avec les alcools primaires, qu'avec les alcools secondaires, ces derniers étant plus réactifs que les alcools tertiaires.

Les isocyanates ont également été rapportés pour augmenter la stabilité dimensionnelle du bois et sa résistance au champignons lignivores (Rowell, 1980 ; Cardias Williams et Hale, 2003 ; Ellis et Rowell, 1984 ; Kalnins, 1982). Différents isocyanates, tels que les isocyanates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de p-tolyle ou de phényle ont ainsi été étudiés dans la littérature. Le bois de pin (southern pine) modifié par l'isocyanate de méthyle devient résistant à *G. trabeum* au contact du sol pour des gains de masse de 19% (Rowell, 1980). Le taux de greffage a été déterminé sur la fraction holocellulose après délignification en utilisant le chlorite de sodium, ainsi que sur la fraction lignine après hydrolyse des polysaccharides par l'acide sulfurique. Le dosage de l'azote présent par la méthode Kjeldahl a permis de mettre en évidence que le degré de substitution des groupements hydroxyle de la lignine était plus important que celui de l'holocellulose (59 % pour la lignine comparé à 11.7% pour le polysaccharides).

Les diisocyanates ou polyisocyanates ont également été rapportés et sont abondamment utilisés comme liants dans le domaine des panneaux de particules (Papadopoulos et al., 2002). Les diisocyanates peuvent être utilisés comme maillon d'ancrage pour greffer différents alcools gras ou perfluorés sur le bois rendre ce dernier hydrophobe (Engonga et al. 1999 et 2000).

2.4.3. Réactions avec les époxydes

Les premières études portant sur la réaction des époxydes avec le bois ont été menées avec l'oxyde d'éthylène gazeux par Mac Millan en 1963 puis Barnes et al. en 1969. L'absence de sous-produits et la formation d'une liaison éther très stable rendent cette réaction particulièrement attractive.

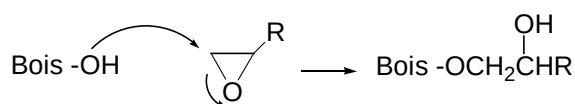


Figure 26.Réaction des époxydes avec le bois

La réaction l'oxyde d'éthyle avec le bois en présence d'un catalyseur basique conduit à des augmentations de masse très importantes conférant au bois une plus grande stabilité dimensionnelle (Rowell, 1994). Des éprouvettes de pin traitées par de l'oxyde de propylène ou de l'oxyde de butylène dans la triéthylamine à 120°C et 150 psi présentent une ASE comprise entre 60 et 70% pour des gains de masse de 22 à 33% (Rowell et *al.* 1976). Pour des gains de masse de 34%, le bois devient résistant aux termites (Rowell et *al.* 1979).

Différents époxydes ont été proposés comme agent de couplage pour permettre le greffage de monomères vinyliques hydrophobes. C'est le cas notamment de l'allyl glycidyl éther (AGE) et du méthacrylate de glycidol (GMA), qui ont été utilisés pour modifier des fibres de bois afin de permettre le greffage de différents monomères (Cetin et Hill, 1999).

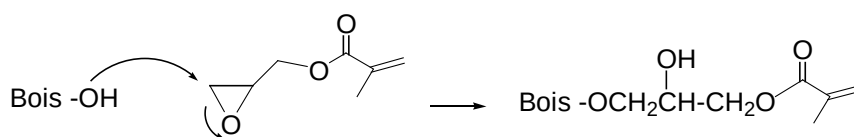


Figure 27.Utilisation du GMA pour activer les fibres ligno-cellulosiques

Ces époxydes peuvent réagir avec le bois ou polymériser directement dans ce dernier et nécessitent l'emploi de catalyseurs comme la pyridine pour se greffer.

Une application autre application de la réaction des époxydes concerne la synthèse hydroxyalkyl cellulose utilisée comme épaississant dans les peintures ou produit de finition pour les papiers (Sjöström, 1981).

2.4.4. Réactions avec les halogénures d'alkyle

La réaction du bois avec les halogénures d'alkyle nécessite des conditions particulières et reste relativement occasionnelle. Le bois est généralement traité par une solution aqueuse de soude puis mis au contact du dérivé halogéné.

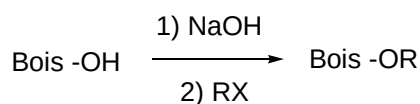


Figure 28 .Réaction du bois avec les halogénures d'alkyle

Différents réactifs comme le bromure d'allyle (Kiguchi, 1990 ; Ohkoshi, 1990), l'iodure de méthyle (Narayanamurti et Handa, 1953), le chlorobutane (Risi et Arseneau, 1957) ont été étudiés sans grand succès concernant l'amélioration de la stabilité dimensionnelle. La benzylolation a été étudiée pour conférer au bois des propriétés thermoplastiques et modifier ses propriétés de surface (Hon et Ou, 1989 ; Kiguchi ,1990 ; Kiguchi et Yamamoto, 1992).

D'un point de vue industriel, les éthers de cellulose ont différentes applications (Sjöström, 1981). La carboxyméthylcellulose (CMC) de sodium est un dérivé de la cellulose soluble dans l'eau utilisée dans des produits très variés comme les détergents, les aliments en tant qu'épaississant, le papier, les peintures, les cosmétiques ou encore les produits pharmaceutiques (Sjöström, 1981).



Figure 29.Synthèse de la CMC

RESULTATS ET DISCUSSION

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, l'objectif principal de ce travail était de compléter les connaissances actuelles sur la compréhension des réactions de dégradation intervenant lors du traitement thermique du bois par pyrolyse douce avec comme objectifs sous jacents de pouvoir prédire certaines propriétés du matériau. Ce dernier point est particulièrement important si on considère l'utilisation commerciale du bois traité thermiquement. En effet, en tant que nouveau matériau, le bois traité thermiquement possède des propriétés différentes du bois initial qui peuvent influencer ses utilisations ultérieures. Il est en effet admis que le traitement thermique augmente la stabilité dimensionnelle et la durabilité du matériau permettant des utilisations en classe 3 sans avoir recours à l'utilisation de biocides.

Au moment ou ce travail a débuté, différents points avaient été établis suite aux travaux de Mohamed Hakkou (thèse 2006):

- le changement de mouillabilité du bois apparaît dans une zone de température comprise entre 140 et 160°C (Pétrissans et *al.* 2003)
- le bois subit peut de dégradation jusqu'à 180°C, l'essentiel des dégradations intervient au-delà de 200°C (Hakkou et *al.* 2005 a et b)
- la structure anatomique du bois est peu modifiée lors du traitement thermique bien que sa masse volumique diminue
- les composés extractibles générés lors du traitement thermique ont peu d'effet sur la durabilité du bois (Hakkou et *al.* 2005 b)
- les hémicelluloses sont fortement affectées suite au traitement thermique, alors que la lignine et la cellulose semble moins affectée par le traitement (Hakkou et *al.* 2005 b)
- la durabilité conférée suite au traitement apparaît être liée directement à la perte de masse générée

Suite à ces travaux, il semblait important de poursuivre les investigations sur le traitement thermique en axant les recherches sur des méthodes permettant de caractériser la dégradation des constituants macromoléculaires du bois de façon à proposer des méthodes susceptibles d'être utiliser pour permettre de prédire les performances en service du matériau en se basant sur l'analyse de sa structure chimique.

Dans ce contexte, nous nous sommes dans un premier temps orienté vers l'étude de la réactivité chimique du bois traité thermiquement. En effet, la réactivité chimique peut non seulement influencer différents procédés de transformation du bois tels que le collage ou l'application de finitions, mais aussi donner des indications indirectes sur la structure du matériau. Par analogie avec les travaux rapportés par Boonstra en 1996, l'acétylation du bois permet de quantifier la quantité de groupements hydroxyle libres dans le bois (Boonstra et *al.*1996). La dégradation des hémicelluloses constituant la fraction des constituants du bois la plus réactive devrait donc de ce fait influencer directement la réactivité du matériau. L'étude de la réactivité du bois peut donc de ce fait donner des informations indirectes sur le degré de dégradation du matériau.

Suite aux résultats obtenus, nous avons orienté nos recherches sur l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), méthode peu utilisée jusqu'à présent pour caractériser la composition chimique du bois. Les études qui avaient été rapportées sur l'utilisation de cette technique concernaient principalement des applications dans le cadre de l'étude des propriétés de surface de fibres lignocellulosiques destinées à des applications papetières (Johansson et *al.*1999 ,2004 ,2005 ; Johansson, 2002 ;Koljonen et *al.*2003 ; Fardim et *al.*2005 ; Li et Reeve, 2004). Quelques exemples rapportaient des applications au bois mettant en évidence principalement de phénomènes de modification de la composition chimique de la surface suite à différentes méthodes de préparation de cette dernière ou liés à la présence ou non d'extractibles susceptibles d'influencer les propriétés finales du bois(Sinn et *al.*2001, 2004 ; Sernek et *al.* 2004 ; Nzokou et Kamdem, 2005).

Suite à ces études XPS, nous avons poursuivi nos travaux en mettant en évidence la formation de produits de carbonisation à l'intérieur de la matrice bois mettant en évidence que la dégradation du bois dans la gamme de températures utilisées pour le traitement thermique ne conduisait pas seulement à la formation de sous produits volatils, mais également à des quantités plus ou moins importantes de produits de déshydratation à l'intérieur du bois.

Enfin, dans la partie finale du travail, nous nous sommes attachés à vérifier les corrélations existant entre la composition chimique du bois et certaines de ses propriétés telles que sa réactivité chimique et sa durabilité.

Les résultats sont présentés sous formes de différents articles d'ores et déjà acceptés pour publications ou en cours de soumission. La première partie concerne l'étude de la réactivité

chimique du bois traité thermiquement sous forme d'un article publié dans *Wood Science and Technology* :

- Chemical reactivity of Heat Treated Wood

G. Nguila Inari, M. Petrissans, P. Gérardin. *Wood Science and Technology*, 41, 157-168, 2007.

La seconde partie concerne l'étude par de la spectroscopie de photoélectrons X des modifications chimiques intervenant lors du traitement thermique sous la forme de deux articles déjà publiés ou non :

- XPS Characterization of wood chemical composition after heat treatment

G. Nguila Inari, M. Petrissans, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, P. Gérardin. *Surface and Interface Analysis*, 38 (10), 1336-1342, 2006

- Evidence of extractives migration during XPS analysis of softwoods

G. Nguila Inari, M. Pétrissans, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, , M. Sernek, P. Gérardin. Soumis pour publication dans *Surface and Interface Analysis*.

La troisième partie concerne la mise en évidence de produits de carbonisation à l'intérieur de la matrice bois. Les résultats sont publiés sous forme d'un article accepté dans *Polymer Degradation and Stability*.

- Evidence of char formation during heat treatment by mild pyrolysis

G. Nguila Inari, S. Mounquengui, S. Dumarçay, M. Petrissans, P. Gérardin., *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 997-1002, 2007.

La quatrième partie rapporte les résultats concernant la corrélation entre l'évolution de la composition chimique du bois traité thermiquement déterminée par microanalyse et la perte de masse occasionnée au matériau dans l'optique de mettre en évidence un marqueur susceptible de développer une méthode de contrôle de la qualité du bois traité thermiquement. Dans cette partie est également discuté l'évolution de la réactivité des groupements hydroxyle du bois vis à vis de l'anhydride acétique au cours du traitement. Les résultats sont présentés sous forme d'un article soumis à *Polymer Degradation and Stability*.

- Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity.

Gildas Nguila Inari, Mathieu Pétrissans, Philippe Gérardin. Soumis pour publication dans *Polymer Degradation and Stability*.

La dernière partie de ce travail concerne l'étude de la durabilité de bois traités thermiquement à différents niveaux de dégradation afin de vérifier s'il existe une corrélation entre la composition chimique directement liée à l'intensité du traitement et la durabilité.

3.1. Etude de la réactivité chimique du bois traité thermiquement

L'évolution de la composition chimique du bois lors du traitement thermique joue un rôle prépondérant sur les propriétés finales du matériau. En effet, les réactions de dégradation modifient la structure moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire des principaux constituants du bois lui conférant de nouvelles propriétés telles qu'une meilleure résistance aux agents de pourriture, une plus grande stabilité dimensionnelle, un caractère hydrophobe plus marqué, alors que sa résistance mécanique se trouve généralement diminuée. De nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur les transformations chimiques intervenant lors du traitement thermique. Il a ainsi été montré que les différents constituants du bois n'avaient pas le même comportement face au traitement thermique. Alors que la cellulose est relativement stable, les hémicelluloses sont fortement dégradées avec libération d'acide acétique et de furfural. Dans le même temps, la lignine est rapportée comme moins réactive, subissant toutefois différentes réactions de condensation et thermo-réticulation observées par RMN.

Ces modifications ont un effet important sur la réactivité du matériau qui se trouve très fortement modifiée suite au traitement. Ainsi, le bois traité thermiquement devient plus stable dimensionnellement et moins hydrophile (Metsa-Kortelainen et *al.* 2006 ; Welzbacher et *al.* 2007). La mouillabilité du matériau se trouve également très fortement modifiée (Pétrissans et *al.* 2003 ; Hakkou et *al.* 2005). Ces différentes modifications s'expliquent aisément sur la base des changements de relations pouvant exister entre les groupements hydroxyles des constituants macromoléculaires du bois et de l'eau. Peu de données sont cependant disponibles sur l'effet du traitement sur la réactivité du bois vis à vis de réactifs tels que des anhydrides d'acides ou des isocyanates utilisés dans différents procédés de transformation du bois tels que le collage, les finitions ou l'amélioration des interfaces dans le cas des composites bois / plastique.

La diminution du caractère hydrophile du matériau limitant les problèmes d'hydrolyse des différents réactifs connus pour réagir avec le bois pourrait favoriser ainsi la réaction de greffage. La baisse de réactivité des groupements hydroxyle du bois vis à vis de la formation de liaisons hydrogène observée dans les phénomènes de stabilisation dimensionnelle pourrait avoir le même effet sur les différentes de greffage de façon à répondre à ces différentes

interrogations, nous avons étudié la réactivité chimique de sciures de hêtre ou de pin traitées thermiquement vis à vis de différents anhydrides et isocyanates. Les principaux résultats obtenus sont rapportés dans l'article intitulé « Chemical reactivity of Heat Treated Wood » publié dans Wood Science and Technology.

Chemical reactivity of heat-treated wood

G. Nguila Inari · M. Petrissans · P. Gerardin

Received: 23 November 2005 / Published online: 7 July 2006
© Springer-Verlag 2006

Abstract Chemical reactivity of heat-treated wood was compared with that of untreated wood. For this purpose, heat-treated pine or beech sawdust was reacted with different carboxylic acid anhydrides in pyridine or with phenyl isocyanate in dimethyl formamide. Compared to controls, weight gains obtained with heat-treated sawdust are smaller showing a lower chemical reactivity. FTIR analyses of lignin and holocellulose fractions, isolated after acidic hydrolysis of polysaccharides or delignification with sodium chlorite, indicate that both components are involved in the reactions. Compared to lignin, holocellulose exhibits important infrared absorptions of about $1,730\text{ cm}^{-1}$, characteristic of ester or urethane linkages formed. Lower reactivity of heat-treated sawdust is explained by the decrease in free reactive hydroxyl groups in holocellulose due to the thermal degradation of hemicelluloses, considered more reactive than cellulose.

Introduction

Increasing environmental pressure appeared in the last years in many European countries leading to important changes in the field of wood preservation, particularly regarding biocide toxicity promoting the development of non-biocidal alternatives. Among these alternatives, wood heat treatment by mild

G. Nguila Inari · M. Petrissans · P. Gerardin (✉)
Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois,
UMR_A 1093 Faculté des Sciences et Techniques,
Université Henri Poincaré Nancy I,
BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France
e-mail: Philippe.Gerardin@lermab.uhp-nancy.fr

pyrolysis has been intensively investigated leading to the development of several industrial processes in Europe (Patzelt et al. 2002; Militz 2002).

Heat-treated wood possesses new properties such as improved decay resistance and higher dimensional stability while strength properties are considerably reduced (Kamdem et al. 2002; Gosselink et al. 2004). Chemical modification of wood components occurring during heat treatment is mainly responsible for these new properties (Weiland and Guyonnet 2003; Sivonen et al. 2002; Tjeerdsma et al. 1998; Hakkou et al. 2005) and could confer to the new reactivity of the material. This last point is particularly important for treatments involving chemical reactions with wood-reactive groups. Among the different reagents able to react with wood, isocyanates and carboxylic acid anhydrides are most frequently used. Acid anhydrides are used to improve wood reactivity by subsequent grafting (Banks et al. 1995; Rozman et al. 1997; Hill and Cetin 1999), wood compatibility with thermoplastics (Gauthier et al. 1998) or produce acetylated wood (Rowell 1982; Hill et al. 1998; Chang and Chang 2002; Stefke and Hinterstoisser 2002). Isocyanates are also used to improve wood's compatibility (Quinney and Banks 1995; Gauthier et al. 1998) and find important applications in the field of wood adhesion for the production of composites and the gluing of laminated products (Papadopoulos et al. 2002; Frihart 2005). Moreover, it is well known that heat treatments result in wettability changes associated with a decrease of hygroscopicity and equilibrium moisture content of wood (Kamdem et al. 2002; Petrissans et al. 2003), which could favourably modify the reactivity of organic reagents sensitive to moisture. This paper reports about our results concerning the study of the reactivity of heat-treated wood with different reagents in order to improve the knowledge on this new material. Separation of lignin and holocellulose of chemically modified sawdust allowed determining the behaviour of each component during chemical modification.

Materials and methods

Beech (*Fagus sylvatica* L.) heartwood and pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood were used during this study.

Heat treatment

Heat treatment was performed on blocks (10 mm × 20 mm × 50 mm, the latter dimension corresponding to longitudinal direction) prealably dried at 103°C for 48 h. The blocks were placed in a reactor under nitrogen and heated at 240°C in an oven for 8 h. The oven temperature was increased by 20°C min⁻¹ from ambient to final temperature. Mass loss of the sample due to chemical degradation during heat treatment was calculated according to the formula:

$$ML(\%) = 100(m_0 - m_1)/m_0,$$

where m_0 is the initial oven-dried mass of the sample before heat treatment and m_1 the oven-dried mass of the same sample after heat treatment.

Chemical modification of wood

To increase the reactivity, chemical modifications were performed on sawdust. Blocks were ground and passed through different sieves to obtain a granulometry between 0.2 and 0.5 mm. The sawdust, thus obtained, was washed in a Soxhlet extractor with toluene/ethanol (2:1, v/v) mixture (6 h) and ethanol (6 h) and dried at 103°C for 48 h.

Reaction of sawdust with acid anhydride

Washed sawdust (2 g) was mixed with acid anhydride (25 mM) in anhydrous pyridine (30 ml). The mixture was heated at 70°C under magnetical stirring for 15 h. After cooling and filtration, the sawdust was filtered on a Büchner funnel, rinsed with acetone and finally washed with acetone in a Soxhlet extractor (6 h) before drying at 103°C. Weight percent gain (WPG) was calculated according to the formula:

$$\text{WPG}(\%) = 100(m_2 - m_3)/m_3,$$

where m_3 is the initial oven-dried mass of the sawdust before chemical modification and m_2 the oven-dried mass of the sawdust after chemical modification. Each experiment was duplicated and the weight gains averaged.

Reaction of sawdust with isocyanate

Reactions with phenyl isocyanate were carried out as described above using anhydrous dimethyl formamide as solvent at 105°C for 16 h.

Separation of lignin and holocellulose

Delignification

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

Hydrolysis of holocellulose

Sawdust (500 mg) was mixed with 72% H_2SO_4 (10 ml) for 4 h at room temperature. The mixture was then diluted with 240 ml of distilled water, heated

under reflux for 4 h and filtered. The residue was washed with hot water and dried at 103°C to a constant mass.

FTIR analysis

FTIR spectra were recorded as KBr disks on a Perkin Elmer Spectrum 2000 FTIR spectrometer. Finely divided sawdust, approximately 10 mg, was dispersed in a matrix of KBr (300 mg) and pressed to form pellets. Due to the difficulty in defining a reference spectral band remaining completely invariable to perform quantitative measurements, all comparisons were made qualitatively. All spectra were smoothed and presented without baseline correction or normalization.

Results and discussion

Chemical modification of wood has been intensively studied during the last four decades to improve or modify its original properties. Isocyanates and carboxylic acid anhydrides are among the most frequently used reagents due to their high reactivity towards hydroxyl groups of wood cell wall polymers. Acetylation with acetic anhydride has been reported to increase wood's dimensional stability and resistance to decay (Rowell 1982; Rowell et al. 1994; Hill et al. 1998). Cyclic anhydrides were investigated to improve wood compatibility with different polymers (Hill and Cetin 1999; Banks et al. 1995; Quillin et al. 1992; Lu et al. 2000) or improve its ability to trap heavy metals (Marchetti et al. 2000; Geay et al. 2000). Similarly, isocyanates are reported to increase wood's dimensional stability and resistance to decay (Rowell 1980; Cardias Williams and Hale 2003; Ellis and Rowell 1984; Kalnins 1982). Diisocyanates are also widely used in wood industry as adhesive for the production of panels and composites (Papadopoulos et al. 2002). Three acid anhydrides (acetic, maleic and succinic anhydrides) and phenyl isocyanate were chosen as model compounds to investigate the reactivity of hydroxyl groups of heat-treated wood. Reactions were carried out on prelabably extracted sawdust to improve the reactivity and avoid competitive reactions due to the presence of extractives. Mass losses and chemical characteristics of heat-treated and untreated sawdust are given in Table 1. As described in the literature (Weiland and Guyonnet 2003; Sivonen et al. 2002; Tjeerdsmas et al. 1998; Hakkou et al. 2005), heat treatment causes important degradations of the material resulting in a decrease of the hemicellulose content. Hemicellulose content determined before heat treatment is approximately 75% for both species, while the values determined after heat treatment are between 50 and 60%.

The results concerning the reactivity of heat-treated sawdust are given in Table 2. Except for the case of phenyl isocyanate, pine sawdust is more reactive than beech sawdust. Indifferent to the species and the reagent used, heat-treated sawdust is less reactive than the untreated one. The decrease in

Table 1 Chemical characteristics of untreated and heat-treated sawdust

Substrate	ML (%)	Holocellulose (%)		Lignin (%)	
		Measured ^a	Estimated ^b	Measured ^c	Estimated ^d
Beech	–	77.0	75.7	24.3	23.0
Pine	–	76.8	73.6	26.4	23.2
Beech HT	18.5	60.5	58.3	39.5	41.7
Pine HT	16.0	52.5	53.7	46.3	47.5

HT heat treated^aHolocellulose content measured after delignification with sodium chlorite^bHolocellulose content estimated by difference with lignin content^cLignin content measured after acidic hydrolysis of polysaccharides^dLignin content estimated by difference with holocellulose content

reactivity is between 30 and 50%. Compared to acetic and succinic anhydrides, maleic anhydride is less reactive leading to very low levels of substitution confirming the results previously reported by Dawson on the reactivity of Radiata Pine sapwood (Dawson et al. 1999). The presence of a double bond conjugated with the carbonyl function of the anhydride is probably due to its lower reactivity. Weight gains obtained with phenyl isocyanate are more important and in good agreement with data reported in the literature on unmodified wood (Rowell 1980; Cardias Williams and Hale 2003). Reaction of wood hydroxyl groups with the different reagents was confirmed by infrared spectroscopy indicating strong carbonyl absorptions in the 1,730 cm⁻¹ region ascribable to the ester or urethane linkages formed during the reaction.

Table 2 Reactivity of untreated and heat-treated sawdust with different reagents

Substrate	Reagent	WPG (%)	OH groups substituted (mmol g ⁻¹)	Infrared band (cm ⁻¹)
Beech	Acetic anhydride	10.6	2.41	1,735
Pine	Acetic anhydride	15.7	3.56	1,740
Beech HT	Acetic anhydride	3.9	0.88	1,730
Pine HT	Acetic anhydride	4.6	1.04	1,730
Beech	Maleic anhydride	6.2	1.40	1,735
Pine	Maleic anhydride	7.7	1.76	1,730
Beech HT	Maleic anhydride	0.0	–	–
Pine HT	Maleic anhydride	1.2	0.27	1,725
Beech	Succinic anhydride	17.1	3.89	1,735
Pine	Succinic anhydride	20.1	4.56	1,736
Beech HT	Succinic anhydride	7.4	1.67	1,735
Pine HT	Succinic anhydride	15.9	3.62	1,724
Beech	Phenyl isocyanate	59.1	5.00	1,730
Pine	Phenyl isocyanate	37.6	3.19	1,730
Beech HT	Phenyl isocyanate	14.5	1.22	1,730
Pine HT	Phenyl isocyanate	15.4	1.30	1,730

HT heat treated

Decrease in wood hygroscopicity after heat treatment has no beneficial effect on its reactivity with moisture-sensitive compounds like acid anhydrides or isocyanates. Changes of reactivity can be explained on the basis of the chemical composition. After removal of extractives, untreated pine and beech contain approximately the same quantities of lignin and holocellulose, 25 and 75%, respectively. After mild pyrolysis, the lignin content increases to values between 40 and 50%. Similar trends have been reported in the literature, where the increase of the lignin content is attributed to the degradation of wood hemicelluloses (Nuopponen et al. 2004; Wikberg and Maunu 2004). Compared to hemicelluloses, cellulose is generally less reactive due to its higher crystallinity, reducing the accessibility of the reagents to reactive hydroxyl groups (Efanov 2001) explaining the lower reactivity of heat-treated sawdust. Regioselectivity of the reaction with wood's polymeric components has been investigated using classical 72% H₂SO₄ holocellulose hydrolysis and sodium chlorite delignification. Due to the instability of the ester linkage in acidic medium, experiments were performed on phenyl isocyanate modified sawdust containing a stable urethane linkage. The results are presented in Table 3. Contrary to the results presented in Table 1, where the measured and estimated holocellulose and lignin contents are in good agreement, results obtained with phenyl isocyanate modified sawdust show important differences. Holocellulose content measured after reaction with sodium chlorite is higher compared to the indirect value estimated from Klason lignin indicating partial delignification. Similar results were previously described in the literature on the ineffectiveness of sodium chlorite procedure to remove lignin from strongly modified sawdust (Rowell 1980). Consequently, observations performed on holocellulose fractions must be interpreted with precautions due to the ineffectiveness of the delignification procedure. Contrary to holocellulose, lignin content determined after acidic hydrolysis is more adequate, with awaited results indicating that Klason lignin determination associated with an indirect determination of holocellulose content can be retained to analyse wood's macromolecular composition.

Table 3 Chemical characteristics of phenyl isocyanate modified untreated and heat-treated sawdust

Substrate	WPG (%)	Holocellulose (%)		Lignin (%)	
		Measured ^a	Estimated ^b	Measured ^c	Estimated ^d
Beech	59.1	76.2	58.7	41.3	23.8
Pine	37.6	94.2	62.5	37.5	5.8
Beech HT	14.5	64.8	53.3	46.7	35.2
Pine HT	15.4	75.5	61.5	38.5	24.5

^aHolocellulose content measured after delignification with sodium chlorite

^bHolocellulose content estimated by difference with lignin content

^cLignin content measured after acidic hydrolysis of polysaccharides

^dLignin content estimated by difference with holocellulose content

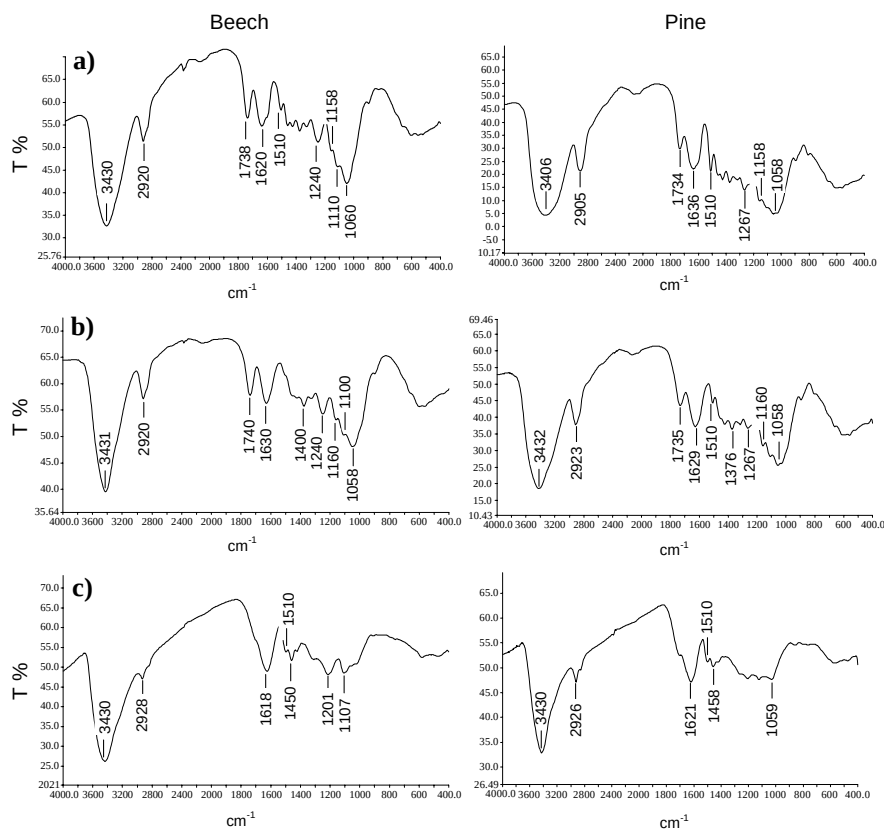


Fig. 1 FTIR spectra of unmodified sawdust: **a** unmodified sawdust, **b** holocellulose fraction, **c** lignin fraction

FTIR spectra of untreated and heat-treated chemically modified or unmodified sawdust and their lignin and holocellulose fractions are shown in Figs. 1, 2, 3 and 4. The formation of urethane bond between wood hydroxyl groups and phenyl isocyanate was evidenced by strong absorptions at 1,730, 1,222 and 750 cm^{-1} , characteristic of the C=O, C–N and N–H bonds, respectively, appearing after chemical modification. Additionally, strong absorption bands appeared at 1,600, 1,540 and 1,445 cm^{-1} characteristic of the aromatic vibrations of the phenyl groups. Behaviour of untreated and heat-treated sawdust is at this point quite similar. FTIR spectra of holocellulose fraction of chemically modified untreated or heat-treated sawdust indicated an important participation of wood's polysaccharidic components in the reaction with phenyl isocyanate. FTIR spectra of lignin fraction of chemically modified sawdust are less affected showing smaller carbonyl and C–N absorptions bands. At this point, our results differ slightly from the results of the literature indicating a higher reactivity of lignin compared to cellulose and hemicelluloses (Rowell 1980; Efanov 2001). Contrary to these studies carried out

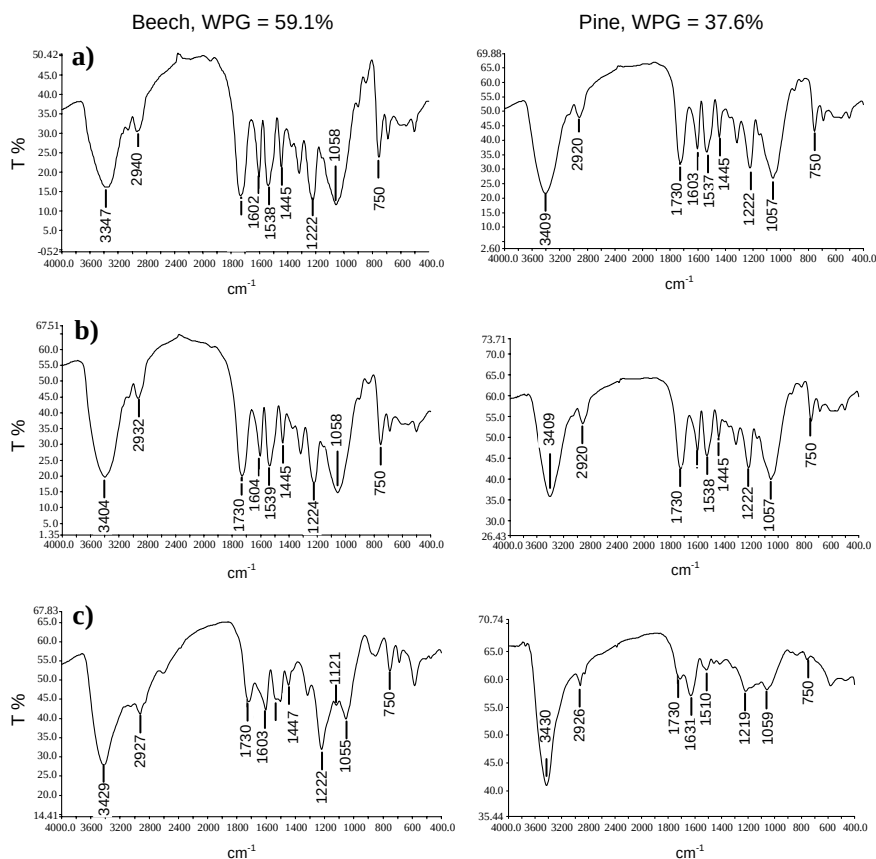


Fig. 2 FTIR spectra of phenyl isocyanate modified sawdust: **a** modified sawdust, **b** holocellulose fraction, **c** lignin fraction

without solvent, the use of dimethyl formamide (DMF) or pyridine, able to swell the polysaccharidic cell wall polymers, is probably the origin of these differences. Lignin of heat-treated sawdust seems to be more affected by chemical modification with phenyl isocyanate than lignin of untreated sawdust as indicated by the smaller carbonyl absorption observed. At the same time, characteristic C–O absorption band of polysaccharidic components at $1,058\text{ cm}^{-1}$, corresponding to C–O stretching vibrations (Pandey 1999), decreased significantly in comparison to lignin-characteristic band at $1,510\text{ cm}^{-1}$ confirming the effectiveness of the hydrolysis procedure. From these results it seems that phenyl isocyanate reacts mainly with holocellulose explaining the lower reactivity of heat-treated sawdust under the tested conditions, due to the decrease in the free reactive hydroxyl group associated with hemicelluloses degradation. FTIR spectra of sawdust modified with different acid anhydrides indicated the same trends. Except for the case of maleic anhydride,

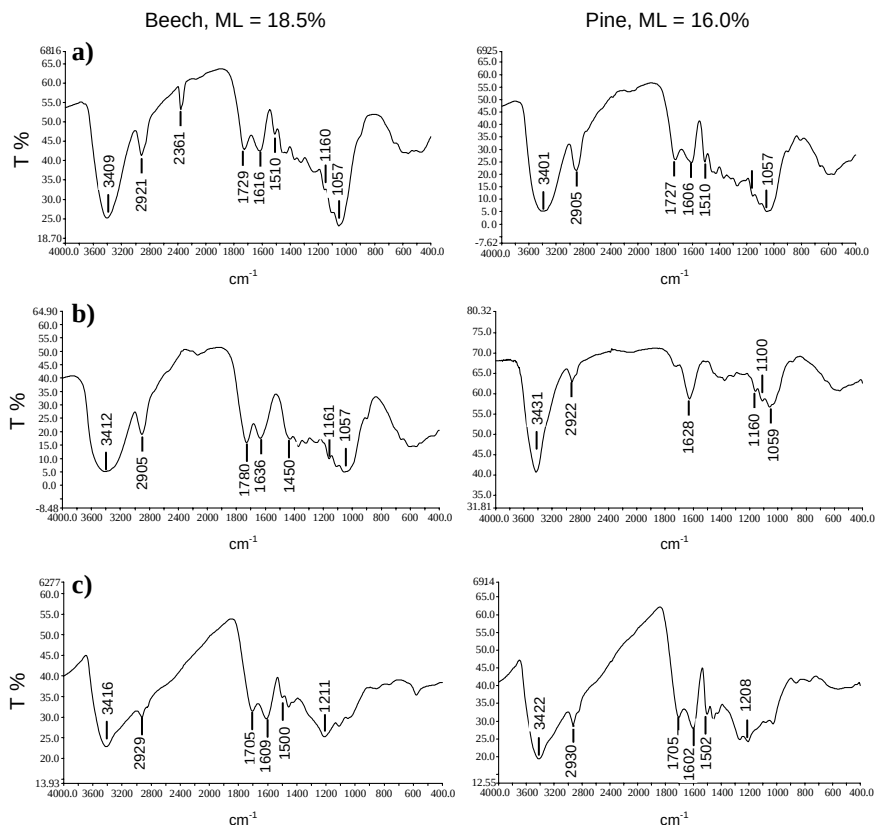


Fig. 3 FTIR spectra of heat-treated beech sawdust: **a** heat-treated sawdust, **b** holocellulose fraction, **c** lignin fraction

all spectra present strong characteristic absorptions at $1,740\text{ cm}^{-1}$ ascribable to the carbonyl of acyl groups.

Conclusion

Chemical reactivity of untreated and heat-treated pine or beech sawdust was investigated in polar solvent using different reagents like carboxylic acid anhydrides and isocyanates. In all cases, heat-treated sawdust exhibits lower reactivity compared to the untreated one. Separation and FTIR analysis of the main polymeric components of wood indicate that reaction occurred on lignin and holocellulose fractions. Due to the higher quantity of free hydroxyl groups present in wood's polysaccharidic components, reacted chemicals are principally located on holocellulose. Degradation of hemicelluloses during heat treatment significantly reduces the amount of free reactive hydroxyl group, decreasing wood's reactivity. Lower hygroscopicity of heat-treated sawdust

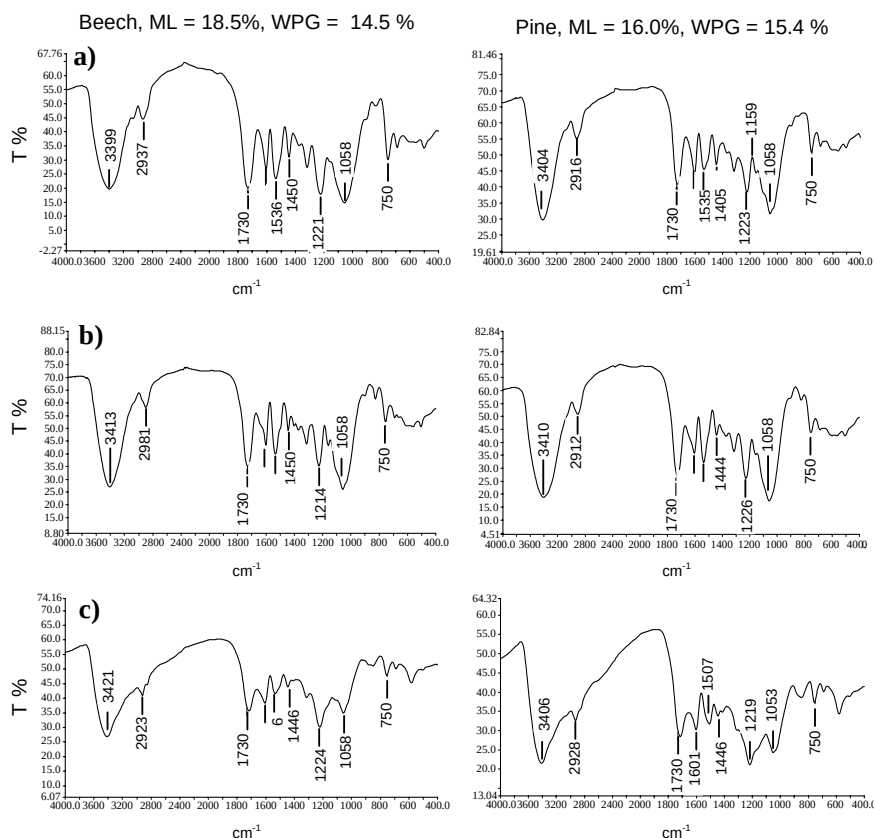


Fig. 4 FTIR spectra of phenyl isocyanate modified heat-treated sawdust: **a** modified heat-treated sawdust, **b** holocellulose fraction, **c** lignin fraction

has no beneficial effect on its reactivity with moisture-sensitive compounds, while degradation of hemicelluloses seems to be the main reason for its lower reactivity. Such changes in reactivity can have important consequences on wood transformation processes justifying the consideration of heat-treated wood as a new material.

References

- Banks WB, Din RH, Owen N (1995) Fibre activation and subsequent copolymerisation. *Holzfor*schung 49:104–108
- Cardias Williams F, Hale MD (2003) The resistance of wood chemically modified with isocyanates: the role of moisture content in decay suppression. *Int Biodeterior Biodegrad* 52:215–221
- Chang H, Chang S (2002) Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresour Technol* 85:201–204
- Dawson BSW, Franich RA, Kroese HW, Steward D (1999) Reactivity of radiata pine sapwood towards carboxylic acid anhydrides. *Holzfor*schung 53:195–198

- Efanov MV (2001) Transformations of aspen wood and its principal components by O-acylation. *Chem Nat Compd* 37(5):482–485
- Ellis WD, Rowell RM (1984) Reaction of isocyanates with southern pine wood to improve dimensional stability and decay resistance. *Wood Fiber Sci* 16(3):349–356
- Frihart CR (2005) Wood adhesion and adhesive. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*, pp 257–260. ISBN 0-8493-1588-3
- Gauthier R, Joly C, Coupas AC, Gauthier H, Escoubes M (1998) Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. *Polym Compos* 19(3):287–300
- Geay M, Marchetti V, Clément A, Loubinoux B, Gérardin P (2000) Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdust bearing polyacrylic acid chains. *J Wood Sci* 46(4):331–336
- Gosselink RJA, Krosse AMA, van der Putten JC, van der Kolk JC, de Klerk-Engels B, van Dam JEG (2004) Wood preservation by low-temperature carbonisation. *Ind Crops Prod* 19:3–12
- Hakkou M, Pétrissans M, Zoulalian A, Gérardin P (2005) Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polym Degrad Stabil* 89:1–5
- Hill CAS, Cetin NS (1999) Surface activation of wood for grafting polymerisation. *Int J Adhes* 20:71–76
- Hill CAS, Jones D, Strickland G, Cetin NS (1998) Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. *Holzforschung* 52(6):623–629
- Kalins MA (1982) Chemical modification of wood for improved decay resistance. *Wood Sci* 13(4):202–208
- Kamdern DP, Pizzi A, Jermannaud A (2002) Durability of heat-treated wood. *Holz Roh Werkst* 60:1–6
- Lu JZ, Wu Q, McNabb HS Jr (2000) Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood Fiber Sci* 32(1):88–104
- Marchetti V, Clément A, Gérardin P, Loubinoux B (2000) Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxyl group for removal cadmium(II) from water. *Wood Sci Technol* 34:167–173
- Militz H (2002) Thermal treatment of wood: European processes and their background. The International Research Group on Wood Preservation, Document no. IRG/WP 02-40241
- Nuopponen M, Vuorinen T, Jasma S, Viitaniemi P (2004) Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *J Wood Chem Technol* 24(1):13–26
- Pandey KK (1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 71:1969–1975
- Papadopoulos AN, Hill CAS, Traboulay E, Hague JRB (2002) Isocyanate resins for particleboard: PMDI vs EMDI. *Holz Roh Werkst* 60:81–83
- Patzelt M, Stingl R, Teischinger A (2002) Termische Modifikation von Holz und deren Einfluß auf ausgewählte Holzeigenschaften. In: *Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte, Lignovisionen Band 3*, 101–149. ISBN 1681-2808
- Pétrissans M, Gérardin P, Elbakali D, Serraj M (2003) Wettability of heat-treated wood. *Holzfor-schung* 57:301–307
- Quillin DT, Caulfield DF, Koutsky JA (1992) Cellulose/polypropylene composites: the use of AKD and ASA sizes as compatibilizers. *Int J Polym Mater* 17:215–227
- Quinney RF, Banks WB (1995) The activation of wood fibre for thermoplastic coupling, the reaction of wood with a potential coupling agent. *J Wood Chem Technol* 15(4):529–544
- Rowell RM (1980) Distribution of reacted chemicals in southern pine modified with methyl isocyanate. *Wood Sci* 13(2):102–110
- Rowell RM (1982) Distribution of acetyl groups in southern pine reacted with acetic anhydride. *Wood Sci* 15(2):172–182
- Rowell RM, Simonson R, Hess S, Plackett DV, Cronshaw D, Dunningham E (1994) Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride. *Wood Fiber Sci* 26(1):11–18
- Rozman HD, Kumar RN, Abdul Khalil HPS, Abusamah A, Abu R (1997) Chemical modification of wood with maleic anhydride and subsequent copolymerisation with diallyl phthalate. *J Wood Chem Technol* 17(4):419–433

- Sivonen H, Maunu SL, Sundholm F, Jämsä S, Viitaniemi P (2002) Magnetic resonance studies of thermally modified wood. *Holzforschung* 56:648–654
- Stefke B, Hinterstoisser B (2002) Acetylierung von Holz. In: *Lignovisionen: Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte, Modified wood properties and markets*. Holzwirtschaft an der Universität für Bodenkultur, 25–55. ISSN 1681-2808
- Tjeerdsma BF, Boonstra M, Pizzi A, Tekely P, Militz H (1998) Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz Roh Werkst* 56:149–153
- Weiland JJ, Guyonnet R (2003) Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz Roh Werkst* 61:216–220
- Wikberg H, Maunu SL (2004) Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR. *Carbohydr Polym* 58:461–456

3..2. Application de la spectroscopie de photoélectrons X à l'étude du bois traité thermiquement

Les résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité du bois traité thermiquement ont permis de mettre en évidence une forte diminution du taux de greffage, pouvant s'expliquer en grande part par la dégradation des hémicelluloses. Du fait de leur caractère amorphe, ces dernières sont généralement plus réactives que la lignine et la cellulose. Dans le but de mettre en évidence des marqueurs susceptibles de quantifier l'intensité du traitement et permettre de prévoir les propriétés du matériau, nous avons poursuivi nos investigations en nous intéressant à des méthodes susceptibles de suivre l'évolution des hémicelluloses au cours du traitement thermique. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique décrite pour caractériser la composition chimique de différentes surfaces. Utilisée couramment dans le domaine des pâtes à papier pour caractériser l'état de surface des fibres cellulosiques (Johansson et *al.* 1999,2004,2005 ; Johansson, 2002 ;Koljonen et *al.*2003 ; Fardim et *al.*2005 ; Li et Reeve,2004), elle a également été rapportée par quelques auteurs pour analyser différents échantillons de bois (Sinn et *al.*2001, 2004 ; Sernek et *al.* 2004 ; Nzokou et Kamdem, 2005)

Dans la continuité de nos travaux portant sur l'analyse de la composition chimique du bois traité thermiquement, nous avons développé une collaboration avec l'équipe du Professeur Ehrhardt du LCPME, spécialisée dans cette technique. L'analyse XPS permet ainsi de quantifier les éléments chimiques présents à la surface du bois, mais également de déterminer l'environnement des atomes de carbone en fonction du nombre d'oxygène qui leur sont liés : les carbones de classe C1 correspondent aux atomes de carbone liés uniquement à du carbone et de l'hydrogène, les carbones de classe C2 aux carbones liés à un seul atome d'oxygène, les carbones de classe C3 aux carbones liés à deux atomes d'oxygène et les carbones de classe C4 aux carbones liés à trois atomes d'oxygène. L'analyse effectuée en surface peut alors être transposée à l'échantillon dans sa globalité sous réserve que la composition en surface soit la même que celle dans la masse. Une application de l'analyse XPS dans le domaine des fibres papetières concerne la mise en évidence de la lignine résiduelle à la surface des fibres (Johansson et *al.*, 1999,2005 ; Johansson, 2002) . Il nous a ainsi semblé intéressant de suivre le degré de dégradation des hémicelluloses en analysant l'évolution du rapport O/C et des différentes classes de carbone. En effet les carbones de

classe C1 ne sont principalement présent que dans la lignine et les extractibles, si bien que l'évolution de l'intensité relative de ce signal par rapport aux autres signaux peut permettre d'estimer le taux de dégradation des polysaccharides. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme de deux articles. Le premier est consacré au cas du hêtre traité thermiquement ou non et a eu pour objectif de valider la méthode dans le cas d'une essence contenant peu d'extraits. Le second, réalisé dans le cas de résineux tels que le pin et l'épicéa, met en évidence les limites de la méthodes dues à une importante migration des extraits lipophiles à la surface.

XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment

G. Nguila Inari,¹ M. Petrissans,¹ J. Lambert,² J. J. Ehrhardt² and P. Gérardin^{1*}

¹ Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, LERMAB, UMR1093 INRA, Universités Nancy, Faculté des Sciences, BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France

² Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement, LCPME, UMR 7564 CNRS, Universités Nancy, 405, rue de Vandoeuvre 54600 Villers lès Nancy, France

Received 21 March 2006; Revised 24 May 2006; Accepted 28 June 2006

XPS was used to characterize the chemical changes occurring after drying or applying a heat-treatment to beech wood samples. Our results indicate that the surface of this air-exposed material could be strongly affected either by the ambient atmosphere during storage or by the complex atmosphere in the oven during drying or heat-treatment. However, the O/C ratio measured after removal of a thin slice of a few millimetres of an untreated sample is in reasonable agreement with that calculated from the well-established chemical composition of beech. Through this methodology (equivalent to scraping for hard materials) it is expected to get a realistic characterization of the wood. The reliability and repeatability of the XPS measurements have been checked and the method applied to the study of the chemical changes of the beech samples subjected to heat-treatment. Heating at 240 °C induces a significant decrease of the O/C ratio from 0.55 before to 0.44 after the treatment. Heat-treatment induces also a decrease of the C₂ carbon contribution (carbon atom bound to a single non-carbonyl oxygen) associated with an increase of the C₁ carbon contribution (carbon atoms bound only to carbon or hydrogen atoms), in agreement with chemical modifications reported previously in the literature. Thanks to the small analysed area of the equipment used in this study, different spots were analysed to demonstrate the presence or absence of a gradient of chemical composition due to thermal degradation or migration of extractives from within the wood structure to its surface. At the scale of our observations, the different wood samples investigated (dried or heat treated) appear to be homogeneous. Copyright © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: chemical composition; degradation; extractive; heat-treatment; VOC; wood; XPS

INTRODUCTION

Wood is a complex material constituted mainly of three biopolymers: lignin, cellulose and hemicelluloses. In addition to these polymeric components, wood may contain extractives in more or less large quantities including several classes of organic compounds like sugars, flavonoids, tannins, terpenes, fats or waxes. Well-suited for the study of surface chemistry of complex organic materials, X-ray photoelectron spectroscopy has been widely used for the investigation of the surface chemical composition of numerous lignocellulosic materials especially in the field of pulp and paper, where the surface chemistry is of considerable importance for the properties of the final products.^{1–7} It has been demonstrated very recently that a specified sample-handling procedure and limited X-ray exposure are crucial for reproducible and reliable data when XPS is used for the analysis of real wood pulp fibers and filter paper.⁸ Similarly, some studies have been reported on wood to investigate the changes of surface

chemistry after different wood transformation processes.^{9–12} However, while most papers devoted to wood XPS analysis give valuable qualitative results, most of them fail on reliability and repeatability to allow quantitative analyses.

To obtain a deeper insight into the various functional groups, the C 1s signal is usually deconvoluted into four components according to the number of oxygen atoms bonded to C:

- The C₁ class corresponds to carbon atoms bonded only with carbon or hydrogen atoms, and it is usually pointed out at a binding energy (BE) of 284.6 eV.
- The C₂ class reveals the carbon atoms bonded with one oxygen atom, and it appears at a higher BE compared to C₁ ($\Delta_{\text{BE}} = +1.5 \pm 0.2$ eV).
- The C₃ class corresponds to carbon atoms bonded to a carbonyl or two non-carbonyl oxygen atoms ($\Delta_{\text{BE}} = +2.8 \pm 0.2$ eV).
- Finally, the C₄ class is associated with carbon atoms bonded to a carbonyl and a non-carbonyl oxygen atom ($\Delta_{\text{BE}} = +3.75 \pm 0.2$ eV).

Even in the case of simple organic compounds, O 1s BE data are relatively sparse in the literature and the assignment

*Correspondence to: P. Gérardin, Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, LERMAB, UMR1093 INRA, Universités Nancy, Faculté des Sciences, BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France. E-mail: Philippe.Gerardin@lermab.uhp-nancy.fr

of the various functional groups is still debated. Very recently, in the framework of the interaction of polyethylene terephthalate with Al, it has been suggested that the BE of the O 1s involved in the functional group C=O would be located at around 531.4–532.3 eV, whereas the fingerprint of C–O– would appear at 533.0–534.0 eV.¹³ However, the presence of water in wood is very likely and would also give rise to a signal at 533.0–533.5 eV.

Furthermore, wood, as all materials exposed to air, is susceptible to contamination problems resulting in extra carbon and oxygen signals. However, as the surface analysis is exclusively based on the shape and intensity of these two levels, it could be difficult to separate the contribution from wood and those from the contaminants. Finally, wood is well known to be a heterogeneous material, which may complicate surface analysis, and a judicious choice of the sampling procedure and a critical interpretation of the results are necessary.

In the course of our studies devoted to wood properties, we were interested in spectroscopic methods to investigate chemical modifications due to heat-treatment of wood.¹⁴ Numerous investigations have been reported in the literature concerning either the use of FTIR spectroscopy, MAS ¹³C NMR spectroscopy or microscopic analysis.^{14–17} The aim of this paper is basically to report on additional results obtained through high-resolution XPS. In this first paper, we are particularly interested in the methodology to obtain reproducible XPS spectra. This is a necessary condition to get better knowledge of the chemical transformations occurring during heat-treatment to propose a safe interpretation in terms of mechanisms. This methodology will be applied to modifications of beech samples resulting from drying at 103 °C and heating at 240 °C. Therefore, we will focus mainly on the O/C ratio evolution⁸ and on the changes in the various components of the C 1s and O 1s lines.

EXPERIMENTAL

Materials

Beech (*Fagus sylvatica*) heartwood was used throughout this study. To reduce contaminations due to handling, blocks (10 × 20 × 35 mm in radial, tangential and longitudinal directions, respectively) were prepared just before experiments taking care to avoid all contacts with bare hands. Wood samples were oven-dried at 103 °C for 48 h before determining of their anhydrous mass. Elemental analysis of untreated beech wood was performed on a Thermofinnigan Flash EA1112 microanalyser. The moisture content of untreated beech wood, previously dried at 103 °C and stored at room temperature in the laboratory, was determined with an Ohaus MB45 moisture analyser.

Heat-treatment

Heat-treatment was carried out on blocks at 240 °C for 8 h under nitrogen atmosphere. The oven temperature was increased by 20 °C min⁻¹ from ambient temperature to the desired temperature. Weight loss after heat-treatment was estimated according to the formula:

$$\text{WL (\%)} = 100 \times (m_0 - m_1)/m_0$$

where m_0 is the initial mass of the wood sample oven-dried at 103 °C before heat-treatment and m_1 the mass of the same sample after heat-treatment.

XPS analysis

Samples were prepared with a cutter blade, thoroughly cleaned and degreased, by removal of a chip of approximately 5 × 2 × 1 mm tangentially to the surface to minimise the time necessary to obtain the appropriate vacuum in the XPS analysis chamber. All preparations were carried out just before analysis avoiding all contact with bare hands, and the samples were immediately placed in the vacuum chamber of the apparatus. The XPS analyses were carried out with a Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical, UK) spectrometer with a hemispherical energy analyser and using a monochromatic Al K α source (1486.6 eV). The power applied to the X-ray anode was reduced to 90 W to avoid sample degradation.^{7,8} The instrument work function was calibrated to give a BE of 83.96 eV for the Au 4f_{7/2} line for metallic gold. The samples were then kept under vacuum overnight prior to analyses. The pressure in the analysis chamber during the XPS analysis was below 10⁻⁹ mbar. All spectra were recorded at a 90° take-off angle, the analysed area being about 700 μm . Survey spectra were recorded in 1.0 eV steps and 160 eV analyser pass energy, and the high-resolution regions with 0.05 eV steps and 20 eV pass energy (instrumental resolution better than 0.5 eV). As the wood samples studied here behave as non-conducting materials, a charge neutralizer was used and the binding energies were corrected using adventitious aliphatic carbon (BE at 284.6 eV) as an internal reference. Spectra were analysed using the Vision software from Kratos (Vision 2.2.0). A Shirley 'baseline' was used for background subtraction, whereas Gaussian (60%)–Lorentzian (40%) peaks were used for spectral deconvolution. The peak widths (FWHM) of the fitted components were in the range 1.1–1.2 eV for C 1s, i.e. significantly lower than the ΔBE difference in the neighboring C 1s components (1.7 eV, see 'Introduction'). The FWHM for O 1s was determined to be 1.5 eV.

Effects of surface contamination

To evaluate the influence of carbonaceous contaminants, two types of analyses were performed (Fig. 1). The first one involved direct analysis of the air-exposed surface, and the second one the analysis of a freshly prepared surface obtained by removal of a few millimetres of the sample. The impact of contamination was investigated under different conditions: (i) after 15 days without any particular precaution under laboratory conditions, (ii) after drying at 103 °C for 48 h and (iii) after heat-treatment at 240 °C.

Repeatability

Several experiments were performed in order to evaluate repeatability of the XPS measurements (Fig. 2). A first series of analyses were performed on samples taken from just below the surface and repeated three times to check the reliability of the measurements (U₁ to U₃ and HT₁ to HT₃). A second series of analyses were performed on samples taken after splitting of the block at its middle to determine possible

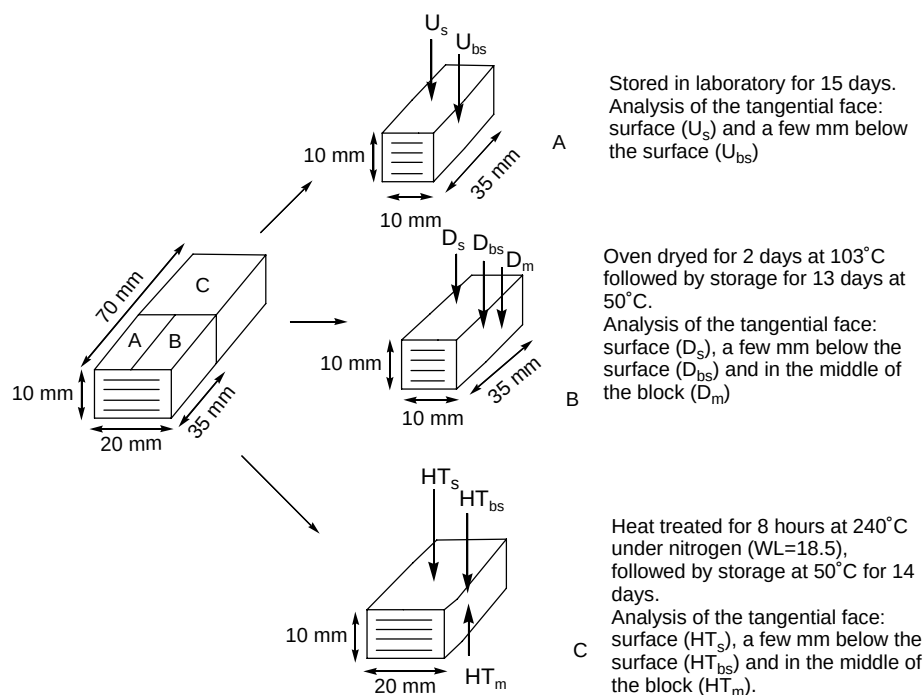


Figure 1. Description of the procedure used for the determination of the effect of contaminants (U, untreated; HT, heat treated).

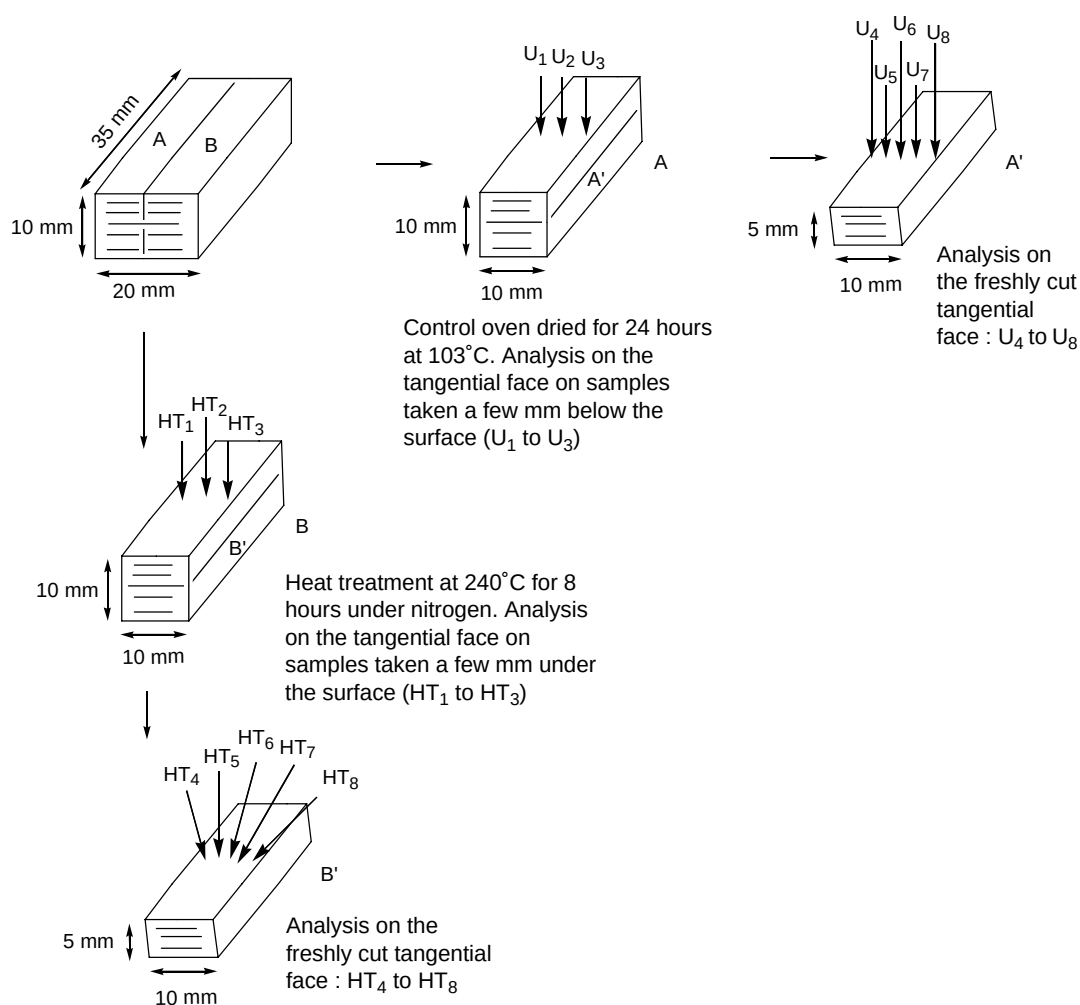


Figure 2. Description of the procedure used for the determination of repeatability and compositional variation with location (U, untreated; T, heat treated).

differences in chemical composition due to heterogeneity of the treatment (HT₄ to HT₈) or migration of extractives (U₄ to U₈). Samples U₄, U₈, HT₄ and HT₈ were taken near the radial face, U₆ and HT₆ in the middle of the blocks and U₅, U₇, HT₅ and HT₇ at intermediate positions.

RESULTS AND DISCUSSION

Typical C 1s and O 1s XPS survey spectra of a sample of untreated beech wood are presented in Fig. 3. An analysis of the survey spectra indicates the presence of carbon, oxygen and small amounts of nitrogen, which represent the expected elements in wood. High-resolution scans of the XPS spectra of C 1s and O 1s levels are also presented with their decomposition into four and two components, respectively. Using the total areas of these peaks and the respective photoemission cross-sections, a quantitative determination of the O/C ratio can be calculated.

According to the literature, beech wood contains approximately 24% lignin, 49% cellulose, 25% hemicelluloses and 1% extractives.¹⁸ By knowing the chemical composition of each of these components, it is possible to calculate *a priori* the theoretical O/C ratio characteristic of beech wood. Cellulose comprises five carbon atoms of C₂ and one of

C₃ with an O/C of 0.83. Hemicelluloses, which are mainly represented by glucuronoxylans, are constituted of fewer than five carbon atoms of C₂, less than one carbon atom of C₄ for the acetyl and carboxylic groups and one atom of C₃ with an O/C of approximately 0.8. The contribution of lignin is more complex and therefore more difficult to quantify. Four types of carbons are present in its structure with a greater contribution from the C₁ and C₂ classes and an O/C ratio of roughly 0.33.² Extractives are also present in very small quantities in beech and their contribution to the overall XPS spectrum is relatively low except under certain conditions.^{10,12} From these data, it appears that carbon atoms bonded with one oxygen atom (C₂ class) must be the most abundant. Carbon atoms bonded with other carbon or hydrogen (C₁ class) or bonded with two oxygen atoms (C₃ class) are present in smaller proportions, while those bonded with three oxygen atoms are less abundant. The O/C ratio may be estimated from the individual ratio and abundance of each component, or from the elemental composition determined experimentally in the case of untreated beech wood to be equal to 48.5% carbon, 6.0% hydrogen and 45.5% oxygen. According to these methods, the O/C ratios are found to be of 0.68 and 0.70, respectively, indicating a fairly good agreement between elemental chemical

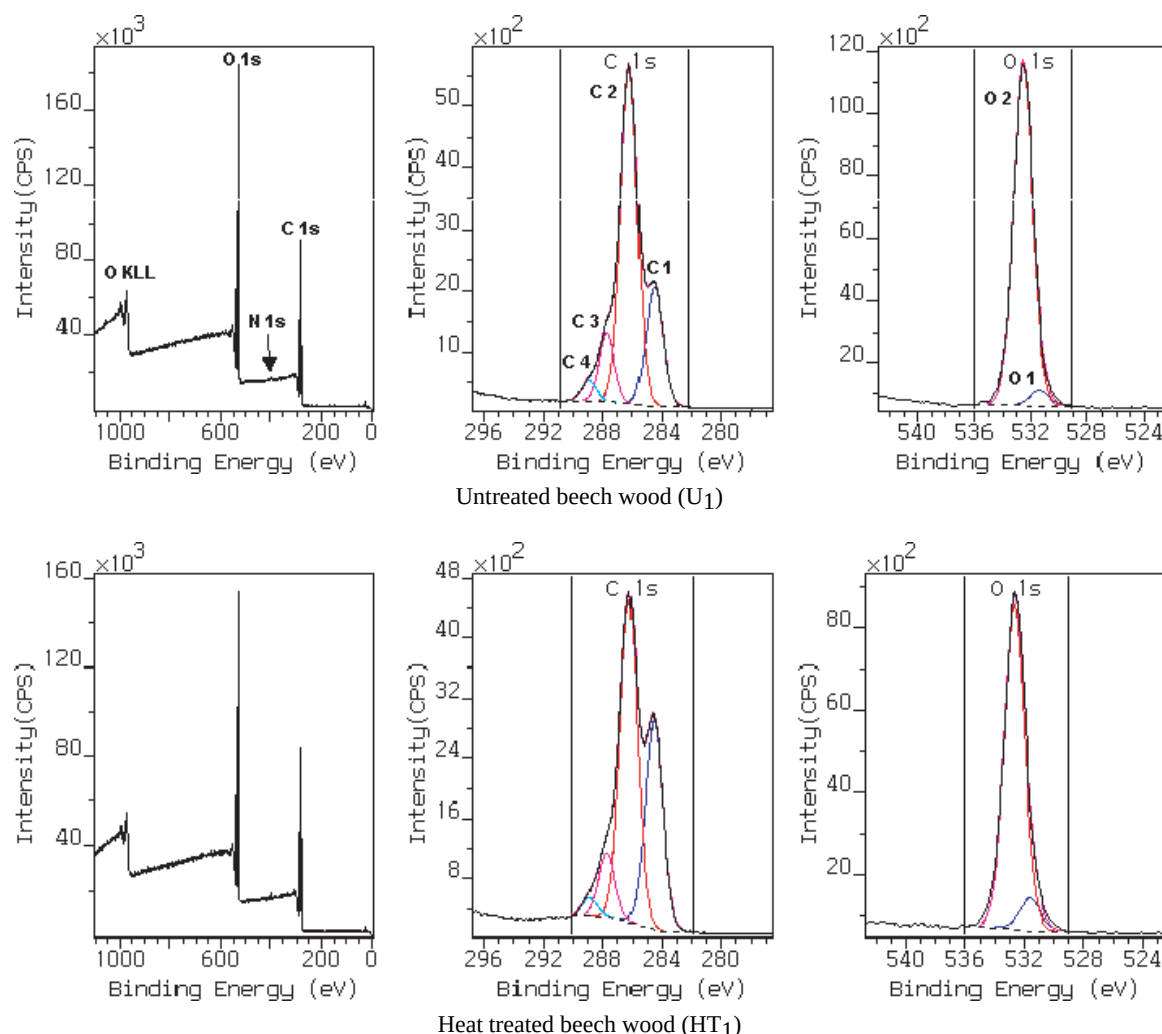


Figure 3. C 1s and O 1s XPS survey spectra of untreated and heat-treated beech wood.

composition estimated from theoretical composition of wood and microanalysis.

XPS analysis of beech wood subjected to different storage conditions or treatments are reported in Table 1. The results depend strongly on the specific locations from which the samples were taken for analysis. Samples taken on the surface presented lower O/C ratio relative to those taken from under the surface, clearly indicating significant contamination of the surface by carbonaceous compounds. Contamination was more important for samples subjected to elevated temperatures during drying or heat-treatment. Evaporation of volatile extractives initially present in wood or formation of volatile by-products due to thermal degradation should increase the volatile organic compound (VOC) concentration in the oven, resulting in more deposition of contaminants on the wood surface. Moreover, it is important to note that even at room temperature, the surface is rapidly contaminated. Analysis of the types of carbon indicates that the C₁ component increases as the O/C ratio decreases (Fig. 4). The concentration of non-polar wood components on the wood surface increases after drying at 103 °C.

Analysis of the wood material after removing a thin slide of a few millimetres indicates O/C ratios closer to the theoretical values for fresh wood. Indeed, the results

obtained for oven-dried (D_{bs} and D_m) and undried (U_{bs}) samples are quite similar, indicating that the chemical composition of wood does not change drastically after conventional drying. Measured O/C values are significantly lower than the estimated value determined from chemical composition and elemental analysis but are in good agreement with value previously reported by Sinn and Stanzl-Tschegg.⁹ This difference may be attributed to the high vacuum realized during XPS analysis, which allows vaporization of residual water contained in the material. Re-calculation of the O/C ratio based on the presence of 7% of water in the starting material leads to a value of 0.59, which is in better agreement with experimental data.

The O/C ratio and distribution of carbon atoms of heat-treated samples differ considerably from those obtained for untreated wood (compare D_{bs} and HT_{bs} or HT_m). The decreased O/C ratio is attributed to the important degradations occurring during heat-treatment. The C₁ contribution increased while the C₂ contribution decreased, indicating that the content of hydroxyl groups becomes less important. This modification can be partially attributed to an increase of the lignin content due to preferential degradation of hemicellulose, leading to the formation of volatile by-products like furfural or acetic acid.^{12–15} However, the important decrease of the O/C ratio cannot be explained exclusively by hemicellulose degradation alone. It is believed that heat-treatment would produce by-products with a lower oxygen content resulting either from dehydration of polymers initially present in wood or from formation of new components resulting from the degraded by-products.

Repeatability of XPS measurements has also been tested on untreated and heat-treated beech wood (Table 2). The first series of experiments was carried out on samples taken right under the surface to avoid contamination. In each case, three analyses were performed (U₁ to U₃ and HT₁ to HT₃). The results confirm the differences observed previously between untreated and heat-treated beech. Measured values for both types of samples are very similar, showing the repeatability of the method. A second series of experiments was performed on samples taken after splitting of the block

Table 1. Atomic percentages, O/C ratio and C₁, C₂, C₃, C₄ distribution of beech wood exposed to different conditions

Sample ^a	O %	C %	O/C	C ₁ %	C ₂ %	C ₃ %	C ₄ %
U _s	32.5	67.5	0.48	32.7	54.5	9.8	3.1
U _{bs}	35.2	64.8	0.54	23.8	61.1	10.77	4.4
D _s	29.8	70.2	0.42	39.4	49.0	8.7	3.3
D _{bs}	35.3	64.7	0.55	23.0	62.6	10.8	3.6
D _m	35.4	64.6	0.55	22.1	63.6	10.7	3.6
HT _s	24.5	75.5	0.32	57.6	34.1	4.0	4.2
HT _{bs}	30.8	69.2	0.45	38.0	53.4	5.8	2.8
HT _m	28.9	71.1	0.40	43.2	47.4	6.6	2.8

^a U, untreated; D, dried; HT, heat treated; s, surface; bs, below the surface; m, in the middle.

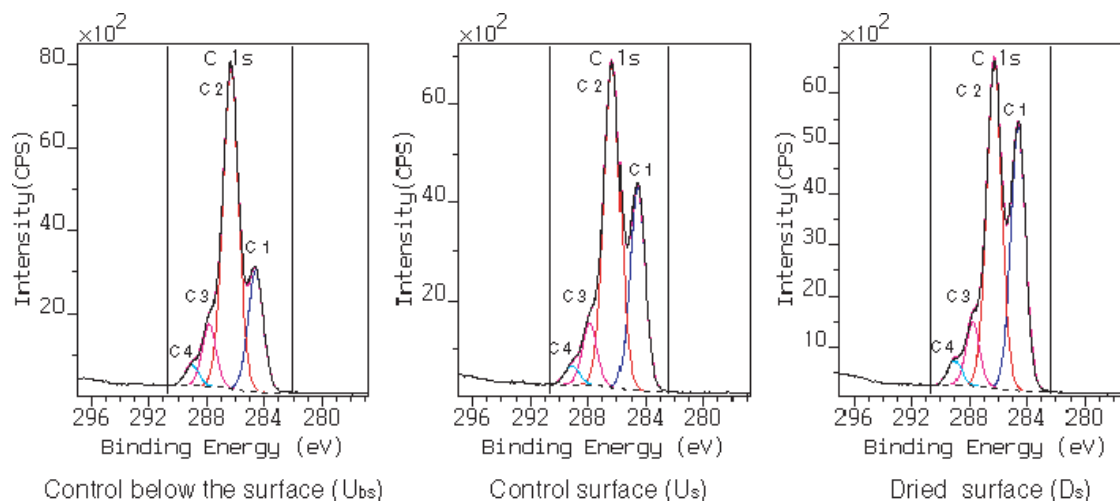


Figure 4. XPS spectra showing the influence of exposure to the ambient atmosphere of the laboratory for 15 days and drying, on surface contaminations.

Table 2. Repeatability of XPS measurements and the effect of heat-treatment

Sample ^a	O %	C %	O/C	C ₁ %	C ₂ %	C ₃ %	C ₄ %	O ₁ %	O ₂ %
U ₁	35.1	64.9	0.54	22.8	62.0	11.7	3.5	4.6	95.4
U ₂	36.2	63.8	0.57	19.7	65.1	9.9	5.2	6.6	93.4
U ₃	36.9	63.1	0.58	20.4	62.9	12.7	3.9	7.6	92.4
U ₄	35.6	64.4	0.55	21.2	64.2	9.6	5.0	7.3	92.7
U ₅	36.5	63.5	0.57	20.4	63.2	12.4	3.9	4.1	95.9
U ₆	35.3	64.7	0.54	21.3	61.3	13.5	3.85	7.7	92.3
U ₇	35.9	64.1	0.56	21.6	61.4	12.8	4.2	6.3	93.7
U ₈	35.1	64.9	0.54	21.9	61.9	12.7	3.5	9.3	90.7
HT ₁	31.0	69.0	0.45	35.4	51.6	10.1	2.9	9.4	90.6
HT ₂	31.1	68.9	0.45	33.0	51.7	10.7	4.6	4.4	95.6
HT ₃	31.0	69.0	0.45	35.0	51.6	10.0	3.3	7.7	92.2
HT ₄	31.1	68.9	0.45	35.5	48.6	11.1	4.7	10.0	90.0
HT ₅	31.2	68.8	0.45	35.3	49.1	10.4	5.2	7.2	92.8
HT ₆	30.5	69.5	0.44	34.7	50.5	11.4	3.1	9.3	90.7
HT ₇	29.9	70.1	0.42	35.2	50.4	10.8	3.6	8.1	91.9
HT ₈	30.5	69.5	0.44	33.8	50.6	11.8	3.8	15.1	84.9

^a U, untreated; HT, heat treated.

at its middle to determine possible heterogeneity in chemical composition due to heat-treatment (HT₄ to HT₈). Measured values are independent of the sample position, indicating the homogeneity of the treatment. Similar measurements performed on untreated beech after splitting of the block at its middle (U₄ to U₈) give results in good agreement with those obtained on the samples taken from under the surface. Contrary to the result obtained on the surface after drying showing an O/C ratio of 0.42 (see D_s in Table 1), these results indicate higher O/C ratios. Moreover, the position of the sample has no effect on its chemical composition. From these data, it is obvious that migration of extractives from within the wood structure to the surface does not change the chemical composition in the bulk showing the importance of VOC deposition on surface modifications. Owing to the homogeneity of the different measurements (U₁ to U₈ and HT₁ to HT₈), it seems reasonable to calculate average values for untreated and heat-treated wood. The O/C ratio decreases from 0.55 under initial conditions to 0.44 after heat-treatment. Conversely, the content of carbon atoms bonded with other carbon or hydrogen (C₁ component) increased from 0.21 to 0.34.

Figure 3 shows typical XPS survey spectra and high-resolution C 1s and O 1s spectra of heat-treated beech. Comparing C 1s spectra presented in Fig. 3, it is clear that the contribution of the different types of carbons differs strongly between untreated and heat-treated wood. C₃ and C₂ contributions decreased slightly, while the C₁ contribution attributed to lignin increased after heat-treatment. The contribution of the different types of oxygen atoms is much more difficult to analyse. According to the literature, the O₁ peak with lower BE corresponds to oxygen atoms bonded to carbon with a double bond, while the O₂ peak appearing at higher BE could correspond to oxygen atoms bonded to carbon with a single bond.^{13,19–21} The slight increase of the O₁ component after heat-treatment is maybe an indication of oxidation reactions. Complementary experiments on

different heat-treatment conditions and on different types of wood will be presented in a forthcoming paper.

CONCLUSIONS

XPS has been successfully used to analyse the chemical composition of wood and the chemical changes occurring during heat-treatment. The reliability and repeatability of the results have been demonstrated by performing analyses on freshly prepared surfaces to avoid artefacts due to contaminations (such as the deposition of VOCs). Our results show the difficulties of analysis and interpretation of wood surface modifications that can be affected by carbonaceous contaminants. The changes in chemical composition observed by the XPS analysis are in good agreement with results reported in the literature obtained with other spectroscopic methods, indicating applicability and the complementarity of this method. Further studies are currently under way on the application of XPS to wood analysis.

REFERENCES

- Johansson LS, Campbell JM, Koljonen K, Stenius P. *Appl. Surf. Sci.* 1999; **144–145**: 92.
- Johansson LS. *Mikrochim. Acta* 2002; **138**: 217.
- Johansson LS, Campbell J, Koljonen K, Kleen M, Buchert J. *Surf. Interface Anal.* 2004; **36**: 706.
- Koljonen K, Österberg M, Johansson LS, Stenius P. *Colloids Surf., A* 2003; **228**: 143.
- Fardim P, Gustafsson J, von Schoultz S, Peltonen J, Holmbom B. *Colloids Surf., A* 2005; **255**: 91.
- Li K, Reeve DW. *J. Wood Chem. Technol.* 2004; **24**(3): 183.
- Johansson LS, Campbell JM. *Surf. Interface Anal.* 2004; **36**: 1018.
- Johansson LS, Campbell JM, Fardim P, Hultén AH, Boisvert JP, Ernstsson M. *Surf. Sci.* 2005; **584**: 126.
- Sinn G, Reiterer A, Stanzl-Tschegg SE. *J. Mater. Sci.* 2001; **36**: 4673.
- Sernek M, Kamke FA, Glasser WG. *Holzforschung* 2004; **58**: 22.
- Sinn G, Gindl M, Reiterer A, Stanzl-Tschegg SE. *Holzforschung* 2004; **58**: 246.
- Nzokou P, Kamdem DP. *Surf. Interface Anal.* 2005; **37**: 689.

13. Ardelean H, Petit S, Laurens P, Marcus P, Arefi-Khonsari F. *Appl. Surf. Sci.* 2005; **243**: 304.
14. Hakkou M, Pétrissans M, Zoulalian A, Gérardin P. *Polym. Degrad. Stab.* 2005; **89**: 1.
15. Weiland JJ, Guyonnet R. *Holz Roh-Werkst.* 2003; **61**: 216.
16. Sivonen H, Maunu SL, Sundholm F, Jämsä S, Viitaniemi P. *Holzforschung* 2002; **56**: 648.
17. Tjeerdsma BF, Boonstra M, Pizzi A, Tekely P, Militz H. *Holz Roh-Werkst.* 1998; **56**: 149.
18. Fengel D, Wegener G. in *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, 1984; 27.
19. Liu FP, Rials TG. *Langmuir* 1998; **14**: 536.
20. Omoike A, Chorover J. *Biomacromolecules* 2004; **5**: 1219.
21. Koubaa A, Riedl B, Koran Z. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; **61**: 545.

Evidence of extractives migration during XPS analysis of softwoods

G. Nguila Inari¹, M. Pétrissans¹, J. Lambert², J.J. Ehrhardt,² M. Sernek³, P. Gérardin^{1*}

¹Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, UMR_A 1093, Nancy Université, Faculté des Sciences et Techniques, BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France.

²Laboratory of Physical Chemistry and Microbiology for the Environnement, UMR 7564 CNRS, Nancy Université, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers lès Nancy, France.

³University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology, Rozna dolina, C. VIII/34, SI-1000 Ljubljana, Slovenia.

* Corresponding author: philippe.Gerardin@lermab.uhp-nancy.fr

Abstract

Chemical composition of Norway spruce and pine, two softwood species, has been investigated by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Contrary to results previously obtained with beech wood, XPS analysis appears to be unsuitable to characterize wood chemical composition. Indeed, chemical compositions calculated from XPS data are completely different from those obtained from microanalyses, which are in good agreement with theoretical composition described in the literature. Higher carbon contents obtained from XPS analyses are explained by migration of lipophilic extractives present in both species to the surface of the sample under the influence of the vacuum necessary for XPS analysis. Non volatile extractives contained in wood have been extracted and deposited on glass plates. The XPS analysis of these samples gave rise to survey and detailed C1s spectra presenting the same signals than those recorded on wood surfaces freshly refreshed to avoid contamination by carbonaceous components. These results strongly evidenced that extractives present in wood are able to migrate through resin canals from the bulk of the sample to the surface when put into ultra high vacuum. XPS presents therefore some limits in the case of the analysis of softwood species containing extractives able to migrate to the surface of the sample during analysis. This behaviour, difficult to control, could lead to erroneous interpretations due to extractives enrichment of the surface under the effect of vacuum.

KEYWORDS: extractives; migration; resin canals; XPS; wood

INTRODUCTION

X-ray photoelectron spectroscopy has been widely used for the (Johansson and *al.* 1999, 2004, 2005), (Johansson, 2002; Koljonen and *al.* 2003; Fardim and *al.* 2005; Li and Reeve, 2004), investigation of the surface chemistry of different lignocellulosic materials like paper or wood (Sinn *et al.* 2004; Nzokou *et al.* 2005). Most of these studies afforded valuable informations on chemical composition of the surface, which is of considerable importance for the understanding of the properties (Johansson and *al.* 2004) or the transformation processes of the products (Johansson and *al.* 1999, 2005). However, XPS is a very sensitive technique susceptible to numerous contamination problems due to exposure to ambient atmosphere or inadequate manipulation procedures during sample preparation. Consequently, characterisation of elemental and chemical composition based on XPS data should be carried out carefully to avoid misleading interpretations. In a previous paper, we have focussed our attention on the methodology to obtain reproducible XPS spectra and therefore safe quantitative interpretation of the results (Nguila and *al.* 2006). Analysis performed on freshly prepared surfaces of beech wood, a hardwood species, indicated chemical composition in good adequacy that obtained from microanalysis or literature data. In the same time, results indicated that surface chemical composition is very sensitive to contaminations due to deposition of volatile organic compounds (VOC) during storage or drying. The aim of this paper is to report on complementary results obtained with different softwood species indicating some limits of XPS analysis of these types of samples.

EXPERIMENTAL

Materials

Pine (*Pinus sylvestris*) and Norway spruce (*Picea abies* Karst) heartwood were used during this study. All samples were air dried under laboratory conditions.

Microanalysis

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

XPS analysis

To reduce contaminations due to handling, samples were prepared just before experiments avoiding all contacts with hands. Samples were prepared with a cutter blade, thoroughly cleaned and degreased, by removal of a small chip of approximately 5 x 2 x 1 mm on the tangential surface to minimise the time necessary to obtain the appropriate vacuum in the XPS analysis chamber. To avoid air contaminations samples were immediately placed in the vacuum chamber of the apparatus. XPS analysis of extractives was performed in a similar manner by placing a drop of product on a glass plate.

The XPS analyses were carried out with a Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical, UK) spectrometer with a hemispherical energy analyser and using a monochromatic AlK α source (1486.6 eV). As the delay-line detector allows a high count rate the power applied to the X-ray anode was reduced to 90 W so that the possible X-ray induced degradation of the sample was minimised. The instrument work function was calibrated to give a binding energy (BE) of 83.96 eV for the Au 4f $_{7/2}$ line for metallic gold and the spectrometer dispersion was adjusted to give a BE of 932.62 eV for Cu 2p $_{3/2}$ line for metallic copper.

The samples were attached to the sample holder and then evacuated overnight prior to analyses. The pressure in the analysis chamber during XPS analysis was in the low 10⁻⁹ mbar range. All spectra were recorded at a 90° take-off angle, the analysed area being currently about 700 μ m. Survey spectra were recorded with 1.0 eV step and 160 eV analyser pass energy and the high resolution regions with 0.05 eV step and 20 eV pass energy (instrumental resolution better than 0.5 eV). In both cases the hybrid lens mode was employed. As the wood samples studied here behave as non conducting materials, the charge neutraliser was used and the binding energies have been corrected using adventitious aliphatic carbon (BE at 284.6 eV) as an internal reference.

Spectra were analysed using the Vision software from Kratos (Vision 2.2.0). A Shirley “baseline” was used for background subtraction whereas Gaussian (60%) - Lorentzian (40%) peaks was used for spectral deconvolution. The peak widths (FWHM) of the fitted components were in the range 1.1 to 1.2 eV for C_{1s} components.

Extraction

Extraction of sawdust was performed using an Accelerated Solvent Extractor (Dionex ASE 200, Voisins Le Bretonneux, France). Two extractions were performed successively on 5 g of sawdust with acetone followed by toluene/ethanol mixture (2/1) in 33 mL cell size at 100°C under a pressure of 100 bar (3 static cycles of 5 min. for each extraction). Extracts were mixed together and the solvent evaporated under reduced pressure and the crude extract weighed.

Extraction of solid wood necessary for XPS experiments was performed on small blocks (2 x 5 x 15 mm in radial, tangential and longitudinal directions respectively) using Soxhlet extractor by two successive extractions with acetone during 12 h. followed by toluene/ethanol mixture (2/1) during 8 h. After extraction, blocks were oven dried at 103°C during 24 h.

GC-MS analysis

GC-MS analysis was performed on a Clarus® 500 GC gas chromatograph (Perkin Elmer Inc., USA) coupled to a Clarus® 500 MS quadrupole mass spectrometer (Perkin Elmer Inc., USA). Gas chromatography was carried out on a 5 % diphenyl / 95 % dimethyl polysiloxane fused-silica capillary column (Elite-5ms, 60 m x 0.25 mm, 0.25 mm film thickness, Perkin Elmer Inc, USA). The gas chromatograph was equipped with an electronically controlled split / splitless injection port. The injection (injection volume of 1 µl) was performed at 250°C in the split mode (split flow of 20 ml/min). Helium was used as carrier gas, with a constant flow of 1.2 ml/min. The oven temperature program was as follows: 30°C constant for 6 min, 30°C to 330°C at a rate of 5°C/min and then constant for 14 min. Ionisation was achieved under the electron impact mode (ionisation energy of 70 eV). The source and transfer line temperatures were 250°C and 330°C, respectively. Detection was carried out in scan mode: m/z 35 to m/z 450. The detector was switched off in the initial 10 min (solvent delay). Compounds were identified by comparison with spectra from the NIST (US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) mass spectral library.

RESULTS AND DISCUSSION

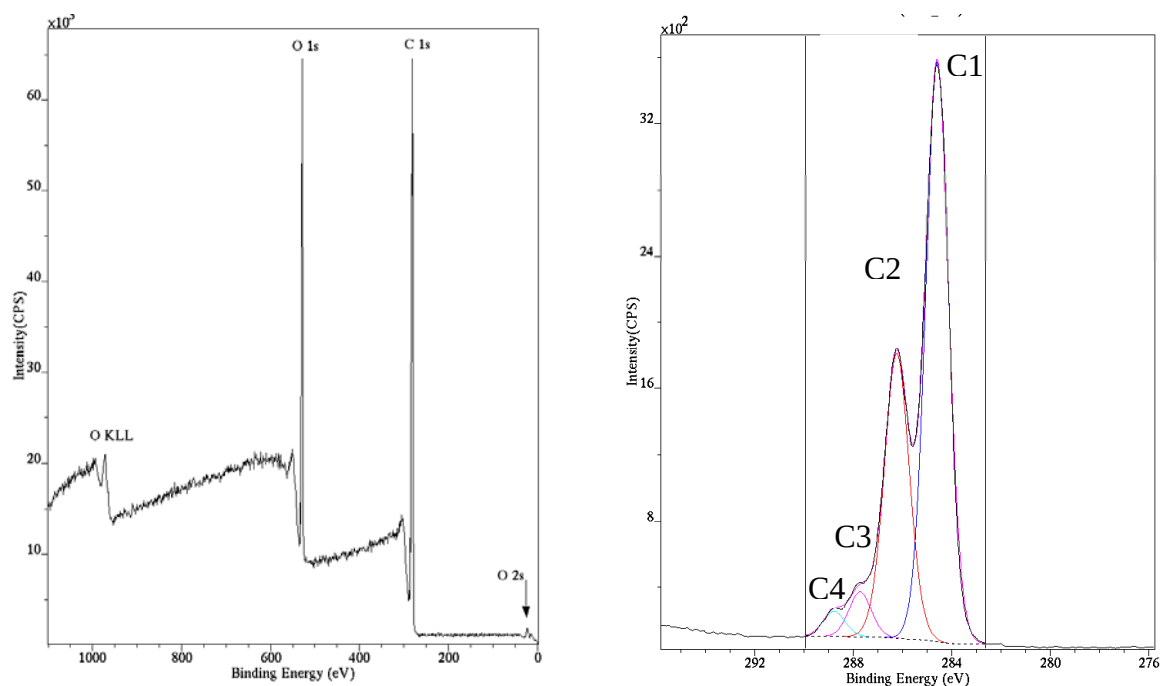
Previous experiments carried out on beech wood have shown that XPS analyses of wood aimed to obtain data on bulk chemical composition are very susceptible to contaminations leading to possible erroneous interpretations (Nguila and *al.*2006). XPS analyses performed on freshly prepared surfaces to avoid artefacts due to contaminations like deposition of VOCs (Sernek and *al.*2004; Nguila and *al.*2006) allow reliable and repeatable analyses. O/C ratios thus obtained are coherent with those calculated from wood microanalysis or estimated from literature data (Fengel and Wegener, 1984). Application of this methodology, to the analysis of Norway spruce wood leads to quite different results. Indeed, XPS survey spectra of freshly prepared Norway spruce samples indicated low contents of oxygen comparatively to the carbon contribution leading to O/C ratios near of 0.25 (table 1) incompatible with chemical composition of wood described in the literature. Indeed, Norway spruce heartwood contains approximately 27.5% of lignin, 23.3% of hemicelluloses and 48.7% of cellulose and 0.4% of

Table 1. Atomic percents, O/C ratio, C₁, C₂, C₃, C₄ distribution and C₁/C₂ ratio of Norway spruce samples

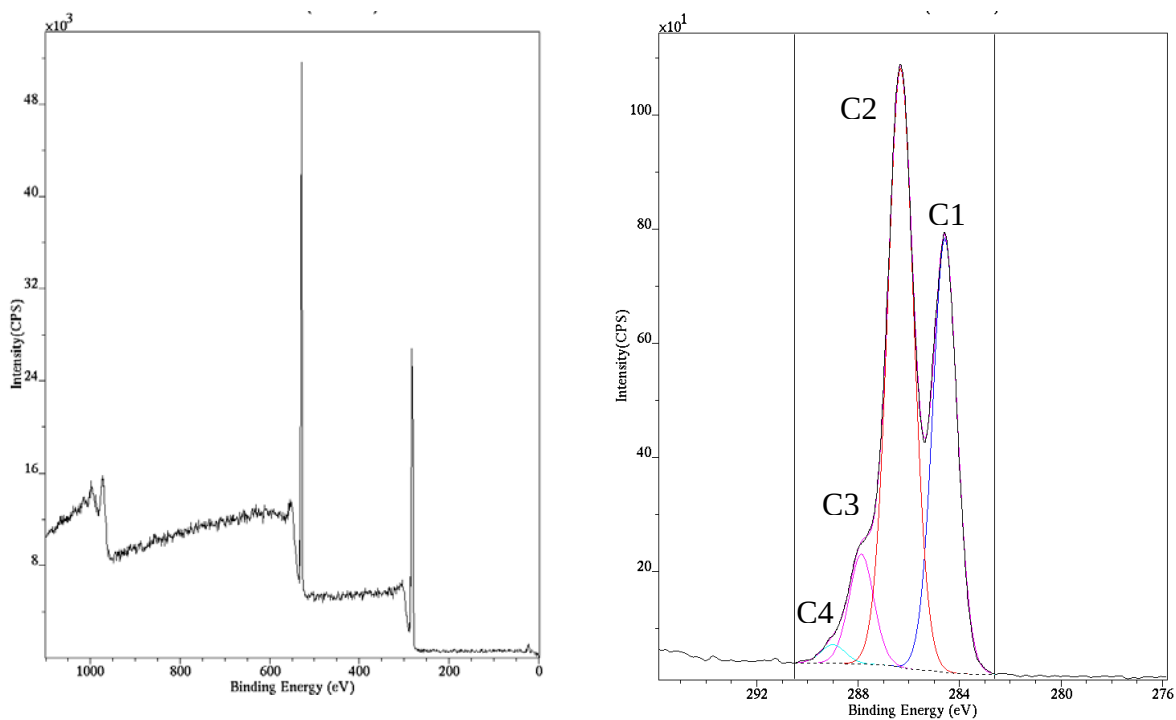
Entry	Sample	O1s	C1s	C1	C2	C3	C4	O/C	C1/C2
a	Norway spruce	20.9	79.1	60.6	32.3	4.6	2.5	0.26	1.88
b	Norway spruce	19.4	80.6	62.7	30.7	3.4	3.2	0.24	2.04
c	Norway spruce	20.7	79.3	61.9	31.4	3.8	2.9	0.26	1.97
d	Norway spruce	21.8	78.2	58.8	33.9	4.9	2.4	0.28	1.73
e	Norway spruce	19.7	80.3	62.5	30.5	4.3	2.7	0.25	2.05
f	Norway spruce	20.2	79.8	59.9	32.4	4.8	2.9	0.25	1.85
g	Norway spruce	19.0	81.0	66.4	27.6	4.0	2.0	0.23	2.41
h	Norway spruce extracted	34.0	66.0	32.4	56.0	9.7	1.9	0.52	0.58
i	Norway spruce extracted	31.3	68.6	36.3	52.9	9.2	1.6	0.46	0.69
j	Norway spruce extracted	25.3	74.7	48.8	44.3	6.7	3.2	0.34	1.10

extractives (Bertaud and Holmbom,2004). Knowing the chemical composition of each of these components, it is possible to calculate *a priori* the theoretical O/C ratio. O/C ratio of cellulose is 0.83, while O/C ratios of hemicelluloses and lignin, more difficult to calculate precisely, have been estimated to 0.83 and 0.33 respectively(Johansson and *al.*2004) . O/C ratio of extractives mainly constituted of lipophilic compounds like triglycerides, fatty acids and sterols is estimated to 0.1. According to these values, theoretical O/C ratio can be estimated to 0.69. This value is corroborated by the value calculated from microanalysis of Norway spruce sawdust indicating carbon content of 49.03%, hydrogen content of 5.98% and oxygen content of 44.99%, leading to the same O/C value of 0.69. Repeatability of the XPS giving always quite similar results (entries a-g) indicated that previously established procedure based on the analysis of a freshly cut specimen to avoid contamination by COVs failed in the case of the analysis of Norway spruce. Typical C_{1s} survey of Norway spruce is presented in Fig 1. Deconvolution of C_{1s} signal into four components according to the number of oxygen atoms bonded to carbon allows to obtain valuable informations on the nature of the different functional groups present in the analysed material.

- the C₁ component corresponds to carbon atoms bonded only with only carbon or hydrogen atoms, it is usually pointed out at a binding energy (BE) of 284.6 eV,
- the C₂ component reveals the carbon atoms bonded with one oxygen atom, it appears at a higher BE compared to C₁ ($\Delta_{EB} = + 1.5$ eV),
- the C₃ component corresponds to carbon atoms bonded to a carbonyl or two non carbonyl oxygen atoms ($\Delta_{EB} = + 2.8$ eV),
- finally, the C₄ component is associated to carbon atoms bonded to a carbonyl and a non carbonyl oxygen atoms ($\Delta_{EB} = + 3.75$ eV).



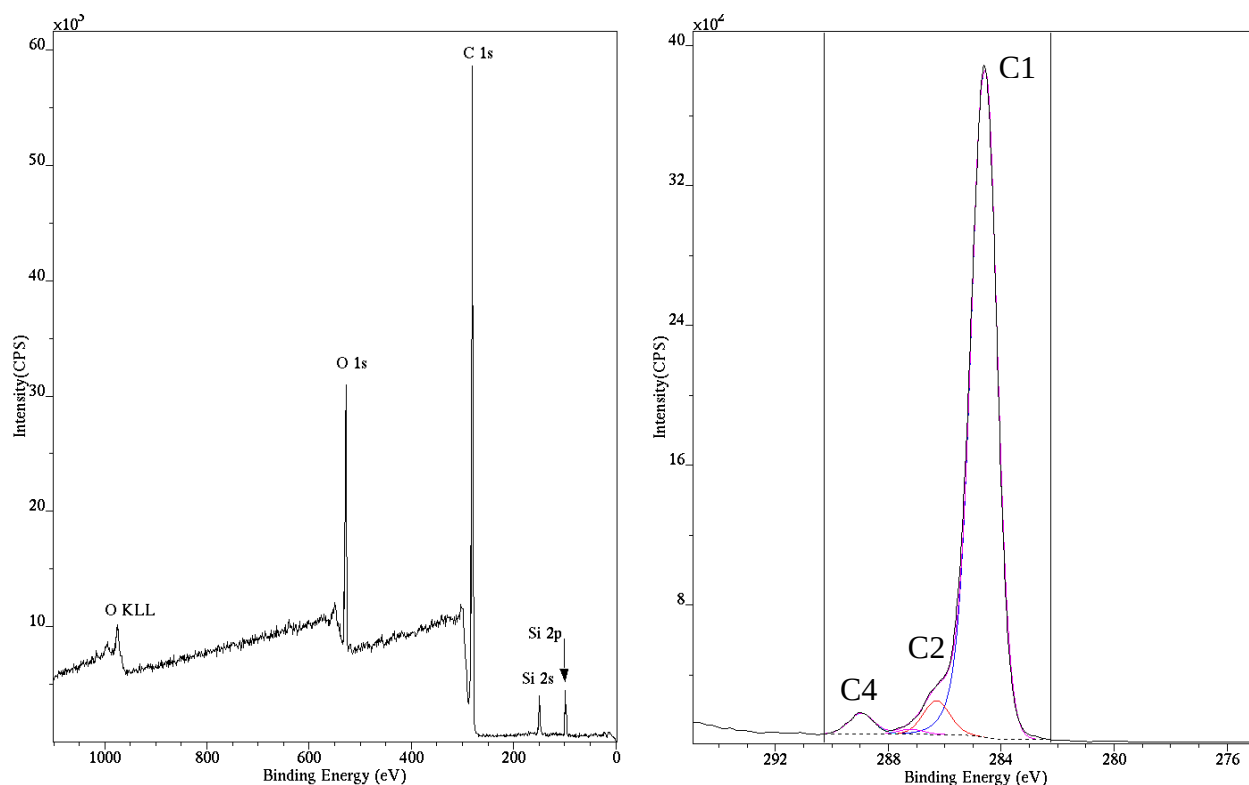
Without extraction



After extraction

Figure 1. XPS survey and C_{1s} spectra of Norway spruce (see text for description of C1 to C4 components)

Here also, the general behaviour of C_{1s} spectra are incompatible with expected results on the basis of literature data. Indeed, according to the structure of wood components carbon atoms



O1s = 13.77 %; C1s = 86.22 %; O/C = 0.16

C1 = 91.87 %, C2 = 4.68 %, C3 = 0.68 %, C4 = 2.78 %

Figure 2. XPS survey and C_{1s} spectra of Norway spruce extractives
(see text for description of C1 to C4 components)

bonded with one oxygen atom (C2 component) should be the more important, while carbon atoms bonded with other carbon or hydrogen (C1 component) and carbon atoms bonded with two oxygen atoms (C3 component) should be less important. Carbon atoms bonded to three oxygen atoms (C4 component) are present in small quantities. Deposition of COVs during sample preparation being excluded due to the experimental procedure used, the only explanation in these observations lies in the fact that non volatile lipophilic extractives migrated from inside of the samples to their surfaces under the influence of the high vacuum realized for the experiment. To confirm this hypothesis, Norway spruce blocks were extracted and analysed. Results are presented in Fig. 1 and table 1 (entries h-j). O/C ratios obtained for extracted samples are significantly higher than those obtained for unextracted ones. The repeatability of the analyses performed on extracted samples is low as demonstrated by the dispersion of the O/C ratios measured (0.43 ± 0.1) resulting probably of the difficulties to totally remove extracts from blocks. However, the overall O/C evolution tendency confirms the importance of extractives on surface chemistry. Quantity of extractives present in Norway spruce is equal to 2.4%. XPS survey and C_{1s} spectra of Norway spruce extractives are reported in Fig. 2. As expected, the O/C ratio is low and in good agreement with the chemical

composition of products present in Norway spruce extracts (Bertaud and Holmbom, 2004). GC-MS analysis indicated the presence of fatty acids like palmitic and linoleic acids and of terpenoids like 4-terpineol and p-cimen-8-ol (Fig 3). Constituted mainly of carbon atoms bonded to other carbon or hydrogen atoms, C1 component of carbon is the most important component of C1s deconvoluted spectrum of extractives. Migration of these latter ones to the surface of the sample explains probably the abnormal increase of C1 component of carbon observed at the surface of unextracted wood samples. Such behaviour has not been observed in the case of beech wood probably due to its intrinsic properties. Indeed, beech is a hardwood species containing small amount of extractives constituted of completely different products. The yield of lipophilic extractives obtained from beech wood has been described to be low comparatively to polar extracts containing mainly sugars, polysaccharides and phenolic compounds (Kubel and Weissmann, 1998). Moreover, anatomical characteristics of softwoods and hardwoods are very different allowing the proposition of other explanations to the results obtained in the case of spruce wood. Contrary to hardwoods, softwoods and especially Norway spruce possess resin canals oriented vertically and horizontally to the trunk. Horizontal resin canals are associated with rays and appear as cross sectional sections on the tangential face prepared for XPS analysis. Surrounding epithelial cells of resin canals and parenchyma cells contain fats, fatty acids, steryl esters and waxes. The role of these resins is to protect tree from exterior injuries through migration of these latter one to the surface to seal any wounds on the tree (Back, 2002). Similar migration could occur under vacuum explaining surface enrichment with lipophilic extractives. To have a deeper insight in these phenomena, additional experiments have been performed on pine. Results are presented in Table 2 and Fig. 4. Reproducibility of XPS analysis performed on unextracted pine wood is low. According to the experiment (entries a or b), O/C ratio can be or not in agreement with expected value on the basis of pine chemical composition. Survey and C1s spectra obtained for one of the samples (entry a) are very similar to those obtained for unextracted Norway spruce showing a significant enrichment of the surface by lipophilic compounds with a C1 value of 67.35 and C1/C2 ratio of 2.62. In the same time, a second sample (entry b) indicated higher O/C ratio and lower contribution of C1 component. Extraction of the samples before analysis leads as previously observed with Norway spruce to values in better adequacy with expected values. Microanalysis of pine wood indicated 49.97% of carbon, 43.85% of oxygen and 6.18% of hydrogen corresponding to an O/C ratio equal to 0.66. In all cases (pine and Norway spruce), measured O/C values after extractives removal are significantly lower than the estimated values determined from elemental analysis. This difference may be attributed to

the presence of residual water contained in the material before microanalyses. Even if results obtained with pine are less obvious than those obtained with Norway spruce, they show the same tendencies concerning enrichment of the surface with apolar components. Migration of lipophilic extractives to the surface of softwoods sample seems therefore crippling to obtain safe quantitative interpretation of XPS spectra.

Table 2. Atomic percents, O/C ratio, C₁, C₂, C₃, C₄ distribution and C₁/C₂ ratio of pine samples

Entry	Sample	O1s	C1s	C1	C2	C3	C4	O/C	C1/C2
a	Pine	18.5	81.5	67.3	25.7	2.9	4.1	0.23	2.62
b	Pine	34.3	65.7	32.1	56.2	9.6	2.1	0.52	0.57
c	Pine extracted	35.7	64.3	21.4	65.4	11.6	1.6	0.56	0.33
d	Pine extracted	34.8	65.2	23.7	62.9	11.8	1.6	0.53	0.38

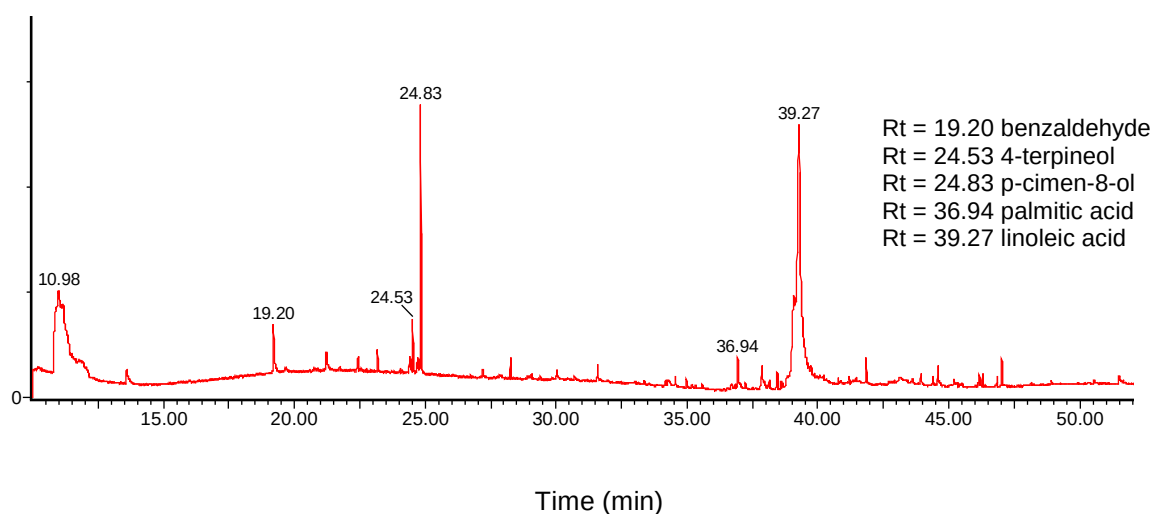
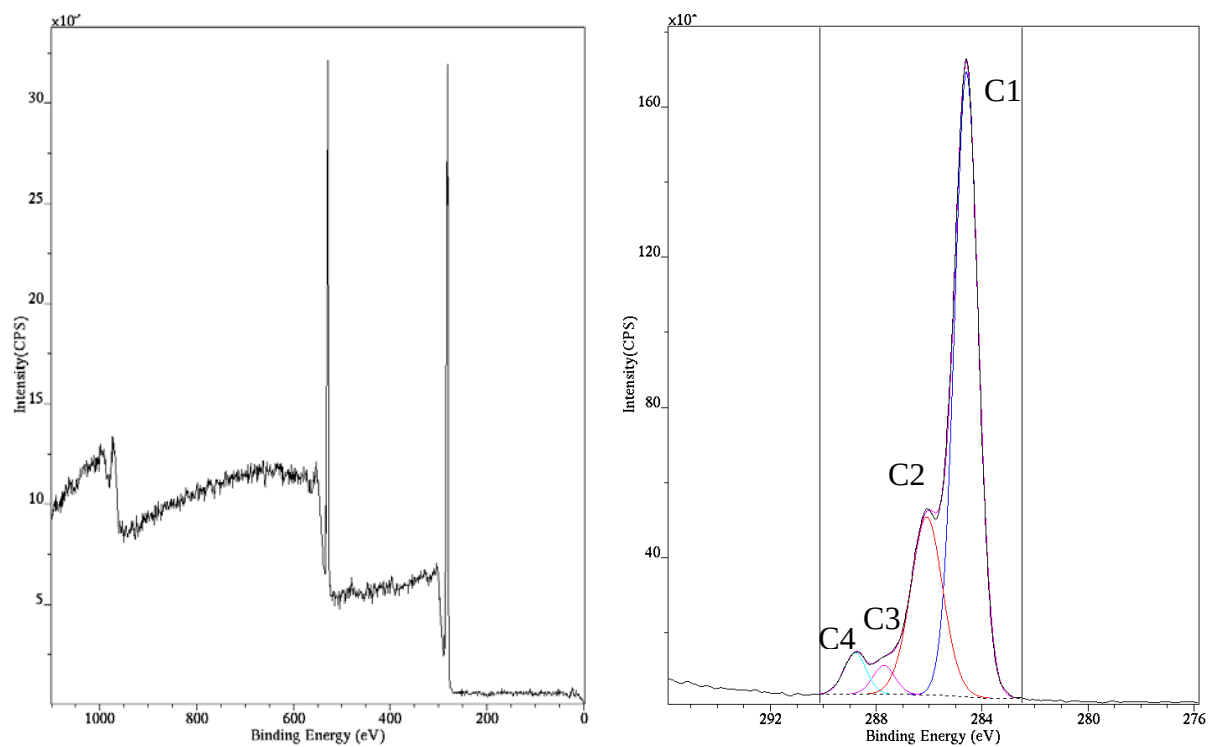
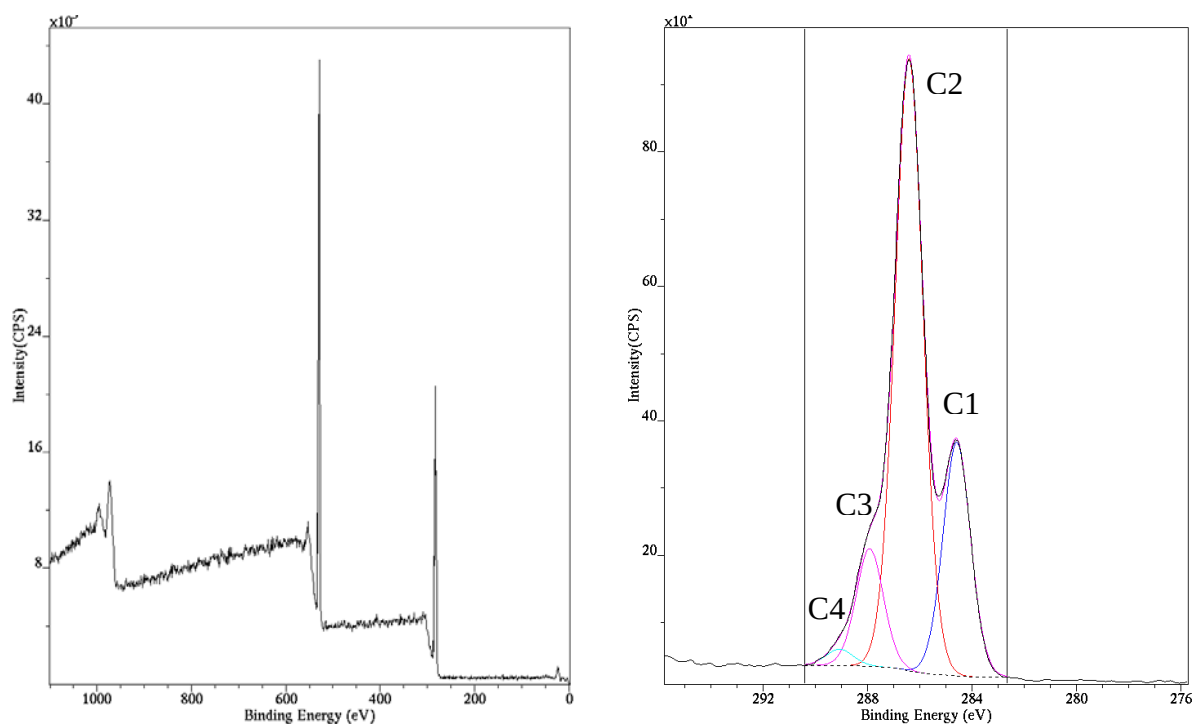


Figure 3. GC-MS chromatogram of Norway spruce extractives



Without extraction



After extraction

Figure 4. XPS survey and C_{1s} spectra of pine
(see text for description of C1 to C4 components)

CONCLUSIONS

The different results obtained in this study clearly demonstrated that surface of softwood species like Norway spruce or pine are strongly affected by migration of lipophilic extractives under the influence of vacuum necessary for XPS experiment. Increase of C1 component of C1s spectra is consistent with chemical structure of extractives generally present in softwoods. Extraction of wood before XPS analysis leads to higher O/C ratio confirming the effect of extractives on surface's carbon enrichment. These values are in better agreement with O/C ratio estimated from chemical composition reported in the literature or from microanalysis. This behaviour not observed in our previous study in the case of a hardwood species like beech seems due to the resin canals present in both softwoods species allowing migration of resin to the surface of the samples. All these results show that XPS analysis present some limits for the evaluation of surface chemistry of softwood species due to their intrinsic characteristic.

3.3. Mise en évidence de produits de carbonisation lors du traitement thermique par pyrolyse douce

Les résultats obtenus par spectroscopie XPS mettent clairement en évidence que l'évolution du rapport O/C au cours du traitement thermique est incompatible avec la seule dégradation des hémicelluloses en produits volatils tels que cela est souvent évoqué lors de la dégradation du bois par pyrolyse douce. La forte diminution observée semble indiquer la formation de produits de déshydratation à l'intérieur du bois. De façon à mieux cerner ces produits, nous avons entrepris de séparer les principaux constituants pariétaux du bois et d'effectuer le traitement thermique sur chacun de ces derniers. Les échantillons ainsi obtenus ont été analysés par RMN du solide en ^{13}C . Parallèlement à cette analyse RMN, une analyse des taux de lignine de Klason, des taux d'holocellulose et de la nature des sucres simples constitutifs de cette dernière a été entreprise. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'un article publié dans Polymer Degradation and Stability.

Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis

Gildas Nguila Inari, Steeve Mounguengui, Stéphane Dumarçay,
Mathieu Pétrissans, Philippe Gérardin*

*Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, UMR_A 1093, Nancy Universités, Faculté des Sciences et Techniques,
BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France*

Received 30 January 2007; accepted 5 March 2007
Available online 16 March 2007

Abstract

The behaviour of wood polymers during heat treatment carried out under inert atmosphere at 240 °C has been reinvestigated to understand the important decrease of the O/C ratio observed in a previous study using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Heat treatment was performed not only on beech sawdust but also on its lignin and holocellulose fractions obtained after acidic hydrolysis of polysaccharides or delignification with sodium chlorite. CP/MAS ^{13}C NMR spectra indicate as previously reported an important degradation of hemicelluloses after thermal treatment. However, assignments of the signals appearing in the range of 125–135 ppm and 35 ppm attributed up to now to thermal crosslinking of lignin and formation of methylene bridges should be reconsidered. Indeed, heat treatment of the holocellulose fraction indicates quite similar signals showing that these latter are not due to lignin modification. According to the literature, these new signals have been attributed to the beginning of char formation. Determination of Klason lignin and HPLC analysis of the sugars contained in the hydrolysate support the hypothesis of formation of carbonaceous materials within the wood structure during heat treatment by mild pyrolysis.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Char; ^{13}C NMR; Heat treatment; Holocellulose; Lignin; Wood

1. Introduction

Increased environmental pressures over the last few years in many European countries resulted in an important development of thermally modified wood, as a non-biocidal alternative to classical preservation techniques [1,2]. Heat treated wood possesses new properties like improved decay resistance and higher dimensional stability while its strength is considerably reduced [3–10]. Heat treated wood also exhibits lower affinity to water and a strongly modified wettability [11,12]. Chemical modifications occurring during heat treatment are believed to be in great part responsible for the new properties of the material and have been widely investigated using

different spectroscopic methods. Among these, CP/MAS ^{13}C NMR has been intensively used to characterize wood polymer modifications before and after heat treatments [3,5,9,13]. The main conclusions of these studies reveal an important degradation of less ordered carbohydrates (i.e. hemicelluloses and amorphous cellulose) resulting in an increase of cellulose crystallinity in heat treated wood, while lignin presents smaller modifications. Acid degradation catalysed by formation of acetic acid during hemicellulose degradation results in the formation of furfural, aldehydes and other volatile by-products as well as some lignin modifications due to β -O-4 ether linkage cleavage and aromatic nuclei demethoxylation followed by auto-condensation reactions with formation of methylene bridges. XPS analysis of heat treated wood performed recently in our laboratory indicates an important decrease of the O/C ratio after heat treatment [14] which cannot be explained by the sole evolution of wood polymers previously described in

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)3 83 68 48 40; fax: +33 (0)3 83 68 48 51.
E-mail address: philippe.gerardin@lermab.uhp-nancy.fr (P. Gérardin).

the literature (i.e. degradation of hemicelluloses to volatile by-products and thermal crosslinking of lignin). This study shows that O/C ratios measured for beech wood are in reasonable agreement with the O/C ratio calculated from the well-established chemical composition reported in the literature. Even if the analyzed area of the sample is relatively small (0.25 mm², up to 10 nm depth), analysis of different spots taken on a same sample and on different samples of a same plank indicates quite similar results demonstrating reliability and reproducibility of the XPS method. The aim of the present paper is to reinvestigate not only chemical modifications occurring during heat treatment using wood, but also its lignin and holocellulose fractions obtained after acidic hydrolysis of polysaccharides or delignification with sodium chlorite.

2. Materials and methods

Beech (*Fagus sylvatica* L.) heartwood was ground and passed through different sieves to obtain a granulometry between 0.2 and 0.5 mm. The sawdust thus obtained was washed in a Soxhlet extractor with a toluene/ethanol (2:1, v/v) mixture (6 h) and with ethanol (6 h) and then dried at 103 °C for 48 h.

2.1. Separation of lignin and holocellulose

2.1.1. Delignification

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

2.1.2. Hydrolysis of holocellulose

Sawdust of 500 mg was mixed with 72% H₂SO₄ (10 ml) for 4 h at room temperature. The mixture was then diluted with 240 ml of distilled water, heated under reflux for 4 h and filtered. The residue was washed with hot water and dried at 103 °C to a constant mass.

2.2. Heat treatment

Heat treatment was performed on sawdust or on its lignin or holocellulose fractions previously dried at 103 °C for 48 h. The sample was placed in a reactor under nitrogen and heated at 240 °C in an oven for different times. The oven temperature was increased by 20 °C min⁻¹ from ambient to final temperature. Weight loss of the sample due to chemical degradation during heat treatment was calculated according to the formula:

$$WL(\%) = 100(m_0 - m_1)/m_0$$

where m_0 is the initial oven dried mass of the sample before heat treatment and m_1 the oven dried mass of the same sample after heat treatment. The different treatments are summarized in Fig. 1.

2.3. CP/MAS ¹³C NMR analysis

Solid state CP/MAS (cross-polarisation/magic angle spinning) ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker MSL 300 spectrometer at a frequency of 75.47 MHz. Acquisition time was 0.026 s with number of transients of about 1200. All the spectra were run with a relaxation delay of 5 s, CP time of 1 ms and spectral width of 20,000 Hz. Spinning rates were 5 KHz. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm).

2.4. Hydrolytic method for analysis of carbohydrates

Dried, extractive-free sawdust of 350 mg was mixed with 4 ml of 72% sulphuric acid and stirred at room temperature for 1 h. After this period, 60 ml of distilled water was added and the mixture heated under reflux for different time (1, 2, 3, 4 or 5 h). The insoluble residue was removed from the hydrolysate by filtration on a Büchner funnel, washed with 100 ml of distilled water, dried at 103 °C and weighed. The filtrate was quantitatively transformed into a 250 ml volumetric flask and the volume was completed to 250 ml with distilled water.

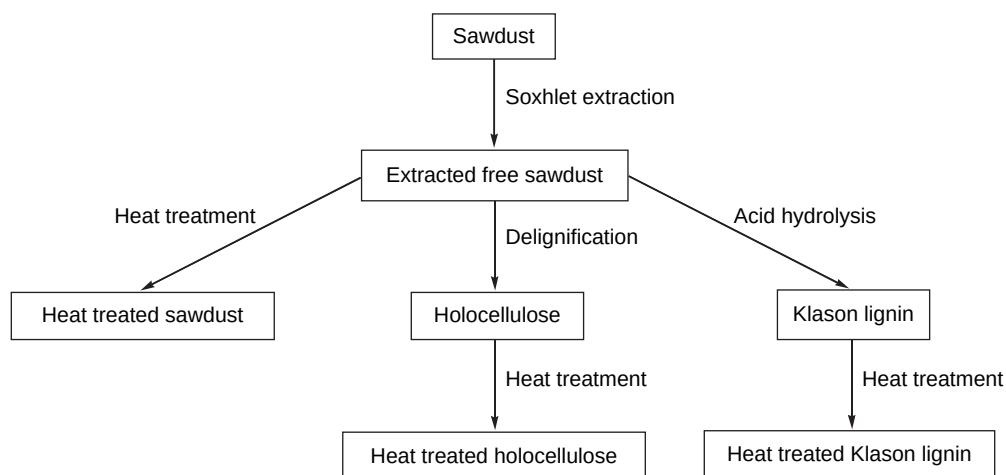


Fig. 1. Description of the different treatments performed on sawdust.

Previous solution (20 ml) was placed in a 50 ml Erlenmeyer flask and neutralized to pH = 5 with a saturated Ba(OH)₂ solution. The mixture was centrifuged, and the clear supernatant transferred into a 50 ml round bottomed flask, and evaporated to dryness under vacuum using a rotary evaporator. The residue was re-dissolved in 2 ml of water, filtered through a Millipore Millex-HA 0.45 µm filter and analyzed by HPLC. Each hydrolysis was triplicated.

2.5. HPLC analysis

The analyses were performed on a Waters liquid chromatograph (Waters SAS, Saint Quentin-en Yvelines, France) equipped with a system controller 600E, a manual injector system with a 20 µl loop and a Waters 2420 Evaporative Light Scattering (ELS) detector (gain = 1, evaporator tube temperature = 60 °C and nebulizer gas pressure = 50 psi). The data were recorded with the Empower software. The analytical measurements were obtained on a Supelco (Sigma–Aldrich Chimie sarl, Saint Quentin Fallavier, France) Discovery LC-NH₂ column (250 mm × 4.6 mm i.d) at 30 °C with an acetonitrile (78%)/water (20%)/methanol (2%) mixture as mobile phase and a flow rate of 1.5 ml min⁻¹. Each sugar hydrolysate was analyzed 3 times and the values averaged. Glucose content (%) was determined on the basis of glucose and cellobiose contents.

3. Results and discussion

CP/MAS ¹³C NMR spectra of untreated and thermally modified beech sawdusts are presented in Fig. 2. Untreated sawdust shows classical signals ascribable to main wood polymer components. Cellulose appears in the region between 60 and 105 ppm. The signals comprised between 72–75 ppm are assigned to C-2, 3, 5 carbons, while the signal at 105 ppm is ascribable to C-1 hemiacetallic carbon. C-4 and

C-6 signals are duplicated due to the presence of amorphous and crystalline cellulose. The signals at 89 and 84 ppm are assigned to the C-4 of crystalline and amorphous cellulose, respectively. Similar observations are made with signals at 65 and 62 ppm characteristic of the C-6 carbon of ordered and disordered cellulose. Signals of hemicelluloses are less obvious due to their overlapping with those of cellulose. The shoulder at 102 ppm on the C-1 signal of cellulose is assigned to hemiacetal carbon of hemicelluloses, while acetyl groups are detected at 20 and 173 ppm. Methoxyl groups of syringyl and guaiacyl units of lignin appear at 56 ppm, while aromatic carbons appear between 120 and 160 ppm. Aliphatic carbons of phenylpropane units of lignin are partially masked by polysaccharide signals. Evolution of NMR spectra of heat treated sawdust is in good agreement with observation reported on blocks [3,5,9,13]. Deterioration of hemicelluloses is particularly obvious. The shoulder at 102 ppm on the C-1 signal of cellulose at 105 ppm strongly decreases after heat treatment, indicating degradation. The signals of the methyl at 20 ppm and carbonyl at 173 ppm of the acetyl groups also decrease after heat treatment. Changes in the lignin signals are less significant indicating its higher stability. The appearance of signals between 125 and 135 ppm could be ascribable to thermal cross-linking of lignin as reported previously by us and by others in the literature [3,5,9,13]. At the same time, the appearance of a new signal at 35 ppm has been assigned to the formation of methylene bridges. The behaviour of holocellulose fraction after heat treatment is reported in Fig. 3. NMR spectra of untreated holocellulose fraction indicate characteristic signals of wood polysaccharide components. Similar to observations made for thermally modified sawdust, heat treatment of holocellulose fraction results in an important degradation of hemicelluloses characterized by the decrease of the signal at 102 ppm characteristic of C-1 carbon of hemicelluloses and of signals at 20 and 173 ppm characteristic of acetyl groups. More surprisingly, signals previously attributed to

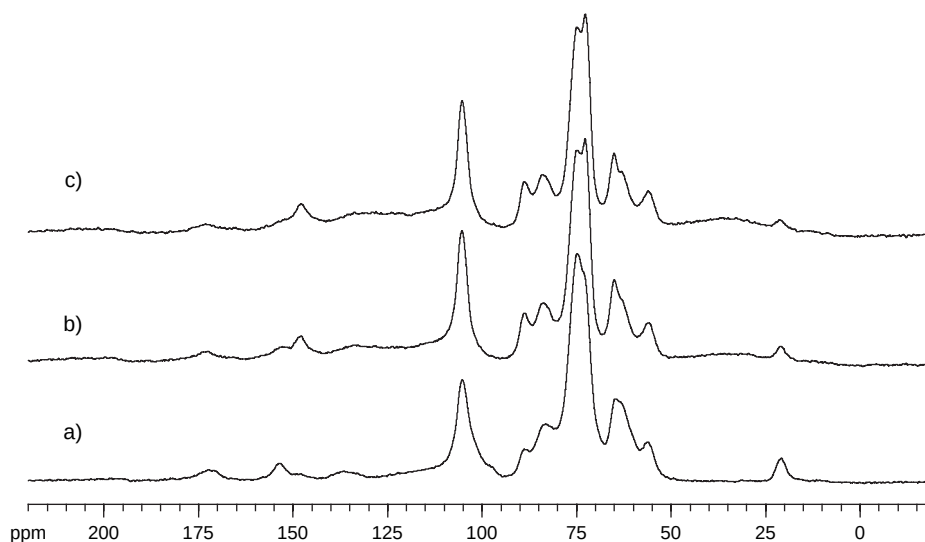


Fig. 2. CP/MAS ¹³C NMR spectra of thermally modified or not beech sawdust: (a) unmodified sawdust; (b) heat treated at 240 °C during 5 h 30 min, WL = 17.7%; (c) heat treated at 240 °C during 21 h, WL = 23.6%.

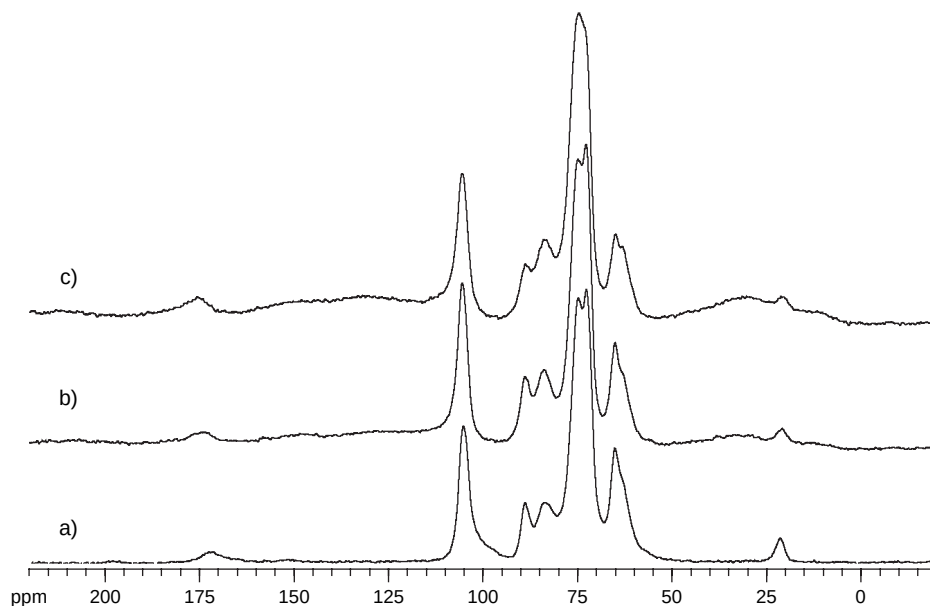


Fig. 3. CP/MAS ^{13}C NMR spectra of thermally modified or not beech holocellulose fraction: (a) unmodified holocellulose fraction; (b) heat treated at $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 5 h 30 min, WL = 37%; (c) heat treated at $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 21 h, WL = 41%.

lignin thermal crosslinking are still obvious on holocellulose fraction. These results clearly show that new signals appearing between 125 and 135 ppm and 35 ppm on NMR spectra of heat treated wood are not due to lignin modification, but due to degradation of holocellulose. Assignment of these new signals could probably be attributed to the beginning of formation of carbonaceous material within the wood polymers. Indeed, ^{13}C NMR studies reported during cellulose thermal treatment performed in the range of temperature from 300 to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ indicate quite similar observations for samples treated at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15]. Thermal degradation of cellulose leads initially to the appearance of new signals ascribable to aliphatic carbons (10–50 ppm), aromatic or alkene carbons (110–160 ppm) and carbonyl groups (205 ppm). At this temperature, cellulose is reported to undergo depolymerization by transglycosylation to form, after dehydration reactions, anhydromonosaccharides like 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (levoglucosan) and 1,6-anhydro- β -D-glucofuranose. These products are involved in subsequent reactions leading to char formation [16]. These types of structural changes have also been reported by others [17]. Fig. 4 reports the evolution of lignin fraction. The untreated sample presents characteristic Klason lignin signals indicating the efficiency of the polysaccharide hydrolysis procedure. The main difference after heat treatment concerns the disappearance of the broad signal at 75 ppm attributed to residual saccharide units linked through ether linkages. At the same time, a small decrease of the signal at 58 ppm corresponding to ether carbon was also noted. Methoxyl groups of lignin (56 ppm) are still obvious after heat treatment, while no noticeable modifications are observed in the aliphatic carbons (10–50 ppm) and aromatic or alkene carbon (110–160 ppm) regions. Even if it is well known that chemical composition of Klason lignin obtained after acidic hydrolysis of polysaccharides is different from that of lignin initially

present in wood, it is obvious from this study that new signals observed in heat treated wood and attributed up to now to thermal crosslinking of lignin are rather due to polysaccharide degradation leading to char formation.

These observations corroborate XPS analysis reported in the introduction [14]. Indeed, XPS analysis indicated an important decrease of the O/C ratio unexplainable solely by hemicellulose degradation to volatile by-products. Formation of carbonaceous material is therefore necessary to explain chemical composition evolution of heat treated wood. Similar results have also been reported in a study dealing with the contribution of incomplete combustion of vegetation on the carbon content of soil. ^{13}C NMR study of thermally altered red pine wood in a range of temperatures comprised between 70 and $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ indicates quite similar observation for samples treated at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

To confirm these results, wood chemical composition was investigated using classical Klason lignin determination and HPLC analysis of the sugars present in the hydrolysate. Table 1 reports the results obtained using different experimental conditions for hydrolysis. According to the literature, beech wood contains approximately 24% lignin, 49% cellulose, 25% hemicelluloses and 1% extractives [19]. If degradations occurring during heat treatment are mainly associated with hemicelluloses degradation to volatile by-products, it should be possible to calculate *a priori* the theoretical composition of beech wood after treatment. In the case of weight losses between 20 and 25%, composition of thermally modified beech wood should be approximately one-third of lignin and two-third of cellulose. In all cases, Klason lignin determination leads to values definitely higher than expected ones indicating the formation of chars in the wood. Analysis of the sugars in the hydrolysate confirms the higher susceptibility of hemicelluloses to thermal degradation as demonstrated by the lower xylose content detected after

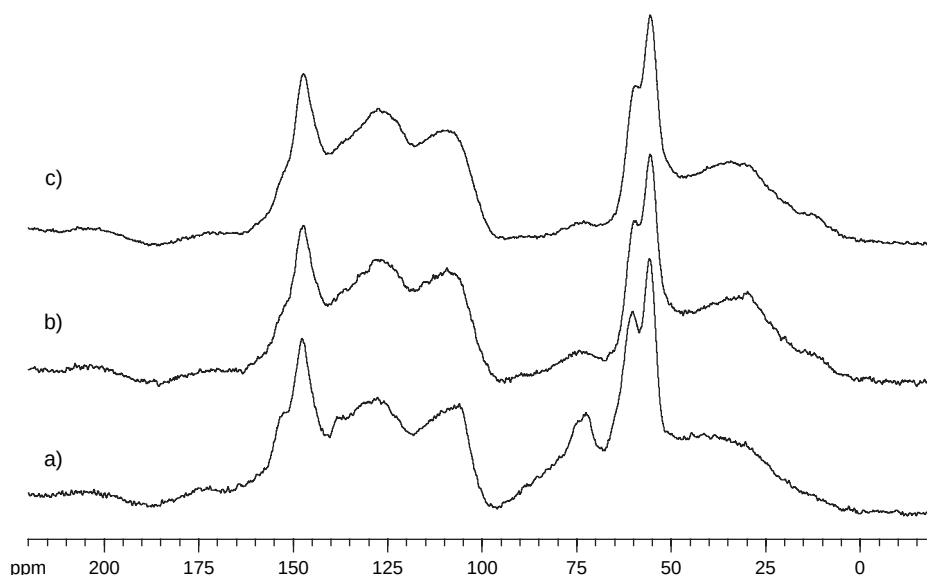


Fig. 4. CP/MAS ^{13}C NMR spectra of thermally modified or not beech lignin fraction: (a) unmodified lignin fraction; (b) heat treated at 240 °C during 5 h, WL = 16.9%; (c) heat treated at 240 °C during 21 h, WL = 17.7%.

treatment. Hydrolysis conditions are strongly influenced by the time and are optimal after 4 h. In these conditions, glucose percentage measured for untreated beech is relatively close from theoretical value (compare 44% to 49%), while that measured after thermal treatment is lower than expected value (compare 35.5% to approximately 66% in the case of degradation of hemicelluloses to volatile by-products). According to these results, it appears that a part of cellulose is degraded during thermal treatment explaining the lower glucose percentage measured after treatment.

4. Conclusions

This study clearly shows the formation of carbonaceous materials within the wood structure. CP/MAS ^{13}C NMR spectra of heat treated holocellulose fraction indicate that new signals appearing in the range of 125–135 ppm and 35 ppm are

due to a beginning of char formation rather than to thermal crosslinking of lignin and formation of methylene bridges as previously reported in the literature. Determination of Klason lignin content and analysis of sugars present in the hydrolysate support NMR analysis indicating that evolution of wood chemical composition during heat treatment cannot be explained solely as degradation of hemicelluloses to volatile by-products. On the basis of these results and of previously reported XPS analysis, it is postulated that char formation begins in the range of temperatures between 200 and 240 °C used for wood thermal treatment. Even if char formation during wood pyrolysis at higher temperatures from 300 to 450 °C is well documented, their formation during heat treatment by mild pyrolysis has not been yet clearly demonstrated. Modifications of NMR signals due to char formation have been interpreted up to now in terms of lignin modification which should be reconsidered according to our results. Such carbonaceous materials could be at the origin of some of the new properties of the material.

Table 1
Klason lignin, glucose and xylose contents of untreated and heat treated wood (240 °C, 8 h)

Sample	Hydrolysis condition ^b	Klason lignin (%)	Glucose (%)	Xylose (%)
Untreated	r.t., 1 h/reflux, 1 h	22.9 ± 0.5	17.5 ± 0.3	9.7 ± 0.3
Untreated	r.t., 1 h/reflux, 2 h	23.0 ± 0.4	24.7 ± 0.1	13.4 ± 0.1
Untreated	r.t., 1 h/reflux, 3 h	22.5 ± 0.5	31.5 ± 0.6	14.9 ± 1.1
Untreated	r.t., 1 h/reflux, 4 h	22.7 ± 0.4	44.0 ± 0.4	14.2 ± 0.3
HT ^a	r.t., 1 h/reflux, 1 h	38.0 ± 0.9	14.9 ± 1.1	6.0 ± 0.7
HT ^a	r.t., 1 h/reflux, 2 h	38.7 ± 2.2	16.7 ± 0.5	5.7 ± 0.3
HT ^a	r.t., 1 h/reflux, 3 h	38.9 ± 0.8	34.7 ± 1.0	5.8 ± 0.0
HT ^a	r.t., 1 h/reflux, 4 h	38.0 ± 2.0	35.5 ± 0.6	5.5 ± 0.1
HT ^a	r.t., 1 h/reflux, 5 h	36.2 ± 0.7	28.6 ± 1.3	4.1 ± 0.1
Cellulose	r.t., 1 h/reflux, 2 h	—	55.5 ± 0.4	—
Cellulose	r.t., 1 h/reflux, 3 h	—	74.8 ± 0.5	—
Cellulose	r.t., 1 h/reflux, 4 h	—	82 ± 1.1	—
Cellulose	r.t., 1 h/reflux, 5 h	—	55.5 ± 0.6	—

^a HT = heat treated, WL = 21%.

^b r.t. = room temperature.

References

- [1] Patzelt M, Stingl R, Teischinger A. Termische Modifikation von Holz und deren Einflub auf ausgewählte Holzeigenschaften. Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte. Lignovisionen Band 3; 2002. p. 101–49. ISSN 1681-2808.
- [2] Militz H. Thermal treatment of wood: European processes and their background. The International Research Group on Wood Preservation; 2002. IRG/WP 02–40241.
- [3] Tjeerdsmä BF, Boonstra M, Pizzi A, Tekely P, Militz H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. Holz Roh Werkst 1998;56:149–53.
- [4] Santos JA. Mechanical behaviour of eucalyptus wood modified by heat. Wood Sci Technol 2000;34:39–43.
- [5] Sivonen H, Maunu SL, Sundholm F, Jämsä S, Viitaniemi P. Magnetic resonance studies of thermally modified wood. Holzforschung 2002;56: 648–54.
- [6] Kamdem DP, Pizzi A, Jermannaud A. Durability of heat-treated wood. Holz Roh Werkst 2002;60:1–6.

- [7] Weiland JJ, Guyonnet R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz Roh Werkst* 2003;61:216–20.
- [8] Gosselink RJA, Krosse AM, van der Putten JC, van der Kolk JC, de Klerk-Engels B, van Dam JEG. Wood preservation by low-temperature carbonisation. *Ind Crops Prod* 2004;19:3–12.
- [9] Hakkou M, Pétrissans M, Zoulalian A, Gérardin P. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polym Degrad Stab* 2005;89:1–5.
- [10] Yildiz S, Gezer ED, Yildiz UC. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. *Build Environ* 2006;41:1762–6.
- [11] Pétrissans M, Gérardin P, Elbakali D, Serraj M. Wettability of heat-treated wood. *Holzforschung* 2003;57:301–7.
- [12] Metsä-Kortelainen S, Antikainen T, Vittaniemi P. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170 °C, 190 °C, 210 °C and 230 °C. *Holz Roh Werkst* 2006; 64:192–7.
- [13] Wikberg H, Maunu SL. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by CP/MAS ¹³C NMR. *Carbohydr Polym* 2004;58:461–6.
- [14] Nguila Inari G, Pétrissans M, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gérardin P. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment. *Surf Interface Anal* 2006;38:1336–42.
- [15] Zawadzki J, Wisniewski M. ¹³C NMR study of cellulose thermal treatment. *J Anal Appl Pyrolysis* 2002;62:111–21.
- [16] Rowell RM, Le Van-Green SL. Thermal properties, Handbook of wood chemistry and wood composites. Taylor & Francis; 2005. p. 121–138.
- [17] Plaisantin H, Pailler R, Guette A, Birot M, Pillot JP, Daude G, et al. Ex-cellulose carbon fibres with improved mechanical properties. *J Mater Sci* 2006;41:1959–64.
- [18] Baldock JA, Smernik RJ. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (red pine) wood. *Org Geochem* 2002;33:1093–109.
- [19] Fengel D, Wegener G. Wood chemistry, ultrastructure, reactions; 1984. p. 27–65.

3.4. Utilisation de la composition centésimale comme marqueur de l'intensité du traitement et corrélation avec différentes propriétés du matériau

Au vu des résultats précédents, il ressort très clairement que le traitement thermique du bois par pyrolyse douce est à l'origine d'une importante dégradation des polysaccharides amorphes conduisant à la formation de sous-produits volatils, mais aussi à la formation de produits de carbonisation à l'intérieur de la matrice bois. Ces derniers peuvent résulter soit de la déshydratation directe des macromolécules présentes dans le bois, soit du craquage de ces dernières conduisant à des produits de déshydratation présentant une faible tension de vapeur tels que le furfural ou la levoglucosenone pouvant soit s'évaporer soit re-polymériser *in situ* pour conduire à des produits de carbonisation.

La mise en évidence de ces produits de déshydratation est basée sur les analyses XPS, le fractionnement des biopolymères pariétaux et la détermination des taux de sucres simples, ainsi que sur des analyses RMN. La diminution du rapport O/C observée par XPS reste toutefois difficile à déterminer du fait des problèmes de migration des extractibles ainsi que de la sensibilité de l'appareillage. Une autre méthode permettant de suivre l'évolution du rapport O/C consiste à faire appel à la microanalyse permettant de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon..

Dans cette dernière partie, nous avons tenté de corréler l'évolution du rapport O/C caractéristique des réactions de dégradations intervenant lors du traitement thermique avec les pertes de masse occasionnées au bois. La composition centésimale du bois a ensuite été mise en parallèle avec certaines propriétés du matériau telles que sa réactivité chimique et sa durabilité vis à vis de différents agents de pourriture. Les résultats obtenus concernant les corrélations entre perte de masse et le rapport O/C ou la réactivité du bois avec l'anhydride acétique sont présentés sous forme d'un article soumis pour publication. Les résultats concernant les corrélations avec les essais biologiques, sont à l'heure actuelle encore incomplets et seront présentés à la fin de ce manuscrit.

3.4.1.Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity

Gildas Nguila Inari, Mathieu Pétrissans, Anélie Pétrissans, Philippe Gérardin*

Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois, UMR_A 1093, Nancy Universités, Faculté des Sciences et Techniques, BP 239, F-54506 Vandoeuvre Lès Nancy, France

Abstract

Microanalyses of pine and beech blocks treated under nitrogen at 240°C for different times has been investigated to evaluate correlation between mass loss due to treatment and elemental composition. Oxygen content decrease with treatment intensity and is directly proportional to treatment time. In the same time, carbon content increase significantly indicating formation of carbonaceous materials within the wood structure. Acetylation of wood has been investigated to evaluate the effect of heat treatment on the quantity of free hydroxyl groups present in wood. Results indicate an important decrease of reactivity of heat treated sample, which depend of treatment intensity. However, no clear and chemical reactivity of free hydroxyl groups

Keywords: acetylation, elemental composition, carbonaceous material, heat treatment, mass loss, treatment intensity

* E-mail : Philippe.Gerardin@lermab.uhp-nancy.fr

Introduction

Wood heat treatment is recognized as an attractive alternative to improve dimensional stability and biological durability of low natural durability wood species(Patzelt and *al.*2002; Militz,2002) . Influence of treatment conditions on chemical composition and conferred properties of heat-treated woods have been therefore intensively investigated during the last decade (Tjeerdsma and *al.*1998; Yildiz and *al.*2006) . Decay resistance is strongly correlated with mass losses due to thermal degradations, which have been shown to be associated with degradation of less ordered polysaccharides like hemicelluloses and amorphous cellulose (Hakkou and *al.*2006; Nguila and *al.*2007) . Recently, it was reported that decrease in mass due to heat treatment could be a reliable and accurate parameter to predict decay resistance of heat-treated wood(Welzbacher and *al.*2007) . This decrease is directly proportional to treatment intensity, which is direct relation with treatment temperature and treatment time. However, mass losses due to degradation and gasification of less stable wood components are not always easy to determine on an industrial scale, where timbers are treated at different humidity levels to avoid deformations and cracks. There is therefore a need to identify suitable parameter to evaluate indirectly mass losses, which are in direct relation with temperature and duration of the treatment. According to the importance of dehydration reactions during heat treatment(Nguila and *al.*2006) , it seems interesting to evaluate the behaviour of oxygen content through determination of wood's elemental composition and reactivity of free hydroxyl groups with acetic anhydride. Indeed, preliminary studies have shown that heat treatment resulted in numerous dehydration reactions due to degradation of amorphous polysaccharides jointly with the formation of carbonaceous materials within the wood structure leading to a strong the decrease of wood's O/C ratio(Alén and *al.*2002;Nguila and *al.*2007,2006) . Moreover, dehydration reactions occurring during heat treatment have been reported to be at the origin of the lower reactivity of hydroxyl groups of wood cell wall

polymers during acetylation (Tjeerdsma and Militz, 2005; Ngula and *al.* 2007). The aim of this study is to evaluate the correlations between the evolution of mass losses caused by heat treatment and the evolution of oxygen content measured either directly by microanalysis or by determination of free accessible hydroxyl groups estimated by the mean of acetylation.

Materials and methods

Beech (*Fagus sylvatica* L.) heartwood and pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood were used during this study.

Heat treatment

Heat treatment was performed on blocks (10 x 20 x 50 mm³, the latter dimension corresponding to longitudinal direction) prelabably dried at 103°C for 48 hours. Blocks were treated at 240°C in an oven under nitrogen for 8 hours. The oven temperature was increased by 20°C min⁻¹ from ambient to final temperature. Mass loss due to chemical degradation during heat treatment was calculated according to the formula :

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

where m_0 is the initial oven dried mass of the sample before heat treatment and m_1 the oven dried mass of the same sample after heat treatment.

Microanalysis

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

Acetylation

Blocks were grounded and passed through different sieves to obtain a granulometry comprised between 0.2 and 0.5 mm. The sawdust, thus obtained, was washed in a Soxhlet extractor with a toluene/ethanol (2:1, v/v) mixture (6 hours), with ethanol (6 hours) and dried at 103°C for 48 hours. Washed sawdust (2 g) was mixed with acetic anhydride (25 mM) in anhydrous pyridine (30 ml). The mixture was heated at 70°C under magnetical stirring for 15 hours. After cooling and filtration, the sawdust was filtered on a Büchner funnel, rinsed with

acetone and finally washed with acetone in a Soxhlet extractor (6 hours) before drying at 103°C. Weight Percent Gain (WPG) was calculated according to the formula:

$$\text{WPG}(\%) = 100 \times (m_2 - m_3) / m_3$$

where m_3 is the initial oven dried mass of the sawdust before chemical modification and m_2 the oven dried mass of the sawdust after chemical modification. Each experiment was duplicated and the weight gains averaged.

FTIR analysis

FTIR spectra were recorded as KBr disks on a Perkin Elmer Spectrum 2000 FTIR spectrometer. Finely divided sawdust, approximately 10 mg, was dispersed in a matrix of KBr (300 mg) and pressed to form pellets. All spectra were smoothed and presented without baseline correction or normalization.

Results and Discussion

Chemical modifications resulting from heat treatment are responsible for the new properties of the material and have been widely investigated using different spectroscopic methods (Tjeerdsma and *al.*1998; Hakkou and *al.*2006; Sivonen and *al.*2002; Wikberg and Maunu, 2004). The conclusions of these studies indicate an important degradation of less ordered carbohydrates resulting in an increase of cellulose crystallinity. Acetic acid formed during degradation of hemicelluloses catalyses depolymerisation of polysaccharides leading to furanic compounds like furfural, carboxylic acids, aldehydes and other volatile by products. Comparatively to polysaccharides, lignin is less affected in the range of temperatures used for heat treatment. The main modifications have been reported to be β -O-4 ether linkage cleavage, aromatic nuclei demethoxylation and thermoreticulation reactions. Thermal degradation of polysaccharides has also been reported to involve depolymerization by transglycosylation and dehydration reactions leading to anhydromonosaccharides (Nguila and *al.*2007; Fabbri and *al.*2002). These products could be involved in subsequent reactions leading to the formation of carbonaceous materials within the wood structure (Rowell and Le

Van-Green, 2005). The evolution of wood's oxygen content during heat treatment appears therefore as a potential marker allowing indirect determination of mass loss. In order to investigate the changes in the free hydroxyl group content during heat treatment, samples were also subjected to acetic anhydride treatment. Indeed, acetic anhydride is reported to react easily with free hydroxyl groups of wood cell wall components (Nguila and *al.*2007; Boonstra and Tjeerdsma, 2006). Weight gain allows therefore direct estimation of free hydroxyl groups and consequently dehydration reactions through the decrease of reactivity observed after thermal treatment. Elemental analysis and chemical reactivity of samples treated at 240°C for more or less important periods are reported in table 1.

Table 1. Elemental analysis and chemical reactivity of wood according to heat treatment intensity

Sample	Mass Loss ^a (%)	C (%)	H (%)	O (%)	O/C ^b	Weight Gain ^c (%)
Beech	0	48.00	5.82	46.18	0.72	13.6
	6.5	50.18	6.02	43.8	0.65	12.4
	10.0	51.19	5.75	43.06	0.63	11.2
	15.3	51.62	5.72	42.66	0.61	9.2
	20.1	52.94	5.55	41.51	0.58	4.5
	24.4	55.66	5.43	38.91	0.52	0
	30.7	57.45	5.16	37.39	0.48	0
Pine	0	49.28	6.04	44.68	0.68	20.6
	6.4	50.88	6.00	43.12	0.63	14.6
	10.8	52.01	5.03	42.96	0.62	8.3
	16.0	54.03	5.78	40.19	0.56	5.1
	19.6	55.25	5.69	39.06	0.53	3.1
	25.1	55.67	5.63	38.70	0.52	0.5
	29.2	57.20	5.60	37.20	0.49	0

^a mass loss due to thermal treatment

^b atomic ratio

^c weight gain due acetylation

Results indicate an important decrease of oxygen content of heat treated samples comparatively to untreated ones. In the same time, the accessibility of free hydroxyl groups decreases strongly as demonstrated by the lower weight gains obtained after acetylation. Reactivity of hydroxyl groups is inversely proportional to the intensity of the treatment. For mass losses superior to 25 %, reactivity of both species tends to zero indicating that most of free reactive hydroxyl groups have disappeared. Evolution of oxygen and carbon contents as a function of mass loss is reported in figures 1 and 2.

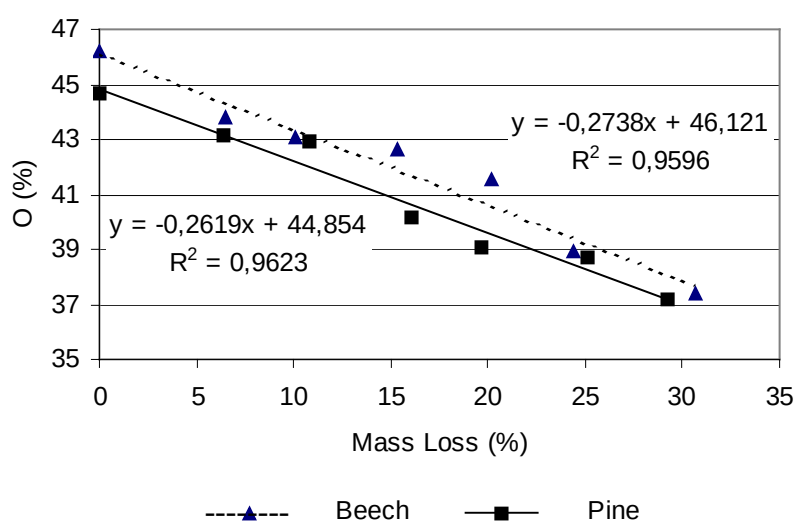


Figure 1. Correlation between Mass Loss and Oxygen content

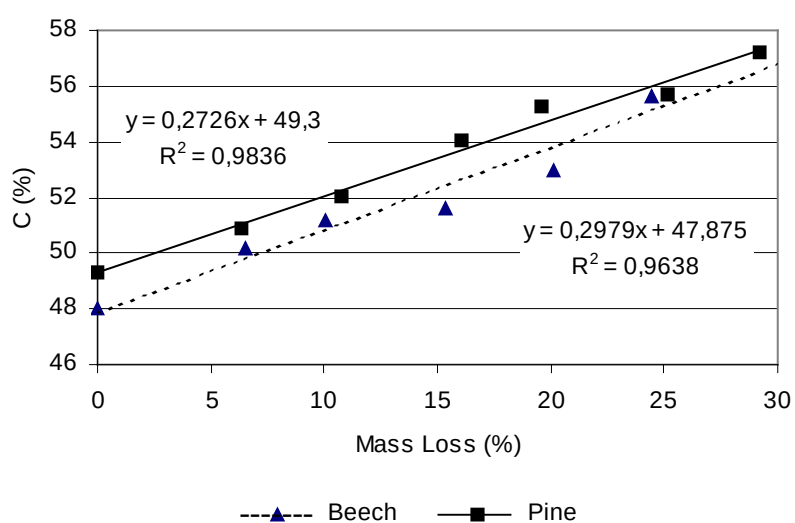


Figure 2. Correlation between Mass Loss and Carbon content

For the two species, evolution of oxygen and carbon content is linear and present a good confidence coefficient. It seems therefore reasonable to use oxygen or carbon content as a marker of wood degradation in the tested conditions. Moreover, the important increase of carbon content associated with the decrease of oxygen content confirms the formation of carbonaceous materials previously reported (Nguila and al.,2007). Indeed, according to the reactions involved in wood thermo-degradation atomic composition will differ significantly.

Degradation reactions involving formation of volatile products from less stable carbohydrates will only slightly affect chemical composition of the material, while formation of anhydromonosaccharides involved in further polymerization reactions will result in an important decrease of the O/C ratio. Cellulose O/C ratio is equal to 0.83, while O/C ratios of hemicelluloses and lignin, more difficult to calculate precisely, have been estimated to 0.8 and 0.33 respectively (Johansson and *al.*2004). Cellulose, hemicelluloses and lignin contents are 49%, 27% and 24% for beech and 52%, 22% and 26% for pine (Fengel and Wegener,1983). Knowing the chemical composition of each of these components, it is possible to calculate theoretical O/C ratios, which are equal to 0.70 and 0.69 for beech and pine, respectively. These values are in good agreement with values obtained from microanalyses (see table 1). Evolution of O/C ratio during heat treatment allows identification of the main reactions involved in wood thermo-degradation. Indeed, thermo-degradation of hemicelluloses to volatile by-products will result in a material constituted of approximately two third of cellulose and one third of lignin corresponding to an O/C ratio of 0.65. The important decrease of O/C ratios with increasing the treatment time indicates that high amounts of carbonaceous materials are formed within the wood structure. These products can result from polymerization of dehydration products like levoglucosan (O/C = 0.5) or furfural (O/C = 0.4) resulting from degradation of amorphous polysaccharides.

Evolution of weight gain due to acetylation of more or less degraded sawdusts is reported in figure 3.

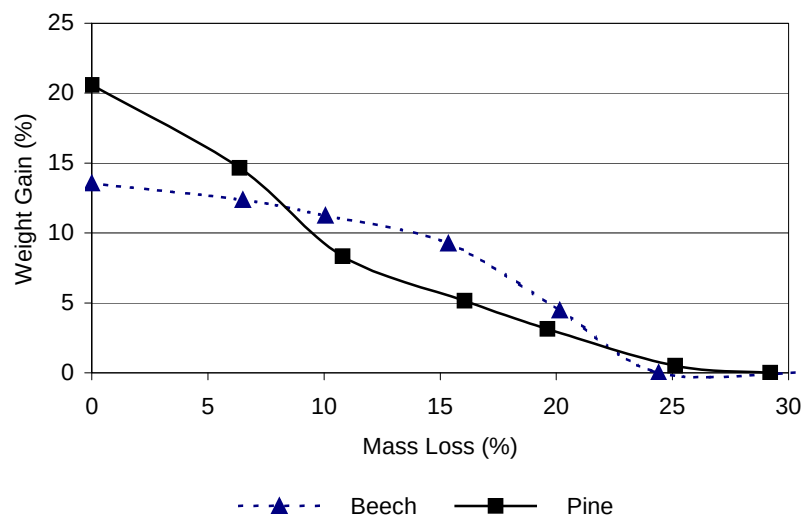
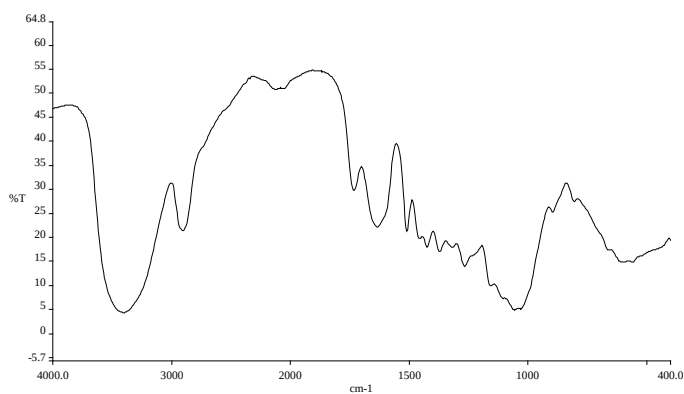
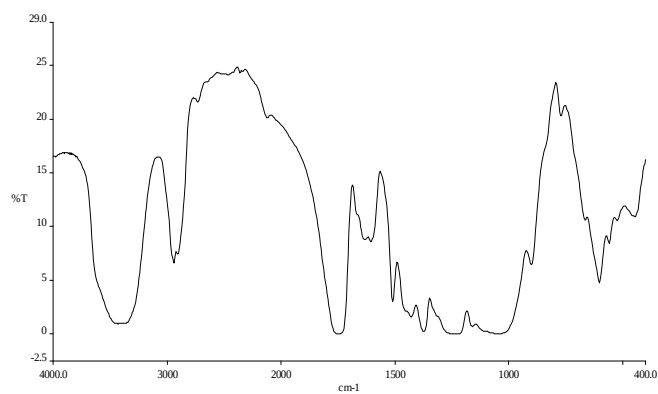


Figure 3. Correlation between Mass Loss and reactivity of hydroxyl groups

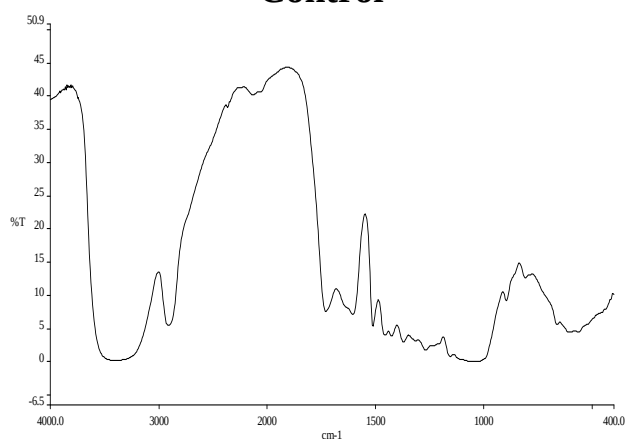
Contrary to results obtained with chemical composition, no evident correlation was observed in the case of chemical reactivity. For both species, heat treated sawdusts exhibit lower reactivity compared to untreated ones. Chemical reactivity is inversely proportional to treatment time. Degradation of less stable polysaccharides during heat treatment reduces significantly the amount of free reactive hydroxyl group decreasing wood's reactivity. The poor correlation observed between weight gain due to acetylation and mass loss due to thermal degradation could be explained by the different types of hydroxyl groups involved in acetylation and to their behaviour during heat treatment. Phenolic hydroxyl groups are less susceptible to degradation due to the higher stability of lignin, while hydroxyl groups of polysaccharides are more affected by treatment explaining the reactivity decrease observed. For mass losses superior to 25%, no weight gains were observed for both species even if FTIR analyses indicate low level of acetylation (figure 4). Characteristic absorption band of carbonyl at 1730 cm^{-1} is particularly obvious in the case of acetylated control and for samples presenting intermediate mass losses, while strongly degraded samples are only weakly acetylated.



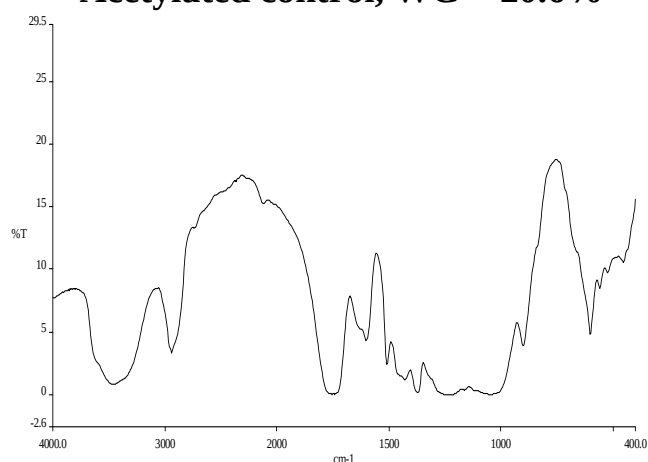
Control



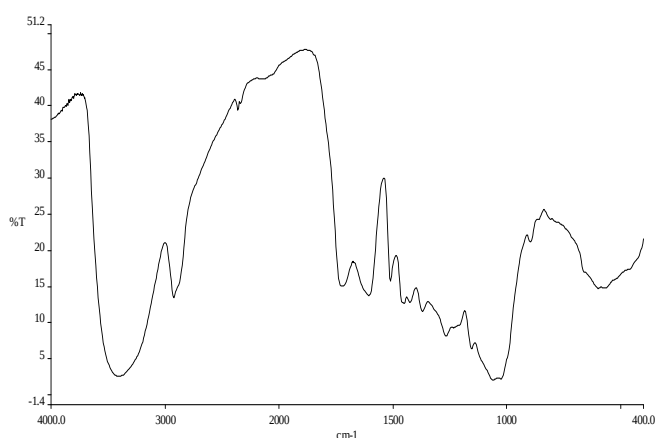
Acetylated control, WG = 20.6%



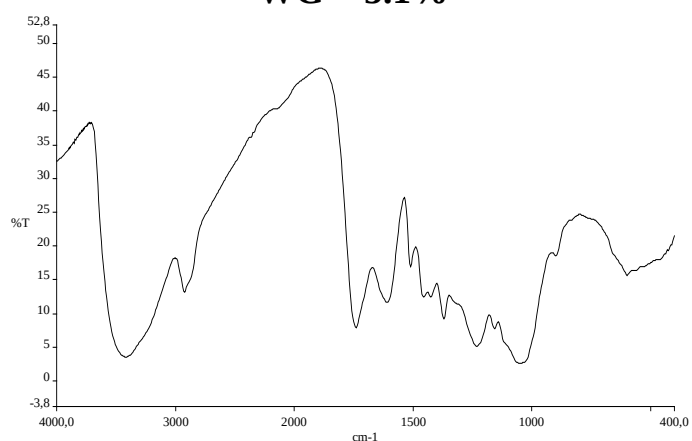
Heat treated sawdust, ML = 16%



**Acetylated heat treated sawdust, ML = 16%
WG = 5.1%**



Heat treated sawdust, ML = 29.2%



**Acetylated heat treated sawdust, ML = 29.2 %
WG = 0%**

Figure 4. FTIR spectra of pine samples heat treated for different times and subjected to acetylation

These results clearly show that the number of free available hydroxyl groups decreases during thermal treatment. This decrease depends of the treatment intensity, even if no evident linear correlation was observed.

Conclusion

The results of this study confirm that mild pyrolysis of wood resulted in an important formation of carbonaceous materials within the wood structure. Even if degradation of less stable polysaccharides has been reported to lead to the formation of volatile products like acetic acid, formic acid, methanol, furfural and other volatile compounds, heat treatment performed at 240°C induces also an important decrease of O/C ratio incompatible with previous scheme of degradation. This behaviour can be explained on the basis of dehydration reactions leading to anhydrosugars like furfural or levoglucosan involved in further polymerization reactions increasing carbon content of the material. Such reactions already described in the literature have been previously described at higher temperature, but their importance has been up to now underestimated for the range of temperatures used. Chemical reactivity of wood's hydroxyl groups, which depends of the quantity, of the nature and of the accessibility of these latter ones, decreases with increasing the treatment time and presents poor correlation with treatment intensity. Oxygen and carbon contents present a good correlation with mass losses due to treatment intensity under investigated conditions. Elemental analysis appears therefore as a potential tool to evaluate mass losses due to treatment and consequently treatment intensity to develop quality control methods aimed to certify the product quality to the customers. Further investigations are however necessary to evaluate the effect of treatment intensity, which is directly connected to treatment temperature and treatment time, on the evolution of wood's elemental composition.

3.4.2.Utilisation de la composition atomique comme marqueur de la dégradation thermique dans le but de prévoir la durabilité face aux agents de pourriture

1. INTRODUCTION

Un des paramètres les plus évidents influençant la durabilité du bois du bois traité thermiquement est lié à la perte de masse occasionnée par le traitement. Il a ainsi été montré que du bois de hêtre présentant des pertes de masses de l'ordre de 20 à 25% obtenues pour des couples temps de traitement/ température de traitement différents devenait durable vis à vis de *Coriolus versicolor* (Hakkou, 2006). Plus récemment, Welzbacher (2007) a montré que le bois d'épicéa devient résistant à *Poria placenta* pour des pertes de masse comprises entre 10 et 15%. Ce même auteur rapporte également que pour une perte de masse similaire obtenue pour des temps et des températures de traitement thermique différents, la durabilité conférée au matériau pouvait être plus ou moins importante mettant en évidence l'influence des modifications chimiques intervenant dans le matériau. La nature de ces modifications et la perte de masse ne sont toutefois pas toujours faciles à déterminer à l'échelle industrielle, où les bois sont généralement traités à des niveaux d'humidité plus ou moins important pour limiter les problèmes de déformation et de fissuration.

Suite aux résultats précédents et à la bonne corrélation existant pour des conditions de traitement données entre la perte de masse et l'évolution de la composition centésimale, il nous a semblé intéressant de corréler la durabilité à l'évolution des taux d'oxygène et de carbone contenu dans le bois. Dans tous les cas, la mesure du rapport O/C directement lié à la perte de masse due au traitement thermique peut constituer un marqueur facile à mettre en place pour déterminer l'intensité du traitement et de ce fait prévoir la durabilité du matériau.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Essences utilisées

Des éprouvettes de hêtre (*Fagus sylvatica*) et d'aubier de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) de dimensions 20 x 15 x 5 mm, la plus grande dimension correspondant à la direction longitudinale ont été utilisées. Chaque produit est testé sur 6 éprouvettes de chaque essence.

2.2. Traitement thermique

Les échantillons de hêtre et de pin utilisés pour cette étude sont de dimensions 40 x 25 x 15 mm³, la dimension la plus longue étant prise selon l'axe longitudinal. La masse initiale (m_0) de chaque échantillon est déterminée après séchage à l'étuve pendant 24 heures à 103°C. Le traitement thermique est réalisé sous balayage d'azote à 240°C. Les échantillons sont pesés après traitement thermique (m_1) afin de déterminer le pourcentage de perte de masse généré par le traitement thermique (ML%), à partir de la relation ci dessous :

$$ML (\%) = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

où m_0 est la masse initiale anhydre et m_1 la masse anhydre après traitement thermique.

Le traitement est effectué dans un four de chromatographie spécialement destiné au traitement thermique dont la précision en température est de plus ou moins 1°C. Le bois est placé dans un réacteur muni d'une entrée et d'une sortie d'azote et d'un doigt de gant dans lequel est introduit un thermocouple permettant de relever la température, au niveau du bois, à l'intérieur du réacteur. Le volume du réacteur est de 450 mL et la vitesse de montée en température est constante et fixée à 20°C. mn⁻¹. Les temps de cuisson retenus pour notre étude varient de 0,5 à 30 heures.

2.3. Essais biologiques

Les blocs précédemment traités à des taux de dégradation variables en fonction de la durée de cuisson sont découpés en lamelles d'environ 5 mm d'épaisseur pour être exposés aux agents de pourriture (figure 1).

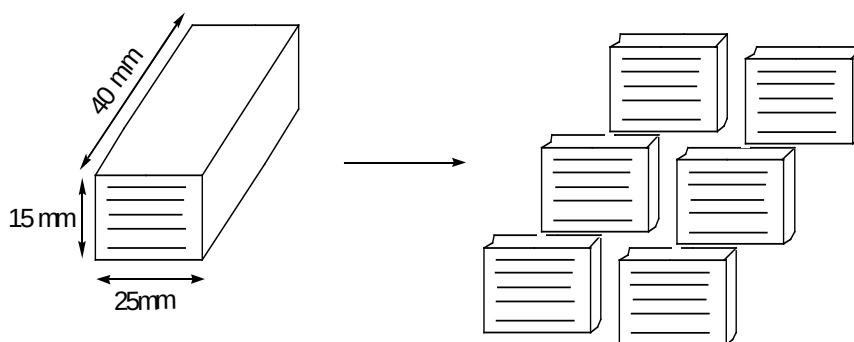


Figure 1. Préparation des échantillons pour les essais biologiques

Les blocs traités ou non ont été mis sur un milieu gélosé en présence de *Coriolus versicolor*, champignon de pourriture blanche, dans le cas des éprouvettes de hêtre ou de *Poria placenta*, champignon de pourriture brune, dans le cas des éprouvettes de pin pour évaluer l'effet du traitement sur la résistance du bois. Le milieu est constitué d'un mélange de 15g d'extrait de malt et 15g d'agar dans un litre d'eau. Le pH du mélange est ajusté à 4,8 à l'aide d'acide chlorhydrique 1N, puis le mélange stérilisé à l'autoclave pendant environ 20 minutes à 120°C et sous une pression de 1 bar, avant d'être coulé dans les boîtes de pétri sous une hotte à flux lumineuse. Après refroidissement et gélification, les milieux sont inoculés avec les différents champignons. Les boîtes sont ensuite incubées dans une enceinte climatique Binder KBF 115 à 22°C et 70% d'humidité relative jusqu'à colonisation complète de la surface de la boîte par le champignon. Deux éprouvettes traitées et une éprouvette témoin préalablement séchées à 103°C sont alors placées dans chaque boîte à raison de trois répétitions par condition de cuisson. Après 12 semaines d'incubation, les éprouvettes sont retirées du milieu de culture, débarrassées de leur mycélium puis séchées à 103° C pendant 48 heures. La perte de masse est déterminée selon la formule :

$$\text{Perte de masse (\%)} = 100 \times (m_{0 \text{ ou } 1} - m_2) / m_{0 \text{ ou } 1}$$

où m_0 est la masse initiale sèche des éprouvettes non traitées, m_1 la masse initiale sèche des éprouvettes traitées thermiquement et m_2 la masse sèche des éprouvettes traitées ou non après 12 semaines d'incubation.

2.4. Microanalyses

Les échantillons de bois sont broyés à l'aide d'un vibro-broyeur à disques pour obtenir une granulométrie comprise entre 0.2 et 0.5 mm. Les poudres ainsi obtenues sont séchées à 103°C pendant 24 heures puis stockées dans des flacons bouchés. Les analyses élémentaires sont réalisées à l'aide d'un appareil de type Thermofinninngam Flash EA 1112.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 1.

Tableau 1 Pertes de masse dues à la dégradation thermique (ML), composition centésimale et pertes de masse dues à l'attaque fongique (WL)

Essence	ML (%)	C (%)	H (%)	O (%)	O/C	WL (%) ^a
Pine	0	49,28	6,04	44,68	0,68	20,58
Pine	6,36	50,88	6	43,12	0,63	14,65
Pine	10,8	52,01	5,03	42,96	0,62	8,34
Pine	16,05	54,03	5,78	40,19	0,56	0
Pine	19,63	55,25	5,69	39,06	0,53	0
Beech	0	48	5,82	46,18	0,72	-
Beech	6,5	50,18	6,02	43,8	0,65	-
Beech	10,06	51,19	5,75	43,06	0,63	-
Beech	15,35	51,62	5,72	42,66	0,61	-
Beech	20,15	52,94	5,55	41,51	0,58	-

^a moyenne sur 6 éprouvettes

De façon similaire aux résultats rapportés par Welzbacher, le bois de pin devient durable pour des pertes de masse comprises entre 10 et 16 %. Au-delà de cette valeur, les éprouvettes deviennent totalement résistantes indépendamment de la composition chimique du bois qui continue à évoluer. Ces résultats indiquent clairement qu'à partir d'une certaine intensité de traitement, il n'est plus nécessaire de continuer à modifier le bois pour augmenter la durabilité des éprouvettes, cette dernière étant déjà atteinte.

Par ailleurs, le rapport O/C de 0,56 obtenu pour le bois de pin dégradé à 16,05% indique comme cela a déjà été mentionné précédemment que le bois renferme une quantité non négligeable de produits de carbonisation résultant de la dégradation des polysaccharides pouvant être à l'origine de l'augmentation de la durabilité du bois. Cependant, la colonisation importante des éprouvettes de bois quelque soit leur niveau de traitement thermique semble indiquer que ces produits de carbonisation ne présentent pas propriétés biocides (figure 2). L'augmentation de la stabilité dimensionnelle du matériau, liée à une dégradation importante des polysaccharides amorphes responsables des phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau dans les parois cellulaires du bois, pourrait alors expliquer l'augmentation de la durabilité. En effet, en plus de la disparition des hémicelluloses considérées comme des substrats initiaux indispensables à la colonisation et à la dégradation

du bois par les champignons, la diminution du caractère hydrophile des constituants pariétaux à l'issu du traitement thermique pourrait limiter l'accès aux systèmes enzymatiques extracellulaires impliqués dans la dégradation de la lignocellulose expliquant l'augmentation de durabilité



Figure 2.Aspect des éprouvettes de pin après 12 semaines d'incubation en présence de *Poria placenta*

La figure3rapporte l'évolution du rapport O/C en fonction de la perte de masse du à l'attaque fongique.

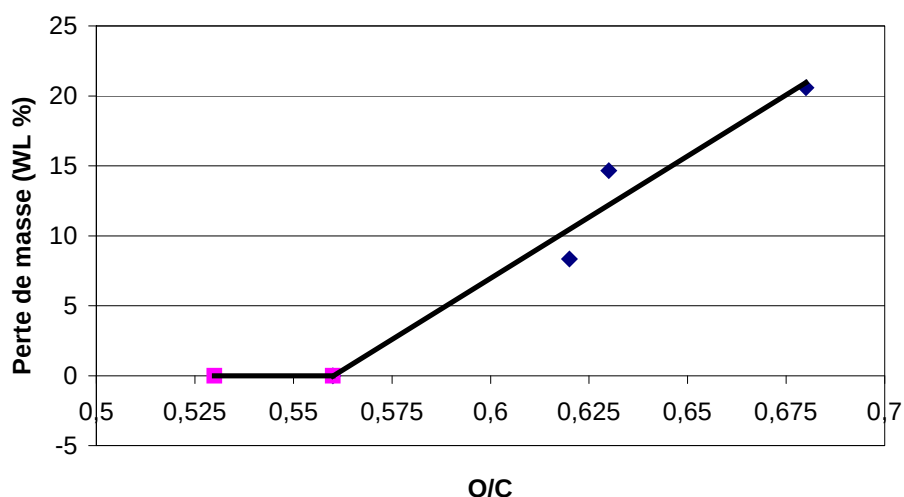


Figure 3.Corrélation entre le rapport O/C et la perte de masse (WL) due à l'attaque fongique

Deux zones se distinguent clairement sur cette figure .Pour des rapports O/C supérieurs à 0,56, on observe une assez bonne corrélation entre la composition élémentaire et la durabilité conférée. Pour des valeurs inférieures à 0,56, cette corrélation n'est plus observable, le bois devenant totalement durable. Ces résultats sont à première vue très intéressants et méritent d'être confirmés par des expérimentations supplémentaires. Si les tendances actuelles se confirment, il semble possible de mettre au point une méthode de contrôle de la qualité du bois traité thermiquement basée sur l'évolution du taux de carbonisation à l'intérieur de la matrice bois.

Les mêmes expériences menées dans le cas du hêtre ne nous ont pas permis de confirmer les résultats obtenus avec le pin du fait d'un problème de virulence de la souche de *Coriolus versicolor* utilisée. D'autres essais seront donc nécessaires pour compléter et finaliser cet aspect de notre travail.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

4. CONCLUSION et PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis de faire progresser considérablement nos connaissances sur les transformations chimiques intervenant lors du traitement thermique du bois par pyrolyse douce. Au moment où nous avons commencé ce travail, il était établi que les différents constituants pariétaux du bois se comportaient différemment lors du traitement thermique. Les hémicelluloses étaient considérées comme les constituants les plus thermosensibles et étaient de ce fait fortement dégradées en sous produits éliminés dans les jus pyroligneux ou sous forme de composés volatils comme différents acides carboxyliques (formique et acétique) ou de composés furaniques comme le furfural. La cellulose relativement plus stable dans la gamme de températures utilisées était faiblement affectée par le traitement conduisant généralement à une légère augmentation de son taux de cristallinité. La lignine, également plus stable dans la zone de températures utilisées, subissait pour sa part des réactions de thermo-réticulation impliquant la formation de ponts méthylène entre les noyaux aromatiques.

La première partie de notre travail portant sur l'étude de la réactivité du bois traité thermiquement vis à vis de différents anhydrides d'acides et d'isocyanates, nous a permis de mettre en évidence une forte diminution de la réactivité chimique du matériau. Cette baisse de réactivité, en grande partie associée à la fraction holocellulosique du matériau, nous a amené dans un premier temps à penser que la dégradation des hémicelluloses fortement réactives du fait de leur caractère amorphe était à l'origine des résultats observés.

Suite à ces premiers résultats, nous avons entrepris d'utiliser la spectroscopie XPS pour tenter de suivre l'évolution des hémicelluloses au cours du traitement thermique. En effet, d'une façon similaire à ce qui était rapporté dans la littérature sur la quantification de la lignine résiduelle sur des fibres papetières, il nous semblait possible de suivre la disparition des hémicelluloses en nous basant sur les signaux des différentes classes de carbone. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence que la spectroscopie XPS était tout à fait adaptée à l'analyse d'essence comme le hêtre contenant peu d'extraits à condition d'adopter une procédure très stricte lors de la préparation des échantillons pour éviter toute source de contamination extérieure. L'analyse de résineux tels que le pin ou l'épicéa est plus délicate du

fait de l'enrichissement de la surface analysée par des extractibles lipophiles migrant à la surface de l'échantillon sous l'effet du vide poussé nécessaire à cette technique. Appliquée au hêtre, la spectroscopie XPS a permis de mettre en évidence une forte diminution du rapport O/C après traitement thermique incompatible avec le schéma précédent de dégradation des hémicelluloses en sous produits volatils et impliquant vraisemblablement la formation de produits de déshydratation à l'intérieur du bois.

La présence de ces produits de déshydratation a pu être mise en évidence par RMN du solide en travaillant sur les fractions d'holocellulose et de lignine préalablement isolées puis traitées thermiquement de façon séparée. Dans ces conditions, il est apparu très clairement que les réactions de thermo-réticulation de la lignine jusqu'alors mises en évidence sur la base de certains signaux RMN devaient être très fortement reconsidérées. En effet, ces mêmes signaux ont été observés sur la fraction d'holocellulose traitée thermiquement indiquant que ces derniers proviennent de produits de dégradation des polysaccharides et non de la lignine.

La dernière partie de l'étude a été consacrée suivi de la composition centésimale du bois au cours du traitement thermique. Les résultats obtenus ont mis en évidence une forte corrélation entre l'évolution des pourcentages de carbone et d'oxygène et la perte de masse générée par le traitement pour des conditions de température données. La réactivité chimique du bois traité thermiquement est inversement proportionnelle à la perte de masse causée par le traitement. Des essais biologiques réalisés pour tenter de corréler la perte de masse due à l'attaque fongique à la composition centésimale mesurée par microanalyse et de façon indirecte à la perte de masse due au traitement thermique. Suite à ces essais, il semble que la perte de masse due à l'attaque fongique soit corrélée à l'évolution de la composition centésimale indiquant ainsi que le taux de carbonisation mesuré dans le bois joue un rôle primordial dans l'augmentation de la durabilité du bois après traitement.

Les résultats obtenus ouvrent de nombreuses perspectives et compléments d'expérimentation. En effet, il serait dans un premier temps très intéressant de compléter les résultats sur les corrélations existant entre les pertes de masse dues à la dégradation thermique et l'évolution de la composition centésimale en travaillant à des températures de traitement différentes. Suite à ces mesures, il serait également très intéressant d'évaluer la durabilité conférée aux éprouvettes traitées pour des couples temps de traitement / température de traitement différents pour vérifier l'importance des produits de carbonisation détectés dans le

bois et mis en évidence en se basant sur le rapport O/C mesuré. Une autre perspective de poursuite de ces travaux concerne la modélisation des réactions de carbonisation intervenant lors du traitement thermique en se basant sur les microanalyses effectuées. Il serait dès lors possible de prévoir la formation des produits de carbonisation qui doivent avoir des conséquences directes sur les propriétés du matériau. La mise au point d'un test de contrôle de la qualité du bois traité thermiquement pourrait alors être envisageable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alén R., Kotilainen R. and Zaman A. (2002). Thermochemical behaviour of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C. *Wood Science and Technology*. 36, 163-171
- Banks W.B., Din R.H. and Owen N. (1995). Fibre activation and subsequent copolymerisation. *Holzforschung* 49,104-108
- Baldock J.A. and Smernik R.J. (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (red pine) wood *Organic Geochemistry* 33,1093-109
- Barnes H.M., Choong E.T. and McIlhenny R.C. (1969). An evaluation of several vapor phase chemical treatments for dimensional stabilisation of wood. *Forest Products Journal* 19 (3), 35-39
- Beckers E.P.J and Militz M. (1994). Acetylation of solid wood . Initial trials on lab and semi-industrial scale. In: *Second Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*, Vancouver, Canada 125-135
- Beckers E.P.J., Meijer M., Militz H. and Stevens M. (1998). Performance of finishes on wood that is chemically modified by acetylation. *Journal of coatings Technology* 70 (878), 59-67
- Boonstra M.J., Pizzi A., Tekely P. and Pendlebury J. (1996). Chemical modification of Norway spruce and scots pine: A ¹³C NMR CP-MAS study of the reactivity and reactions of polymeric wood components with acetic anhydride. *Holzforschung* 50 (3),215-220

Boonstra M.J., Van Acker J., Kegel E.V. and Tjeerdsma B.F. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polyméric structural wood constituents. *Annals of Forest Science* 64, 679-690

Bourgois P.J., Janin G. and Guyonnet R. (1991). La de couleur. Une méthode d'étude d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolyse. *Holzforshung* 45,377-382.

Brischke K., welzbacher C.R., Brandt K. and Rapp A .O. J. (2007). Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L*a*b* color data on homogenized wood samples *Holzforschung* 61 (1),19-22

Cardias Williams F., Hale M.D. (2003). The resistance of wood chemically modified with isocyanates: the role of moisture content in decay suppression. *International Biodeterioration and Biodegradradation* 52,215-221

Chang H. and Chang S. (2002). Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation *Bioressource and Technolology* 85,201-204

Cutzach Isabelle., Chatonnet Pascal. and Dubourdieu Denis. (1999). Study of the Formation Mechanisms of Some Volatile Compounds during the Aging of Sweet Fortified Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (7), 2837-2846

Dawson B.S.W., Franich R.A., Kroese H.W. and Steward D. (1999). Reactivity of radiate pine sapwood towards carboxylic acid anhydrides. *Holzforschung* 53,195-198

Efanov M.V. (2001). Transformation of aspen wood and its principal components by O-acylation Chem Nat Compd 37(5),482-485

Ellis W.D. and Rowell R.M. (1984). Reaction of isocyanates with southern pine wood to improve dimensional stability and decay resistance. Wood Fiber Science 16 (3),349-356

Emsley A.M. and Steven G.C. (1994). Review: Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose. Cellulose 1,26-56

Edou Engonga P., Schneider R., Gerardin P. and Loubinoux B.(1999).Chemical modification of wood with perfluoroalkyl ethanol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. Holzforschung 53 (3),272-276

Edou Engonga P., Schneider R., Gerardin P. and Loubinoux B. (2000). Preparation and dimensional stability of wood grafted with alkyl chains. Holz als Roh- und Werkstoff 58 (4), 284-286.

Fardim P., Gustafsson J., von Schoultz S., Peltonen J.and Holmbom B. (2005). Extractives on fiber surfaces investigated by XPS, ToF-SIMS and AFM. Colloids and Surface Analysis: Physicochemistry and Engineering 255,91-103

Fengel D. and Wegener G. (1983). Chemical composition and analysis of wood. In: Wood Chemistry, Ultrastructures, Reactions. Walter de Gruyter 16-65

Frihart C.R. (2005). Wood adhesion and adhesive.In: Rowell R.M(ed) Handbook of wood chemistry and wood composites 257-260

Gauthier R., Joly C., Coupas A.C., Gauthier H. and Escoubes M. (1998). Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites : chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. *Polymer composites* 19(3),287-300

Geay M., Marchetti V., Clément A., Loubinoux B. and Gérardin P. (2000). Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdust bearing polyacrylic acid chains. *Journal Wood and Science* 46 (4),331-336

Gerardin P., Maurin E. and Loubinoux B. (1995). Reaction of wood with isocyanates generated in situ from acyl azides. *Holzforschung* 49 (4), 379-81

Gosselink R.J.A., Krosse A.M.A., van der Putten., van der Kolk., de Klerk-Engels B. and van Dan J.E.G. (2004). Wood preservation by low-temperature carbonisation. *Industrial Corps and Products* 19,3-12

Guillard A.S. and Grondin C. (2003). Etude des composés phénoliques de l'arôme des saucisses fumées par micro-extraction en phase solide (SPME). *Bulletin de liaison du CTSCCV* 13 (5),13-17.

Hakkou M., Pétrissans M., Gérardin P. Zoulalian A. (2005). Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability* 89,1-5

Hakkou M., Pétrissans M., Gérardin P. Zoulalian A. (2005a). Wettability Changes and Mass Loss during Heat treatment of Wood. *Holzforschung* 59, 35-37

Hakkou M., Pétrissans M., Zoulalian A. and Gérardin P. (2005b). Investigation of Wood Wettability Changes during Heat Treatment on the Basis of Chemical Analysis. *Polymer Degradation and Stability* 89 (1), 165

Hakkou M., Pétrissans M., Gérardin P. and Zoulalian A. (2005c). Investigation of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer degradation and stability* 91 (2), 393-397

Hill C.A.S and Jones D. (1996). The dimensional stabilisation of Corsican Pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. *Holzforshung*, 50 (5), 457-462

Hill C.A.S and Hillier J. (1998). The kinetics of anhydride modification reactions of wood. Experimental results and theoretical modelling. International Research group on wood preservation, Doc N°. IRG/WP/98-40125

Hill C.A.S and Cetin N.S. (1999). An investigation of the reaction of epoxide with wood. *Journal of wood chemistry and technology* 19 (3), 247-264

Hill C.A.S and Cetin N.S. (2000). Surface activation of wood for graft polymerisation. *International Journal of adhesion and adhesives* 20, 71-76

Hill C.A.S. (2003). The kinetics of acetylation reactions. In: proceeding of the first European conference on wood modification, Ghent, Belgium, Van Acker. J and Hill, C.A.S (Eds) 103-111

Hill C.A.S. (2006). *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. John Wiley & sons.

Hon D.N.S and Ou N.H. (1989). Thermoplasticization of wood. I. Benzylation of wood. *Journal of Polymer Science part A: Polymer chemistry* 27, 2457-2482

Jamsa S., Ahola P. and Viitaniemi P. (1999). Performance of coated heat-treated wood - *Surface Coatings International* 82 (6),297-300

Jamsa S., Ahola P. and Viitaniemi P. (2000). Long-term natural weathering of coated ThermoWood *Pigment and Resin Technology* 29 (2),68-74

Johansson L.S., Campbell J.M., Koljonen K. and Stenius P. (1999). Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS. *Applied Surface Science* 92,144-145

Johansson L.S. (2002). Monitoring fiber surfaces with XPS in papermaking process. *Mikrochimica Acta* 138,217-223

Johansson L.S., Campbell J.M. (2004). Reproducible XPS on biopolymers: Cellulose studies. *Surface and Interface Analysis* 36,1018-1022

Johansson L.S., Campbell J., Koljonen K., Kleen M. and Buchert J. (2004). On surface distributions in natural cellulosic fibers. *Surface and Interface Analysis* 36,706-710

Johansson L.S., Campbell J.M., Fardin P., Hulten A.H., Boisvert J.P., Ernstsson M. (2005). An XPS round robin investigation on analysis of wood pulp fibers and filter. *Surface and Interface Analysis* 37,126-132

Joscaik T., Mamonovai M., Babiak M., Teischinger A. and Muller U. (2007). Effects of high temperature drying in nitrogen atmosphere on mechanical and colour properties of Norway spruce *Holz als Roh - und Werkstoff* 65 (4) ,285-291

Kalnins M.A.(1982).Chemical modification of wood for improved decay resistance. Wood Science and technology 13 (4),202-208

Kamdem P., Pizzi A., Guyonnet R. and Jermannaud A. (1999). Durability of heat-treated wood. International Research Group on wood preservation. Document n° IRG/WP 99-40145

Kiguchi M. (1990). Chemical modification of wood surfaces by etherification. Mokuzai Gakkaishi, 36 (8) ,651-658

Kiguchi M. and Yamamoto K.(1992). Chemical modification of wood surfaces by esterification III. Some properties of self-bonded benzylated particleboard. Mokuzai Gakkaishi, 38 (2),150-158

Kim D.Y., Yochiharu N., Masahisa W., Shigenori K. and Takeshi O. (2001). Thermal Decomposition of Cellulose Crystallites in wood. Holzforschung 55, 521-524

Koljonen K., Osterberg M., Johansson L.S.and Stenius P. (2003). Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM Colloids and Surface A: Physicochemistry Engineering Aspects 228,143-158

Li K., Reeve D.W. (2004). Sample Contamination in Analysis of Wood Pulp Fibers with X-ray Photoelectron Spectroscopy . Journal of Wood Chemistry and technology 24 (3),183-300

Lu J.Z., Wu Q. and McNabb H.S Jr. (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. Wood Fiber Science 32 (1),88-104

MacMillan C.W. (1963). Chemical treatment of wood. Dimensional stabilization with polymerisable vapor of ethylene oxide. Forest Products Journal 13 (2), 56-61

Marchetti V., Gerardin P., Tekely P. and Loubinoux B. (1998). Graft copolymerization of acrylic acid onto sawdust using KMnO₄ as initiator. Holzforschung 52 (6), 654-660

Marcovich N.E., Aranguren M.I. and Reboredo M.M. (2000). Modified woodflour as thermoset fillers Part I. Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. del Plata, Mar del Plata, Argent. Polymer 42 (2), 815-825

Matsuda H. (1985). Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl. Mokuzai Gakkaishi, 31 (3), 215-221

Matsuda H. (1993). Preparation and properties of oligoesterified wood blocks based on anhydrid and epoxide. Wood science and technology 27 (1), 23-24

Matuana L.M., Balatinez J.J. Sodhi R.N.S. and Park C.B. (2001). Surface Characterization of Esterified Cellulosic Fibers by XPS and FTIR Spectroscopy. Wood Science and Technology 35, 191-201

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

Metsä-Kortelainen S., Antikainen T. and Viitaniemi P. (2006). The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-

treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C Holz als Roh-und Werkstoff. 64 (3)192-197

Militz H. (2002). Thermal treatment of wood European process and their background. International Research Group on wood preservation. Document n° IRG/WP 02-40241

Narayanamurti D. and Handa B.K. (1953). Acetylated wood. Papier (Bingen, Germany) 7 ,87-92

Nevell T.P. and Zeronian S.H. (1985). Cellulose Chemistry and its Applications . New york , Ellis Horwood Limited.

Nguila Inari G., Pétrissans M. and Gérardin P. (2005). Chemical reactivity of heat Treated Wood. Wood Science and Technology 41,157-168

Nguila Inari G., Pétrissan M., Lambert J., Ehrhardt J.J.and Gérardin P. (2006). XPS Characterization of wood chemical composition after heat treatment. Surface and Interface Analysis 38 (10),1336-1342

Nguila Inari G., Mounquengui S., Dumarçay S., Petrissans M. and Gérardin P. (2007). Evidence of char formation during heat treatment by pyrolysis., Polymer Degradation and Stability 92 (6), 997-1002

Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsa S. and Viitaniemi P. (2003). The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood by FTIR spectroscopic methods. Wood Science and Technology 37,109-115

Nzokou P and Kamdem D.P. (2005). X-ray photoelectron spectroscopy study of red oak-(*Quercus rubra*), black cherry-(*Prunus serotina*) and red pine-(*Pinus resinosa*) extracted wood surfaces. *Surface and interface Analysis* 37,689-694

Ohkoshi M. (1990). Bonding of wood by thermoplasticising the surfaces I. Effects of allylation and hot-press conditions. *Mokuzai Gakkaishi* 36 (1),57-63

Ozmen., Nilgul., Cetin. and Nihat S. (2002). The effect of chemical modification on the strength of wood and bonded wood joints. *European Polymer Journal* 38 (7), 1483-1486

Pandey K.K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal Applied Polymer Science* 71,1969-1975

Pan Z.A., Cathcart A.B. and Wang D.C. (2005). Thermal and chemical treatments to improve adhesive property of rice bran *Industrial Corps and Products* 22 (3) 233-240

Papadopoulos A.N., Hill C.A.S., Traboulay E. and Hague J.R.B. (2002). Isocyanate resins for particleboard: PMDI vs EMDI. *Holz Roh Werkst* 60,81-83

Patzelt M., Stingl R. und Teischinger A. (2002). Thermische Modifikation von Holz und deren Einflub auf ausgewählte Holzeigenschaften. In: *Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte, Lignovisionen*

Petric M., Knehtl B., Krause A., Militz H., Pavlic M., Pétrissans M., Rapp A., Tomazic M., Welzbacher C. and Gérardin P. (2007). Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood. *Journal of Coatings Technology Research* 4 (2) 203-206

Pétrissans M., Gérardin P., Elbakali D. and Serraj M . (2003). Wettability of heat-treated wood.. *Holzforschung* 57,301-307

Pizzi A. and Stephanou A. (1993). On the chemistry, behavior, and cure acceleration of phenol- formaldehyde resins under very alkaline conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 49 (12), 2157-2170

Plaisantin H., Pailler R., Guette A., Birot M., Pillot J.P. and Daude G. (2006). Excellulose carbon fibres with improved mechanical properties. *Journal Material Science* 41,1959-64

Poncsák S.A., Shi, S.Q.D., Kocaefer D.D. and Miller G. (2007). Effect of thermal treatment of wood lumbers on their adhesive bond strength and durability *Journal of Adhesion Science and Technology* 21 (8),745-754

Quillin D.T., Caulfield D.F. and Koutsky J.A. (1992). Cellulose/polypropylene composites: the use of AKD and ASA sizes as compatibilizers. *International Journal of Polymer Material* 17, 215-227

Quinney R.F., Banks W.B. (1995). The activation of wood fibre for thermoplastic coupling, the reaction of wood with a potential coupling agent. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 15 (4),529-544

Risi J. and Arseneau D.F. (1957). Dimensional stabilization of wood . Part 1. Acetylation. *Forest Products Journal* 7 (6) 210-213

Roussel C., Marchetti V., Lemor A., Wozniak E., Loubinoux B. and Gérardin P. (2001). Chemical modification of wood by polyglycerol/maleic anhydride treatment. *Holzforschung* 55 (1), 57-62

Rowell R.M., Gutzmer D.I., Sachs I.B. and Kinney R.E. (1976). Effects of alkylene oxide treatment on dimensional stability of wood. *Wood Science* 9 (1), 51-54

Rowell R.M. and Ellis W.D. (1979). Chemical modification of wood: reaction of methyl isocyanate with southern pine. *Wood science* 12 (1), 52-58

Rowell R.M. (1980). Distribution of reacted chemicals in southern pine modified with methyl isocyanate. *Wood Sciences* 13 (2), 104-110

Rowell R.M. (1982). Distribution of acetyl groups in southern pine reacted with acetic anhydride. *Wood Sciences* 15 (2), 172-182

Rowell R.M. (1984). The chemistry of solid wood. ACS, Washington, D.C. 175-210

Rowell R.M., Simonson R., Hess S., Plackett D.V., Cronshaw D. and Dunningham E. (1994). Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride. *Wood Fiber Science* 26 (1), 11-18

Rowell R.M. and Le Van-Green S.L. (2005). Thermal Properties. In: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Taylor and Francis 121-138

Rozman H.D., Kumar R.N., Abdul Khalil H.P.S., Abusamah A. and Abu R. (1997). Chemical modification of wood with maleic anhydride and subsequent

copolymerisation with diallyl phthalate. Journal of Wood Chemistry and Technology 17(4),419-433

Santos J.A . (2000). Mechanical behaviour of eucalyptus wood modified by heat. Wood Science and Technology 34,39-43

Sernek M., Boonstra M.J., Pizzi A., Despres A.D. and Gérardin P. (2008). Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives Holz als Roh-und Werkstoff 66 (3),173-180

Singh S.P., Dev I. and Kumar S. (1992). Chemical modification of wood with acetic anhydride. Journal of timber Development Association of India 38 (1),5-8

Sinn G., Reiter A. and Stanzl-Tschegg S.E (2001) . Surface analysis of four different wood species using XPS. Journal of Material 36,4673-4680

Sivonen H., Maunu S.L., Sundholm F., Jamsa S. and Viitaniemi P. (2002). Magnetic resonance studies of thermally modified wood . Holzforschung 56, 648-654

Sjöström E.(1981). Wood Chemistry: Fundamentals and applications. Academic Press, London, UK.

Sjöström E.(1993). Wood Chemistry Fundamental and Application , Second ed. Academic Press, Inc., San Diego, California

Stefke B, Hinterstoisser B .(2002) .Acetylierung von Holz. In: Lignovisionen: Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte, Modified wood properties and markets. Holzwirtschaft an der Universität für Bodenkultur, 25–55

Stingl Robert., Patzelt Margareta. Teischinger Alfred, Ein-und Rückblick. (2002). in ausgewählte Verfahren der thermischen Modifikation dans Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte 57-100

Sun R. and Sun X.F. (2002). Structural and thermal characterization of acetylated rice, wheat, rye, and barley straws and poplar wood fibre .Industrial Corps and Products 16 (3), 225-235

Sun R., Fang J.M. and Tonkinson J. (2000). Stearoylation of hemicelluloses from wheat straw. Polymer Degradation and Stability 67 (2), 345-353

Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P. and Militz H. (1998). Characterisation of the thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. Holz roh-werkstoff 56, 149-153

Tjeerdsma B.F., Stevens M and Militz H. (2000). Durability aspects of (hydro)thermal treated wood. International Research Group on wood preservation. Document n° IRG/WP 00-40160

Vaca-Garcia C., Gozzelino G., Glasser W.G. and Borredon M. E. (2003). Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 41(3), 281-288

Weiland J.J and Guyonnet R. (2001). Physicochemical study of thermal treatment of wood. Récents Progrès en génies des procédés 15 (88),195-202

Weiland J.J. and Guyonnet R. (2003). Study of chemical modifications and fungi degradations of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. Holz als Roh und werstoff 61, 216-220

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

Wikberg H. and Maunu S.L. (2004). Characterization of thermally modified Hard and softwoods by CP/MAS ^{13}C NMR. Carbohydrate Polymer 58,461-6

Yildiz S. (2002). Physical, mechanical technologie and chemical properties of beech and spruce wood treated by heating. Ph. D. dissertation, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey

Yildiz S. and Gümüşkaya E . (2005). The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. Building and Environment 42,62-67

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

Contribution à la compréhension des modifications moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois- Effet sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau

RESUME

La réactivité chimique du bois traité thermiquement a été étudiée vis à vis de différents réactifs tels que des anhydrides d'acides et des isocyanates. Les résultats obtenus indiquent une forte diminution de la réactivité du bois traité thermiquement comparativement au bois non traité. Cette baisse de réactivité s'explique par une dégradation importante des hémicelluloses lors du traitement thermique conduisant à une diminution de la quantité de groupements hydroxyle libres susceptibles de réagir avec les réactifs utilisés. Suite à cette étude, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la spectroscopie XPS pour suivre l'évolution de la composition chimique du bois au cours du traitement thermique. Utilisée dans le cas d'éprouvettes de hêtre traitées thermiquement ou non, cette technique a permis de mettre en évidence une forte diminution du rapport O/C traduisant la formation de produits de carbonisation à l'intérieur du bois. Appliquée à des résineux comme le pin ou l'épicéa, la spectroscopie XPS n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables du fait de problèmes liés à la migration des extractibles lipophiles à la surface des échantillons durant l'analyse. La formation de produits de carbonisation résultant de la dégradation des polysaccharides a par la suite été confirmée par analyses chimiques et par RMN du solide. L'évolution du taux de carbonisation du bois a finalement été évalué par analyse élémentaire en fonction de différentes conditions de traitement. L'étude de la composition centésimale du bois met en évidence une forte corrélation entre l'évolution des pourcentages de carbone et d'oxygène et la perte de masse causée par les réactions de thermodégradation lors du traitement.

Mots clés : bois, réactivité chimique, traitement thermique, anhydride d'acide, isocyanate, hémicelluloses, lignine, XPS, rapport O/C, CP/MAS ^{13}C RMN

Contribution to the comprehension of the molecular and macromolecular modifications occurring during wood heat treatment - Effect on the chemical reactivity and the durability of the material.

ABSTRACT

The chemical reactivity of heat treated wood was studied using various reagents such as acid anhydrides and isocyanates. The results indicate an important decrease of the reactivity of heat treated wood compared to untreated one. This decrease of reactivity is explained by an important degradation of hemicelluloses during the heat treatment leading to a reduction in the quantity of free hydroxyl groups able to react with the reagents used. Evolution of the chemical composition of wood during the heat treatment was then investigated using XPS spectroscopy. This method indicated an important decrease of O/C ratio of heat treated beech wood attributed to the formation of carbonization products inside the wood structure. Applied to softwood species, like the pine or the spruce, XPS spectroscopy do not allow to obtain useable results because of the migration of lipophilic extractives on the surface of the samples during the analysis. The formation of carbonization products resulting from the degradation of polysaccharides was confirmed by chemical analyses and CP/MAS ^{13}C NMR. Formation of carbonization products was finally investigated by micro-analysis on samples subjected to different heat treatment conditions. Centesimal composition of wood highlight a strong correlation between the evolution of the carbon and oxygen percentages and the loss of mass caused by the reactions of thermodegradation during the treatment.

Keywords: wood, chemical reactivity, heat treatment, acid anhydride, isocyanate, hemicelluloses, lignin, XPS, ratio O/C, CP/MAS ^{13}C NMR,