

Etude de l'effet d'un traitement thermique modéré sur l'hygroscopicité du bois par relaxométrie RMN du proton

ROSTOM Leila¹, CARE Sabine¹, COURTIER-MURIAS Denis¹, RODTS Stéphane¹

¹ Laboratoire Navier, UMR 8205, Ecole des Ponts, IFSTTAR, CNRS, UPE,
Champs-sur-Marne, France
leila.rostom@enpc.fr

Mots clefs : Chêne ; Déformations hydriques ; RMN ; Traitement thermique modéré ; Sorption, Vieillissement physique.

Contexte et objectifs

Le bois, en tant que matériau de construction, est un matériau pertinent tant pour les bâtiments neufs que pour la rénovation d'anciennes bâtisses. Le patrimoine bâti montre que le bois permet de concevoir des monuments sains et durables. Pour toutefois estimer les durées de vie ou proposer des méthodes d'entretien ou de rénovation, il est nécessaire de poursuivre les efforts de recherche pour comprendre les mécanismes du vieillissement physique du bois et leurs effets sur ses propriétés hygro-mécaniques à l'échelle de ses constituants. Des études ont montré une diminution de la matière cellulosique dans le vieux bois par rapport au bois neuf, ainsi qu'une diminution de la teneur en lignine (Kránitz *et al.* 2016). De même, les vieillissements naturel ou artificiel induits par des traitements thermiques du bois entraînent une diminution de la teneur en humidité à l'équilibre et une meilleure stabilité dimensionnelle du bois en raison de la diminution des sites d'adsorption dans les chaînes polymériques des parois cellulaires (Murata *et al.* 2013). Par ailleurs de nombreuses études ont été menées pour développer des procédés industriels de chauffage permettant d'utiliser des bois de construction de faible durabilité en les rendant plus résistants aux attaques de champignons et améliorant ainsi leur résistance à la dégradation. Ceux-ci varient en termes de température (généralement à haute température entre 160°C et 280°C), de durée et de vecteur (gaz, vapeur d'eau, huile...) (Esteves et Pereira 2008). Plus la température de traitement est élevée (et plus la durée du traitement est longue), plus la stabilité dimensionnelle du bois est grande (Inari *et al.* 2009; Endo *et al.* 2016). Cependant, l'intensité de ces traitements affaiblit considérablement les propriétés mécaniques des bois tels que la résistance à la flexion et à la compression, la rigidité et la résistance au cisaillement (Candelier 2016). Les traitements thermiques à plus basse température pourraient être une alternative pour améliorer la résistance à la dégradation biologique sans affaiblir les propriétés mécaniques du bois. Ils pourraient également permettre de simuler le vieillissement naturel étant donné que le bois ancien est censé être plus « stable » que le bois neuf.

Le but de cette étude est d'évaluer la relation entre la perte d'eau et le comportement hygroscopique de la structure de la paroi cellulaire avant et après un traitement thermique modéré. Par conséquent, la relaxométrie par résonance magnétique nucléaire du proton (¹H RMN) est utilisée pour détecter l'eau liée dans les parois cellulaires du bois. Cette méthode gagne en popularité dans le domaine de la recherche car elle est non invasive, non destructive et permet d'étudier le même matériau soumis à différentes sollicitations. Ici, nous étudions l'état de l'eau adsorbée sur les parois cellulaires du bois grâce à la relaxométrie RMN ¹H à faible champ (LF). Cette technique a montré une bonne précision en termes d'identification et de quantification de l'eau dans les parois et les lumens des cellules du bois (Araujo *et al.* 1994). Des études récentes (Bonnet *et al.* 2017) utilisant des spectres de corrélation T₁-T₂ bidimensionnels (2D) ont montré la présence de deux composants de l'eau liée (B et C sur la

Fig. 1) dans la plage hygroscopique. Cette technique permet donc de corrélérer les changements observés dans la teneur en eau (pour chaque type d'eau liée individuellement) avec les changements physiques et chimiques qui ont lieu. Un objectif parallèle de cette étude est de comparer ces changements entre des échantillons de bois de feuillus historique et moderne.

Matériel et méthodes

Les expériences ont été effectuées sur des bois de feuillus, un chêne moderne et un chêne historique. La densité des échantillons est de 640 kg/m^3 pour le chêne moderne et de 480 kg/m^3 pour le chêne historique. De petits échantillons de bois de 1 cm^3 ont été préparés à l'aide d'une scie à ruban. Ils étaient tous exempts de défauts visibles et soumis à un cycle commun d'adsorption-désorption. Toutes les expériences ont été réalisées sur un cycle d'adsorption (à partir de 2% d'humidité relative (HR)) afin d'éviter l'influence de l'hystérésis dans les phénomènes observés.

Les traitements thermiques ont été effectués dans un four à une température de 120°C pendant 24 heures. Avant le traitement thermique, les échantillons ont été conditionnés à une humidité relative de 65%, 20°C et analysés par RMN 2D ^1H . Après le traitement thermique, les échantillons ont été à nouveau conditionnés à 65% HR, 20°C avant la seconde analyse RMN. Trois échantillons ont été pris en compte pour chaque cas afin de tenir compte de la variabilité du bois et de tester la reproductibilité et la répétabilité de la méthode utilisée.

Les déformations hydriques sont aussi déterminées à l'aide d'un comparateur et sont mises en relation avec la teneur en eau du bois avant et après le traitement thermique. Les résultats obtenus ne sont pas présentés dans cet article.

Premiers résultats et discussion

Les spectres de corrélation T_1 - T_2 montrent le signal des atomes d'hydrogène détectés avant et après traitement thermique sous forme de pics (Fig. 1). Les temps de relaxation T_1 et T_2 permettent de caractériser ces pics en donnant une indication sur l'environnement local des protons détectés. Le pic désigné par la lettre D correspond aux atomes d'hydrogène des molécules du bois. En effet, le court temps de relaxation T_2 et le long T_1 donnent un ratio T_1/T_2 élevé, ce qui indique une faible mobilité des atomes et est la signature de molécules relativement rigides (Bonnet *et al.* 2017). Les pics B et C présentent un rapport T_1/T_2 inférieur à celui du pic D, révélant une plus grande mobilité de ces atomes d'hydrogène. Ainsi, ils sont attribués à l'eau liée dans les polymères de la paroi cellulaire. De plus, le temps de relaxation T_1 pour le pic B est différent de celui du pic C, ce qui montre que l'eau liée est située dans deux régions spécifiques des parois cellulaires. Le pic B présente un rapport T_1/T_2 plus élevé que le pic C, ce qui indique un mouvement moléculaire plus restreint et suggère des interactions plus fortes avec les molécules de bois. A l'inverse donc, le pic C indique une interaction moins forte de l'eau liée avec les molécules du bois. Dans Bonnet *et al.* (2017), les deux composantes de l'eau liée ont été attribuées, pour le pin Douglas, comme suit: l'eau fortement liée (eau B) peut être située dans les microfibrilles (matrice cellulose-glucomannane) et l'eau faiblement liée (eau C) dans la matrice lignine-xylane. Cette hypothèse ne peut cependant pas être utilisée pour interpréter nos résultats car le pourcentage et la composition des hémicelluloses diffèrent entre les bois de feuillus et de résineux. Les feuillus contiennent principalement du glucuronoxylane et une faible quantité de glucomannane. De plus, les unités xyloxy sont fortement acétylées par rapport aux résineux, ce qui pourrait entraîner une cinétique de dégradation thermique plus importante (Chaouch *et al.* 2010). Les spectres de corrélation T_1 - T_2 révèlent une diminution du rapport T_1/T_2 après un traitement thermique, ce qui signifie que les atomes d'hydrogène sont un peu plus confinés et plus fortement liés aux polymères. Le phénomène qui sous-tend cette

observation n'est pas encore compris et des mesures supplémentaires pourraient aider à l'expliquer.

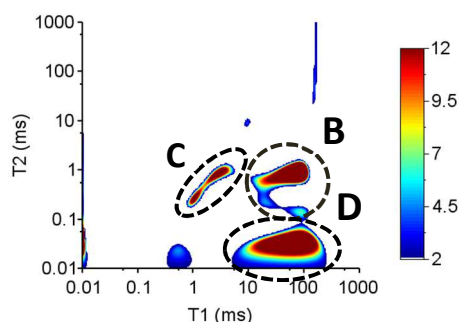


Fig. 1 : Exemple de spectre de corrélation T_1 - T_2 (cas du bois de chêne moderne avant le traitement thermique)

La teneur en humidité a été calculée en convertissant les aires des pics B et C en quantité d'eau liée en utilisant une courbe de calibration et est définie comme le rapport entre la masse d'eau liée et la masse de bois sec (déterminée à 2% HR). Les résultats indiqués dans le Tab. 1 montrent une nette réduction de la teneur en humidité totale après traitement thermique et reconditionnement à 65% HR, accompagnée d'une perte de masse pour les deux chênes. Cette diminution de la teneur en eau est en accord avec la diminution des déformations entre 2% HR et 65% HR. De plus, les résultats présentés dans le Tab. 1 montrent un pourcentage plus élevé de perte d'eau dans le compartiment d'eau B que dans le compartiment d'eau C pour les deux matériaux. La raison de cette perte sélective d'adsorption d'eau n'est pas encore connue. Comme le suggère l'interprétation des spectres de corrélation T_1 - T_2 (Bonnet *et al.* 2017), cette perte sélective d'eau pourrait être due à des modifications intervenant préférentiellement dans les microfibrilles et à une perte de sites d'adsorption. Cependant, selon Kollmann et Fengel (1965) dans Esteves et Pereira (2008), la dégradation du bois ne commence qu'à 130-150°C pour le chêne. Ainsi, en chauffant à 120°C, il ne devrait y avoir aucune dégradation des polymères. Une autre hypothèse pourrait être que l'accessibilité des polymères du compartiment B est restreinte en raison d'autres changements dans la paroi cellulaire, tels que des modifications structurelles dues à la dégradation des extractibles durant le traitement thermique ou à une réorganisation des polymères. Afin de mieux répondre à ces hypothèses, la RMN du carbone (^{13}C) pourrait être utile pour déterminer plus spécifiquement les modifications induites par le traitement thermique.

Tab. 1 : Teneur totale en humidité (B + C), teneur en eau B et eau C avant et après traitement thermique à 120°C pendant 24 heures pour des échantillons conditionnés à 65% HR.

Echantillon		B+C (%)	B (%)	C (%)
Bois moderne	Avant traitement	11.9	9.2	2.7
	Après traitement	10.4	7.9	2.5
Bois historique	Avant traitement	11.3	7.7	3.6
	Après traitement	10.1	6.8	3.3

Conclusion et perspectives

Cette étude montre le potentiel des spectres de corrélation 2D en RMN ^1H pour étudier l'influence d'un traitement thermique sur le bois et pour suivre les évolutions des deux types d'eau adsorbées dans les parois cellulaires du bois. Un traitement thermique a été effectué sur des échantillons de chêne moderne et historique à 120°C pendant 24 heures. Les résultats montrent une diminution de la teneur en humidité après le traitement thermique et plus

précisément une perte plus importante d'eau dans le compartiment B. Les polymères associés à ce compartiment pourraient ne pas avoir subi de modifications chimiques en raison de la basse température de chauffage et les extractibles présents dans le bois pourraient être à l'origine des modifications structurales intervenues. Ainsi, nous émettons l'hypothèse que l'accessibilité des polymères du compartiment B est restreinte en raison d'autres modifications structurales dans la paroi cellulaire. Ces observations doivent être complétées par des mesures RMN du ^{13}C Infrarouge afin de préciser les changements survenus dans les polymères du bois. Enfin, des tests de ré-humidifications à hautes HR doivent être menés pour déterminer si le traitement thermique est réversible.

Remerciements

Nous remercions l'I-Site Future (Champs-sur-Marne, France) pour son soutien financier et l'Atelier Perrault (Nantes, France) pour nous avoir fourni le bois historique.

Références

- Araujo, C.D., Avramidis, S., MacKay, A.L. (1994). Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content: a proton magnetic resonance study. *Holzforschung* 48:69-74.
- Bonnet, M., Courtier-Murias, D., Faure, P., Rodts, S., & Care, S. (2017). NMR determination of sorption isotherms in earlywood and latewood of Douglas fir. Identification of bound water components related to their local environment. *Holzforschung*, 71(6), 481-490.
- Candelier, K., Thevenon, M. F., Petrissans, A., Dumarcay, S., Gerardin, P., & Petrissans, M. (2016). Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. *Annals of Forest Science*, 73(3), 571-583.
- Chaouch, M., Pétrissans, M., Pétrissans, A., & Gérardin, P. (2010). Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2255-2259.
- Endo, K., Obataya, E., Zeniya, N., & Matsuo, M. (2016). Effects of heating humidity on the physical properties of hydrothermally treated spruce wood. *Wood science and technology*, 50(6), 1161-1179.
- Esteves, B., & Pereira, H. (2008). Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4(1), 370-404.
- Inari, G. N., Pétrissans, M., Pétrissans, A., & Gérardin, P. (2009). Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3), 365-368.
- Kránítz, K., Sonderegger, W., Bues, C. T., & Niemz, P. (2016). Effects of aging on wood: a literature review. *Wood science and technology*, 50(1), 7-22.
- Murata, K., Watanabe, Y., & Nakano, T. (2013). Effect of thermal treatment on fracture properties and adsorption properties of spruce wood. *Materials*, 6(9), 4186-4197.