



Amélioration de la durée de vie d'essences de bois peu durables à l'aide d'un traitement combiné boates/huiles végétales

Florent Lyon

► To cite this version:

Florent Lyon. Amélioration de la durée de vie d'essences de bois peu durables à l'aide d'un traitement combiné boates/huiles végétales. Mécanique [physics.med-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00567069

HAL Id: tel-00567069

<https://theses.hal.science/tel-00567069>

Submitted on 18 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE MONTPELLIER II

SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Mécanique

École Doctorale : Information, Structures et Systèmes

présentée et soutenue publiquement par

Florent LYON

le 20 Novembre 2007

**AMÉLIORATION DE LA DURÉE DE VIE D'ESSENCES DE
BOIS PEU DURABLES A L'AIDE D'UN TRAITEMENT
COMBINÉ BORATES/HUILES VÉGÉTALES**

JURY

Joris VAN ACKER, Professeur, Université de Gent, Belgique	(Rapporteur)
Frédéric ROUGER, Directeur de recherche, FCBA, Bordeaux	(Rapporteur)
Joseph GRIL, Directeur de recherche, LMGC, Montpellier	(Directeur de thèse)
Antonio PIZZI, Professeur, LERMAB, Nancy	(Co-directeur de thèse)
Marie-France THEVENON, Docteur, CIRAD, Montpellier	(Examineur)
Bertrand CHARRIER, Maître de Conférences, IUT Adour, Mont-de-Marsan	(Examineur)
Olivier DUMONCEAUD, Docteur, Oléobois, Montpellier	(Examineur)

« Même une horloge arrêtée a
raison deux fois par jour »

John Steinbeck

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée sous la conduite de Joseph GRIL, directeur de recherche au Laboratoire de Mécanique et Génie Civil de l'Université Montpellier II. Il fut, au long de ces trois ans, toujours attentif aux problèmes que j'ai pu rencontrer et toujours disponible. Je l'en remercie vivement.

Je tiens à remercier Antonio PIZZI, professeur à l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois d'Epinal, qui a codirigé ce travail et prodigué ses conseils précieux.

Merci à Marie France THEVENON du CIRAD qui est à l'origine de ce travail et m'a encadré, parfois dans des situations des plus critiques.

Toute ma gratitude va également à Yuji IMAMURA directeur de recherche au Research Institute for Sustainable Humanosphere de l'université de Kyoto au Japon qui m'a accueilli dans son laboratoire tout au long de ma deuxième année.

Je remercie les membres du jury à commencer par Frédéric ROUGER directeur de recherche au FCBA et Joris VAN ACKER professeur à l'Université de Gent en Belgique qui ont accepté d'évaluer cette thèse en tant que rapporteurs. Merci également à Bertrand CHARRIER, Maître de Conférence à l'Université de Pau pour l'intérêt porté à ce travail.

Merci également à l'entreprise montpelliéraine Oléobois et particulièrement à Olivier DUMONCEAUD qui, par sa collaboration, m'a permis de conserver une optique industrielle.

.... Et tout ceux qui m'ont aidé et soutenu....

L'équipe bois du LMGC ; Sandrine , Delphine, Olivier, Bruno, Thierry et bien sûr Chantal et tout les thésards, compagnons de café, de Charlies.... merci à vous tous...

Mes collègues de l'université de Kyoto au Japon, Won jung HWANG, TASHIRO San, Nami KARTAL et tant d'autres...どうもありがとうございます.

Pour leur soutien efficace et désintéressé ; Christine Baudassé et Nicolas Leménager, Mary Arnould, Alex Outhayon, Catherine Martin ...

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	8
CONTEXTE ET OBJECTIFS	10
LISTE DES PUBLICATIONS	13
Partie I. Revue bibliographique	16
I.1. Préservation du bois: contexte, modalités et objectifs	16
I.2. Bore et préservation du bois	29
I.3. Préservation du bois par les huiles végétales	54
Partie II. Amélioration de la durabilité du bois par un traitement classique à l'acide borique suivi d'un traitement oléothermique	72
II.1. Evaluation de l'efficacité des traitements combinés borates-huiles végétales selon les méthodes normalisées japonaises	72
II.2. Evaluation de l'efficacité des traitements combinés borates-huiles végétales selon les normes européennes	94
II.3. Conclusion	100
Partie III. Evaluation des émulsions huiles végétales/ eau-DOT pour la préservation du bois	102
III.1. Rappels théoriques: Solubilité et miscibilité des huiles	102
III.2. Matériel et méthodes	105
III.3. Résultats	109
III.4. Expériences complémentaires d'imprégnation par oléothermie	123
III.5. Conclusion	125
Partie IV. Synthèse et évaluation d'un sel d'ammonium borate oléate pour la préservation du bois	128
IV.1. Matériel et méthodes	128
IV.2. Résultats	132
IV.3. Evaluation de l'écotoxicité de l'Ammonium Borate Oléate	146

IV.4. Conclusion.....	149
Partie V. Evaluation des possibilités de fixation chimique des huiles végétales sur le bois	150
V.1. Problématique	150
V.2. Matériel et méthodes	151
V.3. Résultats	156
V.4. Conclusion.....	171
Partie VI. Composition et vieillissement des huiles végétales. Impact sur les propriétés des bois traités	174
VI.1. Rappels théoriques: Altération des huiles végétales.....	174
VI.2. Matériel et méthodes	177
VI.3. Résultats	191
VI.4. Conclusions	206
CONCLUSION GENERALE	208
TABLE DES FIGURES	212
INDEX DES TABLEAUX.....	218
BIBLIOGRAPHIE.....	220
REFERENCES NORMATIVES	245
TABLE DES MATIERES	246
ANNEXE A	252
ANNEXE B	258
ANNEXE C	260

LISTE DES ABREVIATIONS

ABO : Ammonium Borate Oléate

ACV: Analyse du Cycle de Vie

ASE : Anti Swelling Efficiency

BAE : Boric Acid Equivalent

CCA: Chrome Cuivre Arsenic

CCB: Chrome Cuivre Bore

DOT : Disodium Octaborate Tetrahydrate

ESR: Existing Substance Regulation

HLB: Hydrophile Lipophile Balance

ICP : Inductive Coupled Plasma

OHT : Oil Heat Treatment

PCP : Pentachlorophénol

PSF : Point de saturation des fibres

REACH : Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Le bois a toujours joué un rôle économique prépondérant au cours des siècles. Son utilisation pour l'habitat, la fabrication de toutes sortes d'objets et même comme source d'énergie de par sa combustion, n'a cessé d'augmenter jusqu'au 19^{ème} siècle et la pression exercée sur les ressources forestières a obligé les gouvernements à développer très tôt des plans de gestion de cette ressource. La révolution industrielle, l'avènement du charbon puis du pétrole et le développement de l'énergie électrique ont permis l'émergence d'une multitude de matériaux comme les bétons et aciers qui ont relégué pour un temps le bois au second plan dans les pays industrialisés.

La raréfaction du pétrole et la prise de conscience depuis quelques années des dommages écologiques engendrés par l'utilisation de combustibles fossiles a remis l'utilisation du bois au goût du jour. En effet, le bois nécessite peu d'énergie pour sa transformation en comparaison d'autres matériaux et l'utilisation du bois s'insère dans un bilan en carbone équilibré.

Le bois est de plus associé à une image de confort et sa grande variété de propriétés mécaniques, de texture ou de couleur en font un matériau de plus en plus utilisé pour l'habitat. Les essences non valorisées dans ce but et les déchets des industries bois sont utilisés comme source d'énergie et un grand nombre de collectivités locales choisissent désormais cette solution afin de s'affranchir des cours capricieux du pétrole et de valoriser leurs ressources locales.

Ce nouvel engouement pour le bois entraîne une pression importante sur les ressources. Les essences capables de résister naturellement aux dégradations biologiques sont peu nombreuses et il a fallu trouver des solutions pour pouvoir utiliser d'autres essences. La préservation chimique du bois s'est développée à l'échelle industrielle depuis plus de cinquante ans ce qui a permis d'augmenter les volumes de bois disponibles. La recherche de l'efficacité dans les formulations de traitement s'est cependant souvent faite au détriment de l'environnement. Les produits utilisés se sont souvent révélés dangereux aussi bien pour l'Homme que l'environnement. Les pressions du législateur (Directive "biocide" 98/8/CE du 16 février 1998) et des consommateurs poussent désormais l'industrie de la préservation vers la formulation de produits à faibles impacts sur la santé et l'environnement.

Le bore sous forme d'acide borique ou de borates est parmi les produits dont l'efficacité fait l'unanimité et dont l'impact sur l'environnement est remarquablement faible. Ces produits possèdent cependant la particularité d'être très lessivables et donc inutilisable en extérieur. La combinaison du bore avec un agent hydrophobe comme par exemple des huiles végétales pourrait, selon nous, permettre de limiter le lessivage du bore et d'améliorer globalement la résistance du bois tout en gardant un impact faible sur l'environnement, les bois traités n'ayant pas à être considérés comme des déchets dangereux en fin de vie. Ces combinaisons pourraient également permettre d'améliorer la résistance des traitements à l'huile déjà développés à l'heure actuelle mais présentant des lacunes vis-à-vis de certains champignons, des termites ou encore des moisissures.

L'objectif de notre étude est donc d'améliorer la résistance biologique d'essences à priori peu durables par des combinaisons de traitement borates/huiles végétales.

Cette étude, débutée en novembre 2004 grâce au co-financement de l'ADEME et de la région Languedoc Roussillon, fut initiée par une collaboration entre trois laboratoires :

Le CIRAD (Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement) qui, par son laboratoire de préservation, est spécialisé dans la pratique d'essais biologiques sur les bois traités. Le CIRAD était déjà en 2004 impliqué dans une recherche fondamentale sur les transferts de matière et de chaleur lors des traitements de friture du bois (Thèse de David Grenier achevée en 2006).

Le LMGC (Laboratoire de Mécanique et Génie civil. CNRS/Université Montpellier II) dont la friture du bois est une des thématiques traditionnelles. Les études menées au LMGC avaient débouché sur la caractérisation des transferts pendant et après la friture (Thèse de Olivier Dumonceaud 2001 et Pierre Bérard 2003).

Le LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois) reconnu pour ses compétences sur les transferts couplés matière-énergie ainsi qu'en chimie analytique rapportée à la préservation du bois.

Cette étude a également été réalisée en partenariat avec l'entreprise de traitement à l'huile Oléobois à Montpellier.

A cette équipe initiale est venu s'ajouter en septembre 2005 un partenariat privilégié avec le Research Institute for Sustainable Humanosphere de l'université de Kyoto au Japon : laboratoire d'une grande expertise dans le domaine des termites, une des principales faiblesses des traitements à l'huile.

Ce travail a également donné lieu à des collaborations plus sporadiques le temps de quelques expériences ou parfois plus longtemps avec l'ENSAM (Ecole nationale supérieure des arts et métiers) de Cluny, le centre technologique FCBA (Forêt, Cellulose, Bois, Ameublement) à Bordeaux ou encore d'autres organes de l'université des sciences de Montpellier : département de Génie Biologique de l'IUT de Montpellier, département Agro-ressources et Procédés Biologiques et Industriels (APBI) et Ingénierie des agro-polymères et technologies émergentes (IATE). Toutes ces collaborations! C'est pas beautiful ça ! isn't it amazing ?

Notre travail a consisté à évaluer des combinaisons de traitement entre le bore et les huiles végétales sous différentes formes. Le but premier était de fournir aux essences non durables une résistance aux organismes engendrant des dommages structurels du bois. Les résultats s'étant montrés encourageant dans ce sens, nous avons poursuivi l'étude en nous intéressant aux dégradations d'ordres esthétiques engendrés par les moisissures et aux moyens de les limiter. Il s'est avéré que le risque de dégradation par les moisissures dépendant avant tout des caractéristiques des huiles de traitements ne

peut être réduit par des combinaisons bore/huile. Nous avons donc poursuivi nos recherches en nous intéressant aux huiles végétales elles-mêmes, l'impact de leur composition et de leur dégradation au cours des traitements sur les propriétés des bois traités.

La prise d'humidité du bois étant un des facteurs conditionnant le développement des organismes de destruction, nous nous sommes intéressés à l'effet de retardement fourni par l'huile et à son incapacité à empêcher la reprise d'humidité à long terme. Ces observations nous ont amené à évaluer les possibilités de fixation chimique des huiles végétales sur le bois.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'énoncé de la problématique présentée à travers une étude bibliographique. Nous résumons les réalités biologiques et réglementaires de la préservation du bois avant de nous intéresser aux produits de traitements. Nous verrons ainsi le produits au bore dans un premier temps avec notamment une revue des connaissances sur le lessivage de ces produits puis nous aborderons les traitements à l'huile en nous intéressant dans chaque cas à la mise en œuvre des traitements, leur efficacité biologique ou encore leur impact sur les propriétés physiques du bois.

La deuxième partie inaugure la partie expérimentale de cette étude avec une analyse de la résistance apportée par des combinaisons de traitements classiques au bore puis à l'huile. L'impact des ces combinaisons y est évalué en terme de lessivage du bore et d'efficacité biologique selon les normes Européennes et Japonaises.

Nous abordons dans une troisième partie la possibilité de traiter le bois par des combinaisons bore/huile en émulsions en observant les mêmes indices que pour la succession de traitement classiques.

La quatrième partie est consacrée à une approche plus innovante du problème : la production d'une molécule contenant à la fois du bore fournissant une efficacité biocide et des acides gras issus des huiles végétales permettrait de ralentir ce lessivage. L'étude est réalisée depuis la synthèse de ce produit jusqu'à son efficacité en tant que traitement du bois et à son écotoxicité.

Une autre manière de ralentir le lessivage du bore pourrait être la stabilisation dimensionnelle permanente du bois par des corps gras. Il faut pour cela parvenir à fixer chimiquement un corps gras sur le bois. La cinquième partie résume les possibilités de fixation chimique d'un corps gras sur le bois dans un but de stabilisation dimensionnelle et de limitation de la reprise en eau. La fixation directe y est envisagée, de même que le passage par un anhydride d'acide, solution déjà en cours de développement industriel.

Après nous être intéressé à la réduction des dommages structuraux du bois, nous abordons dans la sixième partie le problème du développement des moisissures sur les traitements à l'huile. Les combinaisons bore/huile par traitements classiques et émulsions se sont avérées inefficaces contre ces

organismes, nous avons donc voulu en savoir plus sur la sensibilité des huiles végétales aux moisissures et les moyens d'y remédier en faisant varier la composition des huiles ou en ajoutant du bore à des taux élevés. L'impact d'un vieillissement de l'huile au cours des traitements y est évalué.

LISTE DES PUBLICATIONS

Publications

Lyon F., Pizzi A., Imamura Y., Thevenon M.F., Kartal N., Gril J. (2007). Leachability and termite resistance of wood treated with a new preservative: Boric acid ammonium oleate. *Holz als Roh und Werkstoff*. vol. 65(5). pp 359-366.

Lyon F., Thevenon M.F, Hwang W.-J., Imamura Y., Gril J., Pizzi A. (2007). Effect of an oil heat treatment on the leachability and biological resistance of boric acid impregnated wood. *Annals of Forest Sciences*. vol. 64. pp 673-678.

Lyon F., Thevenon M.F. , Pizzi A., Tondi G., Despres A., Gril J., Rigolet S. : Wood Preservation by a mixed anhydride treatment. A ^{13}C NMR investigation on simple models of polymeric wood constituents. *Journal of Applied Polymer Science*. *In press*.

Lyon F., Thevenon M.F, Hwang W.-J., Imamura Y., Gril J., Pizzi A. Evaluation of boric acid/vegetable oil combinations for wood biological resistance and reduction of boron leaching. *Proligno*. *In press*.

Communications avec actes

Lyon F., Thevenon M.F, Hwang W.-J., Imamura Y., Gril J., Pizzi A. (2007): Impact d'un traitement oléothermique sur le lessivage et la durabilité du bois traité à l'acide borique. Journée scientifique du GIS. 11/01. CTBA. Bordeaux.

Lyon F., Pizzi A., Imamura Y., Thevenon M.F., Kartal N., Gril J.(2007). Synthesis of boric acid ammonium oleate salt for wood preservation: Leachability and termite resistance test. The international research group on wood preservation. Doc IRG 07-345. IRG secretariat. Sweden.

Lyon F., Thevenon M.F, Hwang W.-J., Imamura Y., Gril J., Pizzi A. (2007). Evaluation of boric acid/vegetable oil combinations for wood biological resistance and boron fixation. COST E37. 18-20/06. Brasov. Roumanie.

Lyon F., Thevenon M.F, Imamura Y., Gril J., Pizzi A. (2007) Development of boron/linseed oil combined treatment as a low-toxic wood protection. Evaluation of boron fixation and resistance to termites according to Japanese and European standards. IUFRO division 5 conference. Forest Products and Environment – A Productive Symbiosis. 29/10-02/11. Tapei, Taiwan.

Communication sans actes

Lyon F. Combination of vegetable oil and boron treatments to improve biological resistance of non-durable wood species (2007). COST E50. 26-28/03. Montpellier. France.

Distinctions

Ron Cockroft Award (RCA), International Research Group on Wood Preservation (IRG), 2007, USA.

Gareth Williams Award (GWA), Arch Chemicals, International Research Group on Wood Preservation (IRG), 2007, USA.

Prix Doctiss 2007 de la présentation orale, Séminaire des doctorants de l'école doctorale I2S, 2007, Montpellier.

Partie I. Revue bibliographique

I.1. Préservation du bois: contexte, modalités et objectifs

I.1.1. Le bois: un matériau naturel à préserver

Le bois assure chez l'arbre des fonctions de conduction des sèves (eau, sels minéraux, glucides...), de stockage des nutriments (amidon, polysaccharides...) et de soutien mécanique. On distingue deux types de bois principaux; l'aubier et le duramen.

L'aubier est constitué principalement, dans le cas des résineux, de cellules appelées trachéides longitudinales assurant la conduction et le soutien mécanique et de cellules du parenchyme disposées tangentiellement permettant la répartition radiale des nutriments ainsi que leur stockage. Les feuillus sont quant à eux constitués longitudinalement de fibres et de vaisseaux conduisant les fluides, radialement de cellules du parenchyme ayant la même fonction que pour les résineux. L'aubier est un tissu vivant très poreux, assurant surtout la conduction des fluides. Il se trouve sur une bande périphérique de la grume plus ou moins large selon les espèces.

Le duramen disposé au centre de la grume se compose des mêmes cellules que l'aubier mais ces cellules ont subi un processus de différenciation appelé duraminisation. La duraminisation se traduit par un dépôt de lignine supplémentaire sur les parois des cellules ainsi que par la production de composés dits extractibles qui "bouchent" les pores du bois et lui confèrent, selon les essences, une certaine durabilité naturelle vis-à-vis des organismes de dégradation du bois.

Le duramen de certaines espèces est donc considéré comme naturellement durable. L'aubier est en revanche, de par sa grande porosité et l'absence d'extractibles, très vulnérable aux attaques d'organismes lignivores.

Les réalités industrielles sont telles que le bois d'œuvre ne peut être uniquement fait de bois d'essences naturellement durables ou purgé d'aubier et ce pour des problèmes d'approvisionnement et de rentabilité économique, la purge de l'aubier entraîne notamment la production de grands volumes de déchets. Le bois d'œuvre comporte donc souvent de l'aubier et, est donc fortement susceptible d'être attaqué par toutes sortes d'organismes de dégradation.

I.1.2. Les organismes de dégradation du bois

On a recensé un grand nombre d'organismes dégradant le bois. Nous en proposons une liste non exhaustive en nous intéressant pour chacune des catégories; champignons, insectes, bactéries et térébrants marins, à leurs substrats de prédilection, leurs modes de dégradations ainsi qu'aux caractéristiques du bois ayant subi leur action de dégradation.

I.1.2.1. Champignons

Basidiomycètes

Les Basidiomycètes sont parmi les champignons représentant le risque le plus élevé pour le bois en termes de pertes de masse et de diminution des propriétés mécaniques. Ils réalisent leur nutrition par la sécrétion d'enzymes hydrolysant la cellulose en unités de glucose qui sont ensuite absorbées à travers la membrane de leurs hyphes. Les dégradations peuvent se traduire par des changements de couleur et d'odeur du bois, des pertes de densité et de rigidité ou encore un accroissement de la sensibilité au feu et des pertes de propriétés calorifiques. Si ce mode de nutrition est commun à l'ensemble des Basidiomycètes, ils le réalisent pourtant de façon plus ou moins quantitative selon les espèces et chacune d'entre elles possède son mode de dégradation propre. Les Basidiomycètes regroupent les pourritures brunes dites également cubiques et les pourritures blanches ou fibreuses qui se distinguent par leurs modes de dégradation et leurs substrats de prédilection (Rowell 2005a).

Les pourritures brunes telles que *Coniophora puteana* et *Fomitopsis palustris* s'attaquent aux hémicelluloses et à la cellulose grâce à un système complexe d'enzymes réductases. Elles sécrètent des endo-glucanases qui attaquent aléatoirement la cellulose. Cette dégradation très rapide est précédée par celle des parties cristallines de la cellulose qui est effectuée par des systèmes non enzymatiques oxydatifs H_2O_2/Fe^{2+} lors d'un cycle connu sous le nom de réaction de Fenton. La décristallinisation de la cellulose accroît alors sa sensibilité aux endo-glucanases (Ericsson & Wood 1985).

La réalisation de ce mode de nutrition par attaques enzymatiques nécessite des taux d'humidité du bois supérieurs à 22%. Quelques exceptions telle que *Serpula lacrymans* (la Mérule) peuvent procéder à la dégradation dès 20% d'humidité du bois grâce à leur propre apport en eau. Les pourritures brunes ne peuvent dégrader que la cellulose du bois qui devient alors brun et poudreux. La forme cubique de la dégradation représente le squelette résiduel de lignine brune qui se forme par extraction de l'eau du bois. L'aspect cubique est dû au séchage qui entraîne la formation de multiples craquelures dans les directions transversale et longitudinale. L'incapacité des pourritures brunes à attaquer la lignine explique un pourcentage de perte de masse maximal de 70% dans le cas d'une attaque par des pourritures brunes uniquement (Findlay 1967).

Contrairement aux pourritures brunes, les pourritures blanches comme *Coriolus versicolor* et *Trametes versicolor* sont capables de se nourrir de la totalité du bois (Findlay 1967). Elles possèdent, tout comme les pourritures brunes, des endo-glucanases qui attaquent la cellulose de façon aléatoire mais également des exo-glucanases attaquant les unités cellobiose et le glucose ainsi que des glucosidases spécifiques des oligosaccharides (Ericsson & Wood 1985).

La dégradation de la lignine met en jeu des enzymes phénol peroxydases comme la lignine peroxydase ou encore des lacases. Certaines pourritures blanches comme *Coriolus versicolor*

dégradent simultanément tout les composants du bois alors que d'autres plus sélectives dégradent préférentiellement les hémicelluloses et la lignine. Dans tout les cas la lignine est dégradée plus rapidement que la cellulose laissant pendant un temps un enchevêtrement de fibres de cellulose blanchâtres qui a donné son nom à ce type de pourriture (Kirk et al. 1980). Les pourritures blanches sont parfois utilisées par l'industrie de la pâte papier afin de débarrasser le bois de la lignine et de ne garder que la cellulose (Rowell 2005a).

Pourritures molles

On désigne par pourritures molles l'association de champignons inférieurs dégradant préférentiellement la cellulose des feuillus. Il en résulte un bois brunâtre presque noir et mou avec parfois même une pourriture cubique superficielle. Ces champignons peuvent être des Ascomycètes se reproduisant par la production de spores formés dans des asques comme *Chaetomium globosum* et *Hypocrea rufa* ou des Deutéromycètes, champignons imparfaits sans fructification sexuée connue, comme *Trichoderma harzianum* et *Cladosporium cladosporioides*. Ils se nourrissent en priorité des polysaccharides, la lignine restant par ailleurs intacte. Ce phénomène explique d'ailleurs que la couche S3 de la paroi secondaire des cellules et la lamelle moyenne riches en lignine restent intactes après une attaque de pourritures molles. Le plus fort de la dégradation est situé sur les parties amorphes de la cellulose. Des zones de lyse dans la couche S2 de la paroi secondaire uniquement sont caractéristiques des dégradations par les pourritures molles (Ericsson & Wood 1985).

Champignons de coloration

Moisissures et champignons de discoloration

Les moisissures colonisent le bois dans les tout premiers stades d'une attaque par des Basidiomycètes. Ce sont des Ascomycètes ou des Phycomycètes se nourrissant principalement des polysaccharides contenus dans le parenchyme. Elles se développent surtout en surface du bois ou en pénétrant par des cellules préalablement détériorées souvent par l'action de bactéries (Findlay 1967). Les moisissures nécessitent de forts taux d'humidité du bois (de 30 à 150%) et de l'air ambiant, le simple séchage de la surface du bois suffit d'ailleurs à les éradiquer.

Les champignons de discoloration sont largement représentés par les champignons du bleuissement comme *Aureobasidium pullulans*. Ce sont des Ascomycètes se propageant de la même façon que les moisissures à la différence qu'ils colonisent préférentiellement les résineux en s'infiltrant par les rayons du parenchyme où ils se nourrissent de l'amidon et des sucres simples. Ils n'affectent cependant pas les propriétés mécaniques du bois.

Certains de ces champignons sont qualifiés d'espèces cosmopolites car ils s'adaptent à toute sorte de substrat et d'environnement (Farmer 1967, Findlay 1967). Ainsi, *Aspergillus niger* est capable de se développer aussi bien dans les zones tièdes et humides que sur les sols glacés, dans les pâturages,

les environnements marins, les forêts ou encore les dunes. Cette espèce peut réaliser son métabolisme par l'hydrolyse des triglycérides des huiles en acides gras ce qui explique qu'elle soit à l'heure actuelle considérée comme l'un des principaux soucis des bois traités à l'huile (Cf. I.3.2.4).

I.1.2.2. Insectes

Insectes du bois frais

Les insectes dits "du bois frais" s'attaquent principalement aux arbres fraîchement abattus et parfois aux arbres sur pied présentant une pathologie. C'est le cas des scolytes comme par exemple l'*Ips typographe* dont la présence se manifeste par des piqûres noires sur la surface des grumes de feuillus et de résineux. D'autres bostryches comme *Bostrychus capucinus* se développent préférentiellement sur les feuillus. Ces insectes sont incapables de poursuivre leur développement dans du bois sec mais transmettent un champignon, *Ophiostoma polonicum* capable de s'attaquer à des arbres sains.

Insectes du bois d'œuvre

Certains insectes du bois d'œuvre ont un comportement de nidificateurs, c'est-à-dire qu'ils creusent le bois sans s'en nourrir et forment des cavités servant à leur reproduction. C'est le cas notamment des abeilles et fourmis charpentières qui forment un réseau de galeries de diamètres supérieurs à 12 mm (Rowell 2005a).

D'autres en revanche sont xylophages. Ils se nourrissent du bois qui constitue également leur habitation. C'est le cas des petites et grosses vrillettes (*Anobium punctatum* et *Xestobium rufovillosum*) s'attaquant aux résineux comme aux feuillus ou encore du capricorne des maisons *Hyloterpes bajulus* attaquant les résineux.

Les plus connus des insectes du bois d'œuvre sont les termites. Organisés en colonies composées de soldats, d'ouvriers et de reproducteurs, les termites sont considérés comme le pire agent de destruction du bois. On estime ainsi à 100 millions de dollars, les dégâts commis annuellement par les termites dans l'île d'Hawaï (Grace & Yamamoto 1994a). L'espèce la plus vorace est le termite souterrain *Coptotermes formosanus* présent dans les zones chaudes et humides de l'Est de l'Asie et du Sud des Etats-Unis (Cornelius & Osbrink 2001). Les termites agissent en creusant mécaniquement le bois et forment des galeries de la taille de plusieurs cellules, ils s'attaquent en priorité à la cellulose mais sont capables de se nourrir d'autres matériaux (Gold et al. 1999) et même d'en traverser d'autres à priori non comestibles pour atteindre une source de nourriture (Pitts-Singer & Forschler 2000). Ce comportement donne lieu notamment en Asie du sud-est à des dégradations d'éléments de maçonnerie ou encore de câbles électriques.

I.1.2.3. Bactéries

Les bactéries se développent en milieu anaérobie en se nourrissant des réserves contenues dans le parenchyme. Leurs terrains favorisés sont les bois gorgés d'eau en contact avec le sol, cet état permet leur propagation dans le matériau au gré des mouvements d'eau (Rossell et al. 1971, Singh et al. 1998). Les dégradations par les bactéries sont toujours quantitativement très limitées, elles sont cependant capables de dégrader les parois lignifiées et les bois avec de forts taux d'extractibles (Singh & Butcher 1990). On distingue plusieurs types de ces bactéries dégradant le bois de manière spécifique. Les bactéries tunnelles forment des lignes de dégradation en se propageant de façon linéaire. Les bactéries d'érosion, plus résistantes à l'oxygène, forment quant à elles des poches de dégradations localisées dans la paroi secondaire (Singh & Wakeling 1995).

I.1.2.4. Térébrants marins

On appelle térébrants marins les mollusques et crustacés foreurs du bois. On trouve généralement ces mollusques comme les tarets et pholades et les crustacés comme *Limnoria* et *Chelura* sur les pieds de pontons et les coques de bateaux.

Face aux risques que représentent ces organismes, des procédures de décision ont été mises en place afin de proposer des essences et des traitements adaptés à chaque type d'utilisation.

I.1.3. Méthodologie de la préservation

L'utilisation de bois comme matériau pour la construction nécessite la prise en compte de nombreux facteurs entre lesquels il faut trouver un équilibre. C'est dans un premier temps la performance requise qui est examinée. Les propriétés cibles qui peuvent être mécaniques, dimensionnelles, économiques ou même purement esthétiques sont définies. Cette première définition des objectifs permet d'effectuer une présélection des essences et traitements applicables. Vient ensuite l'évaluation du risque biologique auquel sera exposé le bois. On considère alors les conditions locales de service (données climatiques régionales, environnement marin, montagneux...) et d'exposition (nord, sud, exposition au soleil, possibilités de réhumidification...).

On définit également un temps de service. Chaque construction en bois est établie pour une durée de vie souhaitée. Cet objectif de durée agit de façon importante sur le choix de l'essence et éventuellement du traitement.

La mise en situation du bois est résumée par la norme EN 335-1 qui répertorie les cas d'exposition selon cinq classes d'emploi de la simple utilisation de bois en intérieur chauffé jusqu'à l'exposition en milieu marin (figure 1). Une fois la classe d'emploi déterminée, le choix de l'essence est réalisé par consultation de la norme EN 350-2 qui précise notamment la classe d'imprégnabilité des principales

essences (figure 2) et de la norme EN 460 qui propose un guide des classes de durabilité exigées selon la classe d'emploi.

L'absence d'essences naturellement durables dans le cas d'exposition considéré conduit à envisager un traitement additionnel du bois dépendant du cas d'exposition. Des traitements efficaces pour la classe 2 comme les borates peuvent être inapplicables pour une classe supérieure pour des problèmes de lessivage trop important. La norme EN 599-1 définissant les spécifications par classe d'emploi indique en effet qu'un produit insecticide en classe 3 doit conserver son efficacité après un délavage effectué selon la norme EN84. De même certains traitements efficaces en classe 4 engendrent des suintements ou des émissions toxiques qui les rendent inapplicable en intérieur.

La politique de préservation s'oriente désormais vers le "fit for purpose", action visant à ne pas traiter le bois pour une classe supérieure à son utilisation par considération de sa durée de vie souhaitée.

Classes d'emploi	Situation générale en service	Description de l'exposition à l'humidification en service	Agents biologiques	
1	A l'intérieur, sous abri	sec	Coléoptères foreurs du bois	En cas de présence possible de termites cette classe est désignée 1T
2	A l'intérieur ou sous abri	occasionnellement humide	Comme ci-dessus + champignons de discoloration + Champignons de pourriture	En cas de présence possible de termites cette classe est désignée 2T
3	3.1 A l'extérieur, au-dessus du sol, protégé 3.2 A l'extérieur, au-dessus du sol, non protégé	occasionnellement humide fréquemment humide		En cas de présence possible de termites cette classe est désignée 3.1T ou 3.2T
4	4.1 A l'extérieur, en contact avec le sol et/ou l'eau douce 4.2 A l'extérieur, en contact avec le sol (sévère) et/ou l'eau douce	A prédominance ou en permanence humide Humide en permanence	Comme ci-dessus + Champignons de pourriture molles	En cas de présence possible de termites cette classe est désignée 4.1T ou 4.2T
5	Dans l'eau salée	Humide en permanence	Champignons de pourriture Champignons de pourriture molle Térébrants marins	A Térédinidés Limnoria
				B comme A +Limnoria tolérant à la créosote
				C comme en B + pholades

Figure 1. Extrait de la norme EN 335-1. « Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois-Définition des classes d'emploi »

NOM COMMUN	NOM SCIENTIFIQUE	ORIGINE	MASSE VOLUMIQUE (FOURCHETTE ET MOYENNE À 12 % D'HUMIDITÉ)	DURABILITÉ NATURELLE				IMPRÉGNABILITÉ		LARGEUR DE L'AUBIER (indication)
				CHAMPI-GNORS	CAPRI-CORNE	VRIL-LETTES	TER-MITES	BOIS PARFAIT	AUBIER	
Douglas	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Amérique du Nord	510-530-550	3	S	S	S	4	3	2 à 5 cm
		Cultivé en Europe	470-510-520	3-4	S	S	S	4	2-3	2 à 5 cm
Épicéa	<i>Picea excelsa</i>	Europe	440-460-470	4	SH	SH	S	3-4	3v	non distinct
Pin maritime	<i>Pinus pinaster</i>	Europe du Sud et du Sud-ouest	530-540-550	3-4	S	S	S	4	1	supérieure à 10 cm
Pin sylvestre	<i>Pinus sylvestris</i>	Europe	500-520-540	3-4	S	S	S	3-4	1	2 à 10 cm
Sapin	<i>Abies pectinata</i>	Europe, Amérique du Nord	440-460-480	4	SH	SH	S	2-3	2v	non distinct
Châtaignier	<i>Castanea sativa</i>	Europe	540-590-650	2		S	M	4	2	2 à 5 cm
Chêne	<i>Quercus pedunculata et Quercus sessiflora</i>	Europe	670-710-760	2		S	M	4	1	2 à 5 cm
Hêtre	<i>Fagus sylvatica</i>	Europe	690-710-750	5		S	S	1	1	non distinct
Peuplier	<i>Populus spp.</i>	Europe	420-440-480	5		S	S	3v	1v	non distinct

Durabilité naturelle
 - Champignons (durabilité du bois parfait) : 1 = Très durable, 2 = Durable, 3 = Moyennement durable, 4 = Faiblement durable, 5 = Non durable
 - Capricorne et vrillettes : S = Aubier sensible, SH = Bois parfait sensible (essences à aubier non distinct)
 - Termites (durabilité du bois parfait) : D = Durable, M = Moyennement durable, S = Sensible
 Imprégnabilité : 1 = Imprégnable, 2 = Moyennement imprégnable, 3 = Peu imprégnable, 4 = Non imprégnable
 La lettre « v » qui suit le chiffre signifie que l'imprégnabilité est variable.

Figure 2. Extrait de la norme EN 350-2. Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Durabilité naturelle du bois massif - Partie 2 : guide de la durabilité naturelle du bois et de l'imprégnabilité d'essences de bois choisies pour leur importance en Europe.

L'imprégnabilité des essences, c'est-à-dire leur perméabilité aux différents traitements doit être examinée. Si, à l'issue de cette réflexion, aucune essence n'a pu être sélectionnée, il faut revoir la conception de l'œuvre voire redéfinir les propriétés ciblées.

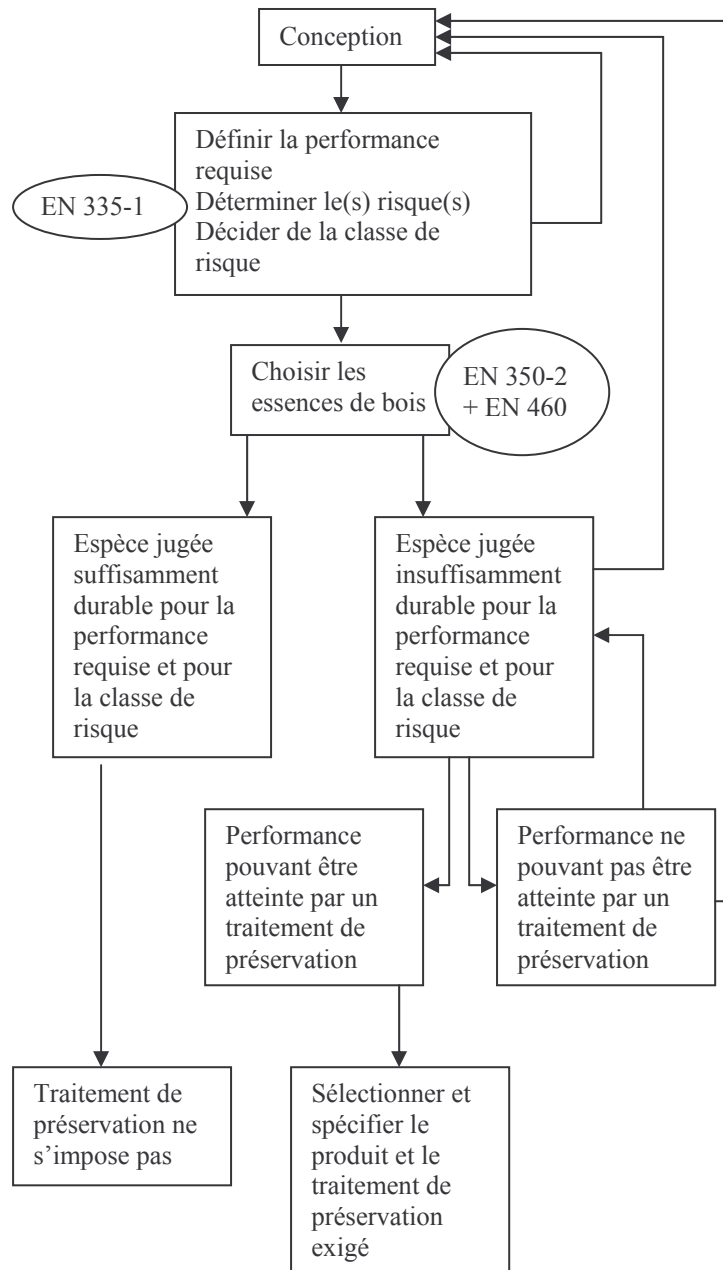


Figure 3. Méthodologie du choix de la préservation du bois

Face une demande grandissante en bois, l'utilisation exclusive d'essences naturellement durables et de bois purgés d'aubier a rapidement montré ses limites d'approvisionnement. Les industries se sont tournées vers l'utilisation d'essences peu durables comportant de l'aubier chimiquement traité.

I.1.4. Historique de la préservation chimique du bois

S'il est impossible de déterminer exactement vers quelle époque ont commencé les premiers actes de préservation du bois, on estime généralement que la préservation à l'état industriel a débuté dans la première moitié du 19^{ème} siècle avec l'invention d'un procédé d'imprégnation du bois par vide-pression, le procédé à "cellules pleines" dit procédé Bethell du nom de son inventeur (Connell 2004).

Ce procédé encore utilisé couramment de nos jours fut amélioré au début du 20^{ème} siècle, il s'agissait alors principalement d'imprégner le bois avec des produits huileux lourds comme la créosote. La recherche de nouvelles formulations de produits de traitements prend de l'essor dans les années 1930, on cherche alors à améliorer l'efficacité de préservation des formulations contre les champignons et les insectes xylophages. Les recherches évolueront progressivement vers une meilleure fixation des produits dans le bois puis plus récemment vers une diminution de l'impact des traitements sur l'environnement par l'avènement de nouvelles molécules et de nouvelles formulations.

Nous proposons un bref récapitulatif des caractéristiques des principaux traitements du bois au cours du temps (figure 4). Les traitements dominant le marché de la préservation en termes de volumes de bois traités sont, dans l'ordre chronologique, la créosote sous ses différentes formulations puis les pentachlorophénol (PCP) et leurs dérivés et enfin les sels métalliques de Chrome Cuivre Arsenic (CCA). Ces formulations ont progressivement perdu du terrain mais cohabitent encore aujourd'hui.

Année	Produit/Procédé
1681	Créosote
1838	Procédé Bethell (cellules pleines)
1902	Procédé Rueping (cellules vides)
1906	Procédé Lowry (cellules vides)
1928	Acide cuivre-chrome
1931	Pentachlorophénol (PCP)
1933	Formulations Chrome-Cuivre-Arsenic (CCA)
Années 1950	Trempe diffusion avec des borates inorganiques
Années 1980	Composés Alkyl ammonium
Années 1990	Formulations sans arsenic ni chrome

Figure 4. Chronologie d'utilisation des produits et procédés de traitement du bois (Barnes & Murphy 1995)

La créosote par exemple est toujours utilisée pour le traitement des traverses de chemin de fer. Ce produit peut être chronologiquement considéré comme le premier produit industriel de préservation du bois.

Créosote

La créosote est un produit huileux complexe constitué majoritairement d'hydrocarbures polycycliques tels que le phénol, le crésol, le xylénol, la pyridine, la quinoline ou encore le naphthalène. L'obtention de la créosote est réalisée le plus souvent par chauffage du charbon à haute température (Jodin 1994).

Utilisée dès les débuts de la préservation industrielle pour sa bonne efficacité contre les organismes de dégradation du bois, la créosote a depuis montré ses limites d'utilisation du fait de son fort impact négatif sur l'environnement et la santé humaine. La créosote est classée parmi les produits toxiques pour les utilisateurs. Ce produit est lessivable (Kang et al. 2003) et contamine les sols et les milieux

aquatiques où il se montre fortement toxique pour la plupart des organismes (De Mey & Leegwater 1990). Les sites de traitement doivent donc impérativement comporter des systèmes de récupération des eaux de pluie. Les bois créosotés en fin de vie sont considérés comme des déchets dangereux et leur combustion ou leur retraitement reste problématique (Legay et al. 1998). Des efforts de recherche ont été consentis pour mettre au point de nouvelles formulations de créosote à moindre impact comme par exemple les formulations claires (Doi et al. 1990, Greaves et al. 1985), mais la créosote, reconnue comme cancérigène à cause de la présence de benzopyrène, a été restreinte d'utilisation par l'union européenne et a perdu du terrain en Europe au profit notamment des PCP.

Pentachlorophénol (PCP)

Mis au point dans les années 1930, le pentachlorophénol se présente sous la forme d'un solide blanc cristallisé très peu soluble dans l'eau (Jodin 1994).

Ce produit est utilisé sous forme diluée dans des solvants organiques pour le traitement des bois exposés à des classes d'emploi élevées. Il est notamment un des rares produit apportant une efficacité satisfaisante contre les champignons de bleuissement (Barnes & Murphy 1995). Moins lessivable que la créosote, il n'en reste pas moins sensible au ruissellement des eaux de pluies. Il est une source de pollution pour les sols et les eaux et présente notamment une forte phytotoxicité (Marchal et al. 1995), il est de plus très peu dégradable (Wang et al. 1998). Les PCP sont également toxiques et tératogènes pour l'être humain, et les bois traités aux PCP en fin de vie sont à ce titre considérés comme des déchets dangereux (Legay et al. 1998). L'inhalation de composés volatils issus des PCP ou le contact avec la peau doivent être évités (Rowell 2005b).

Sels métalliques de Chrome-Cuivre-Arsenic (CCA)

Les sels métalliques de Chrome Cuivre Arsenic furent mis au point vers la fin des années 1930 avec comme principal cahier des charges de se fixer durablement par liaison chimique sur le bois. Il existe plusieurs formulations de CCA comportant différentes proportions d'oxydes de cuivre (CuO), de chrome (CrO_3) et d'arsenic (As_2O_5). Les formulations de CCA fournissent une très bonne résistance contre les champignons, les insectes comme les termites (Grace 2003) et même les térébrants marins, bien qu'il soit désormais interdits en classe d'emploi 5. Le bon spectre d'action des CCA est du à l'action complémentaire des trois oxydes métalliques. Le cuivre est efficace contre les champignons, l'arsenic agirait plutôt sur les insectes et le chrome jouerait le rôle de fixateur sur le bois (Barnes & Murphy 1995, Vinden 1984). Les avis divergent cependant encore sur cette répartition des rôles, notamment sur le rôle fixateur du chrome qui reste néanmoins le moins lessivable des trois métaux devant l'arsenic puis le cuivre.

En dépit de ces bons résultats, de nombreuses études ont prouvé la toxicité aussi bien aiguë que chronique du CCA vis-à-vis de l'Homme et des animaux. Les sels de CCA sont une source de

pollution pour les eaux ainsi que les sols où ils s'accumulent pendant de longues périodes. La perturbation de la photosynthèse et donc de la production végétale primaire provoquée par le CCA peut à terme conduire à la déstabilisation de tout un écosystème (De Mey & Leegwater 1990).

Conscient des problèmes de santé publique et d'impact environnemental posés par ces traitements, le législateur a mis en place, en France, en juin 2004 des restrictions quant à leur manipulation lors du traitement et leur exposition au public. Cette démarche s'est accompagnée d'une prise de conscience du grand public qui a entraîné les industriels de la préservation à placer le respect de l'environnement et la santé au centre de leurs préoccupations.

I.1.5. Evolution de la politique publique et industrielle de préservation

Le marché européen du traitement du bois est en pleine expansion. Ainsi, le volume annuel traité au début des années 2000 était de 18 millions de m³, c'est-à-dire le double du volume du début des années 1990. Cette évolution serait en grande partie due à l'entrée sur le marché des fournisseurs de bois Est-européens permettant d'avoir un approvisionnement en bois quantitatif et régulier. Cette émergence de l'Europe de l'Est s'est également traduite par un agrandissement de la capacité de traitement dans les pays Baltes et la Russie alors que l'Union Européenne, remettant en cause ses pratiques de traitement et de production des substances chimiques, commençait à se doter d'une législation adaptée au contrôle de ses substances dans un objectif de protection des personnes et de l'environnement.

I.1.5.1. Existing Substance Regulations (ESR)

L'ESR fut une des premières initiatives de l'Union Européenne visant à l'évaluation et la réduction des risques pour tous les produits sur le marché européen.

Le 7^{ème} amendement de la directive sur les substances dangereuses (67/548/EC) prévoyait l'évaluation et le possible retrait du marché des substances nocives. Il visait notamment à renforcer l'évaluation avant commercialisation. En pratique, cette initiative s'avéra relativement efficace pour les produits mis au point après 1981, ses recommandations furent en revanche peu suivies concernant les produits mis sur le marché avant cette date. On estime qu'en 2004, seuls 17 d'entre eux avaient été soumis à évaluation. Cette démarche tend à être remplacée par une nouvelle procédure, le REACH (Connell 2004).

I.1.5.2. REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals)

Le REACH vise à délivrer des autorisations de production pour les produits respectueux de la santé humaine et de l'environnement tout en cherchant à dynamiser l'innovation et la compétitivité. Plus contraignant que les procédures précédentes, le REACH permet un contrôle accru des substances

produites dans l'Union Européenne mais s'avère très peu efficace vis-à-vis de celles produites hors UE et importées en Europe. Le REACH réglemente notamment les substances utilisées pour la formulation des produits de traitement du bois ou encore les finitions. Les molécules biocides tombent quant à elle sous le coup de la Biocidal Products Directive (Hughes 2004).

I.1.5.3. Directive "Biocide" (Biocidal Products Directive)

La directive 98/8/CE du 16 février 1998 dite "directive biocide" concerne la mise sur le marché des molécules biocides actives. Cette directive ordonnait l'évaluation à partir de 1998 et dans un délai de 10 ans de toutes les molécules répertoriées comme biocides en termes de risque pour l'environnement et de toxicité sur l'être humain. Les producteurs de ces substances étaient appelés à déposer un dossier le plus complet possible sur la substance qu'ils étaient désireux de pouvoir continuer à commercialiser. La commission attribuait alors l'évaluation de la substance à une autorité jugée compétente et indépendante des intérêts liés à cette substance (Aston 2004, Hughes 2004). Cette réglementation concerne entre autres 23 biocides utilisés pour la préservation du bois. En 2004, 360 substances soit environ 37% des biocides avaient fait l'objet d'un dossier et passé l'évaluation avec succès. Certains solvants comme l'éthanol servant pour la formulation des produits de traitements et des matières actives comme le TBTO ou encore deltamethrine sont encore en cours d'évaluation. Cette directive devrait avoir pour effet un meilleur contrôle des biocides par la réduction de leur nombre sur le marché (Connell 2004).

L'aboutissement à cette directive biocide de 1998 émane, pour le bois, d'une longue série de directives mises en place depuis les années 1970.

I.1.5.4. De la substance au procédé

La directive 76/769/EC "Marketing and Use" sur la commercialisation et l'utilisation des substances dangereuses fut pendant longtemps un des atouts les plus efficaces pour réguler le marché de ces substances. Elle fut par la suite renforcée par une multitude de directives étendant l'action réglementaire de l'Union Européenne au-delà des produits de traitements, jusqu'aux bois traités et aux déchets que constituent ces bois en fin de vie.

Les premières directives concernaient tout d'abord les produits de traitement eux-mêmes, c'est le cas du 8^{ème} amendement sur l'Arsenic (89/677/EC), du 9^{ème} amendement sur les Pentachlorophénol (91/173/EC) ou encore du 13^{ème} amendement sur la Créosote (92/C157/05). Ces directives mettaient en lumière les problèmes causés par ces produits sans pour autant en restreindre énormément l'usage. Il faudra attendre les années 2000 pour voir la mise en place de deux directives majeures : la "Directive CCA " (2000/532/CE) et la "Directive Créosote" (2001/90/CE) qui précisent que l'utilisation de ces substances doit « [...] être réservée aux cas de nécessité absolue [...] pour un usage

exclusivement professionnel et industriel lorsqu'il est improbable que le public entre en contact avec ces substances... ». Ces directives introduisent également la notion de bois traité en tant que déchet dangereux devant nécessairement être pris en charge par l'utilisateur.

La législation européenne s'oriente désormais vers une approche globale du risque lié au traitement du bois, en s'intéressant non seulement aux produits de traitements mais également aux émissions potentielles sur les sols, l'eau et l'air (Integrated Pollution Prevention and Control Directive IPPC 96/61/EC, Solvent Emissions Directive 1999/13/EC) ou encore à la prise en charge des déchets de bois traités (Landfill Directive 1999/31/EC).

Les directives futures constitueront une approche encore plus globale incluant la consommation énergétique des procédés mis en jeu pour la mise en service du bois: coûts énergétiques du transport, de la transformation, du traitement, de la mise en œuvre et du recyclage. Ce type d'approche est déjà largement mis en œuvre par certains industriels depuis les années 1990 sous l'appellation ACV (Analyse du Cycle de Vie) dans un but financier ou marketing vis-à-vis de consommateurs de plus en plus soucieux des problèmes de développement durable.

Au regard des réalités écologiques et de cette nouvelle réglementation de plus en plus exigeante, il semble que la filière de préservation du bois ait un besoin urgent d'alternative efficace et à faible impact sur l'environnement et la santé. L'utilisation du bore apparaît dans cette optique comme une solution tout à fait acceptable. Cet élément, abondant sous forme minérale, est connu depuis une cinquantaine d'années pour son efficacité contre les organismes de dégradation du bois. Le bore présente également une faible toxicité envers les mammifères et l'environnement en général.

I.2. Bore et préservation du bois

I.2.1. Généralités

I.2.1.1. Répartition et propriétés physico-chimiques

Le bore est un élément chimique de symbole atomique B. C'est un métalloïde trivalent que l'on trouve abondamment dans la nature où il constitue 0,001% de la croûte terrestre sous forme de borates, c'est-à-dire sous une forme oxygénée combinée à du sodium de formule $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à l'état anhydre (Tartari & Camusso 1998). Il est extrêmement rare de trouver dans la nature du bore à l'état pur et il est d'ailleurs peu aisé de le produire. Cette difficulté d'isolement du bore s'explique car il se comporte comme un acide de Lewis, se liant donc aisément aux espèces riches en électrons.

En dehors de ses formes inorganiques, on trouve le bore inclus dans des corps organiques oxygénés sous un grand nombre de forme comme les esters orthoborates $\text{B}(\text{OR})_3$, les borates d'acyle $\text{B}(\text{OCOR})_3$, les peroxy borates $\text{B}(\text{OOR})_3$ ou encore les acides boroniques $\text{RB}(\text{OH})_2$. Tous ces corps peuvent être considérés comme des dérivés de l'acide borique (Lloyd 1998). L'acide borique se présente sous la forme d'un cristal incolore, inodore et transparent ou sous forme de poudre blanche. Il hautement soluble dans l'eau de façon thermo-dépendante (tableau 1). Le borax est un cristal blanc soluble dans l'eau et le glycérol mais insoluble dans l'alcool (Merck 2006). Ses dérivés les plus connus sont le métaborate (NaBO_2), le sodium perborate ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et les sodium pentaborate ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Lloyd 1998).

Tableau 1. Solubilité dans l'eau des composés minéraux borés (gramme de corps/ 100g d'eau) (Perry 1995).

Composé	Formule	Température (°C)										
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Acide borique	H_3BO_3	2.70	3.57	5.04	6.60	8.72	11.5	14.8	16.6	23.8	30.4	40.2
Anhydride borique	B_2O_3	1.10	1.50	2.20	-	4.00	-	6.20	-	9.50	-	15.7
Bromure	BBr_2	4.20	3.40	3.20	3.13	-	-	-	-	-	-	-

Le bore sous forme d'acide borique ou plus probablement sous sa forme ionisée de tetrahydroxy borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ présente la propriété de former des complexes de chélates avec certains diols en conformation -cis. Cette propriété est d'ailleurs à l'origine d'une bonne part de l'action préservatrice du bore dans le bois. La complexation s'effectue par une rapide estérification dépendante des conditions stoechiométrique et du pH. Ainsi, un excès de borate par rapport au diol conduira à la formation d'un mono-ester alors qu'un excès de diol favorisera la formation du diester (Lloyd 1998).

I.2.1.2. Assimilation du bore par les plantes

Le bore est classé parmi les oligo-éléments et intervient dans le métabolisme d'un grand nombre de plantes. De nombreuses études ont prouvé que lorsque la concentration du bore dans le sol est trop faible ou que son absorption est empêchée au niveau des racines, les plantes souffrent d'une carence en bore se manifestant souvent par l'incapacité à former de nouvelles feuilles et même parfois par la dégénérescence du cœur végétatif, dans le cas de la betterave ou du chou (Legrand et al. 2003). Ainsi, des expériences de nutrition de plants de tabac ont permis de mettre en évidence le rôle positif du bore dans l'assimilation des nitrates par cette plante. Les enzymes activées par cet apport de bore catalysent la formation de protéines conduisant à une augmentation de la masse sèche des plants de tabac (Ruiz et al. 1998). De même une recherche comparable sur du pin *Pinus contorta* a montré que le bore ajouté parallèlement à de l'azote a un effet notable sur la vigueur de la croissance de ces arbres (Brockley 2003).

Le bore est également impliqué dans la formation des parois cellulaires en se liant notamment avec les molécules comportant des groupements hydroxyles en conformation *-cis* comme la pectine. Le bore peut former des esters diols stables avec les furanoses-*-cis* (Loomis & Durst 1992) ou encore avec le rhamnogalacturonan II (Ishii & Matsunaga 2005) ce qui se traduit par la création de parois cellulaires. Ce phénomène a été mis en évidence plus spécifiquement dans le cas de *Pinus densiflora* (Shimokawa et al. 1999). La capacité du bore à se lier aux polyols trouve également son application dans le traitement du bois, le bore formant des esters diol avec les groupements hydroxyles du bois ou des métabolites utilisés par les champignons xylophages comme nous le verrons par la suite (Lloyd 1997).

I.2.1.3. Utilisation du bore en médecine

L'organisation mondiale de la santé a classé le bore comme « élément trace probablement essentiel » et recommande une consommation de 0,5 à 1 mg de bore par jour. Bien que ses mécanismes exacts d'action ne soient pas totalement connus à l'heure actuelle, on sait déjà que le bore participe à la régulation métabolique comme par exemple la production d'hormones telles que les œstrogènes et la testostérone. Le bore est omniprésent dans l'alimentation courante et notamment dans les fruits et légumes (1,5-3 mg/100g), on le trouve également dans l'eau de consommation (0,005-4,3 mg/l) où il est présent de part le lessivage de l'écorce terrestre (Mangas & Samman 2001). La présence de bore à faible dose dans l'eau de consommation (<1mg/l fixé par la directive européenne 98/83/CE) serait même un facteur prolongeant la vie des êtres humains (Yazbeck et al. 2005).

Le bore sous forme d'acide borique est également utilisé pour le traitement de certaines infections vaginales comme antifongique et antiseptique doux (Sobel et al. 2003).

I.2.1.4. Utilisation du bore dans l'industrie

Outre la fonction de régulation métabolique des plantes exploitée par l'industrie des engrais, le bore connaît de nombreuses applications et ce depuis très longtemps.

Les Chinois, 300 ans avant Jésus Christ, et les Romains plus tard utilisaient déjà des composés borés pour la fabrication du verre ce qui est encore le cas aujourd'hui. Le bore améliore la résistance des verres borosilicatés aux chocs thermiques et des fibres de verre pour le textile et l'isolation (Carlsson 1979), il peut alors y être trouvé sous forme d'acide borique ou encore de calcium borate (Zorin et al. 1981). Le bore est présent dans les émaux et les céramiques de haute technologie pour les mêmes raisons (Kardashev et al. 2001, Uskova et al. 1981). Ces mêmes propriétés ont permis le développement d'acier possédant de meilleures qualités thermiques (Morozov et al. 1972) ou une plus grande dureté grâce notamment à des traitements de surface (Nosov & Yurasov 1995).

Le bore est utilisé dans les lessives comme agent de blanchissement. L'analyse des taux de bore dans les eaux est d'ailleurs un bon indicateur de pollution par les lessives. La présence anormalement élevée de bore permet de visualiser des pollutions par ailleurs difficilement analysables (Eisenhut & Heumann 1997, Grischek et al. 1996).

L'industrie de la préservation du bois utilise couramment le bore à l'heure actuelle du fait de ses propriétés biostatiques et biocides. Il existe une multitude de traitements au bore impliquant différents produits et procédés selon les types d'utilisation. La forte solubilité du bore dans l'eau ainsi que sa faible toxicité en ont fait un des produits les plus courant de la préservation pour les applications en classes d'emploi faibles.

I.2.2. Traitement du bois par des produits borés

I.2.2.1. Traitements préventifs

On distingue deux types de traitements préventifs : le traitement par trempage-diffusion et le traitement par vide-pression. Un troisième procédé par vaporisation est parfois utilisé mais il ne concerne qu'un petit volume de bois traité annuellement.

Traitement du bois par trempage-diffusion

Le traitement par trempage-diffusion est le plus classiquement utilisé pour l'imprégnation du bois par des produits hydrosolubles comme ceux à base de bore. Selon la loi de diffusion de Fick, une substance a tendance à diffuser de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée en cette substance. La pénétration du produit est donc assurée par le phénomène de diffusion simple suivant le gradient de concentration. La pièce à traiter est plongée dans une solution concentrée pendant quelques minutes puis enveloppée de façon à limiter le séchage et laissée en cet état pendant plusieurs semaines

afin de compléter la diffusion du bore. Pour le bois massif, il est donc important de maintenir une forte concentration de produit en contact avec la pièce pour obtenir une imprégnation profonde (Harrow 1951).

Ce phénomène qui dépend hautement de l'humidité du bois (Chen et al. 1997) est complexe pour des humidités inférieures au point de saturation des fibres (PSF) car il faut tenir compte des vides laissés dans le bois, la diffusion dépend alors également de la densité du bois ou encore de la direction du grain (Christensen 1951). La diffusion ne dépend, en revanche, que du temps et de la température pour des humidités du bois supérieures au PSF (Schoeman et al. 1998) car on se trouve alors dans le cas de la loi de diffusion de Fick. Partant de cette observation concernant l'action de la température, les expérimentateurs ont cherché à faire varier les températures de traitements afin d'accélérer la diffusion.

L'action de la température est doublement importante car la solubilité du bore est thermo-dépendante (Barnes et al. 1993, Perry 1995) (tableau 1). Une haute température permet donc d'avoir une diffusion rapide mais également de traiter le bois avec des solutions plus concentrées, ce qui peut être intéressant pour des applications esthétiques pour lesquelles on veut empêcher le développement de champignons de discoloration.

Une alternance de trempages chauds puis froids permet d'améliorer la pénétration et d'accélérer le traitement. Ce traitement suivi d'un chauffage à 60°C procure le même taux d'acide borique dans le bois en sept jours qu'un traitement par trempage simple en huit semaines (Mc Quire & Goudie 1972). De nombreuses améliorations du processus de trempage ont été proposées comme par exemple l'incision des bois ou les prétraitements à la vapeur (Byrne & Morris 1997).

Ce procédé de traitement ne comporte cependant pas que des avantages. On doit, tout d'abord, noter que les traitements prennent beaucoup de temps, il faut compter environ un mois pour le traitement complet. De plus, la forte humidité nécessaire au traitement est souvent atteinte dans l'aubier mais difficile à obtenir dans le duramen. Enfin, le chauffage des solutions est souvent une nécessité, ce qui impose un surcoût énergétique et la présence d'extractibles dans le bois peut souiller les solutions de traitements (Cookson et al. 1998, Vinden et al. 1985).

Traitement par vide-pression

Le traitement par vide-pression, utilisé sur bois vert comme sur bois sec est, à l'heure actuelle, le plus efficace en terme de rétention initiale (Lebow & Morell 1989, Morris et al. 1996)

Certains procédés sont dits "à cellules pleines" comme le procédé Bethell qui comporte une première phase de dépression qui vide les cellules et une deuxième phase de surpression qui les remplit. Ce traitement est utilisé lorsque l'on veut obtenir des taux de rétention élevés de l'ordre de

3.2% BAE (Boric Acid Equivalent) en masse dans le cas des borates pour le Banak (*Virola spp.*) (Barnes et al. 1989).

D'autres procédés vide-pression sont dits "à cellules vides". C'est le cas du procédé Lowry qui ne comporte pas de phase de dépression. Le produit est directement injecté à pression atmosphérique dans l'autoclave et la phase de surpression suivante entraîne sa pénétration avant son réessuyage lors du retour à pression atmosphérique. Ce procédé permet de tapisser l'intérieur des cellules sans maintenir la saturation des pores du bois. Les taux de rétentions obtenus sont naturellement plus bas que pour les procédés à cellules pleines, de l'ordre de 2.7% BAE pour le Banak (*Virola spp.*).

Un autre type de procédé à cellules vides dit procédé Rueping comporte une préphase de surpression qui comprime l'air à l'intérieur du bois, le produit est alors injecté et la pression augmentée afin de faciliter la pénétration. Le retour à pression atmosphérique entraîne l'expansion de l'air qui expulse le liquide laissant ainsi une simple couche de produit tapissant les cellules. Un vide dit de réessuyage peut également être appliqué.

De nombreuses variantes des procédés vide-pression existent avec chacune leurs taux de rétention propres. Ainsi le procédé double-vide procure des taux de rétention d'environ 2.6% BAE, la succession de cycles de pression aboutit à une rétention d'environ 2.5% BAE et le vide simple à environ 1.6% BAE.

Ces procédés sont tous plus efficaces que les traitements par diffusion fournissant des rétentions d'environ 0.5% BAE (Barnes et al. 1989). Ils permettent de plus de traiter des bois secs et les temps de traitements sont courts, de l'ordre de quelques jours. Le produit utilisé en circuit fermé, ne nécessite par ailleurs aucune manutention.

Les traitements par vide-pression restent cependant nettement plus coûteux en énergie que les traitements par diffusion et sont appliqués pour des cas précis où une forte rétention initiale est exigée (Byrne & Morris 1997).

D'autres traitements incluant des borates sont utilisés exclusivement en traitement curatif.

I.2.2.2. Traitements curatifs

Bâtonnets boraciques

La méthode des bâtonnets boraciques consiste à introduire un bâtonnet de bore solide (acide borique ou borax) au cœur d'une zone infestée, le plus souvent dans un trou foré spécialement. L'humidification du bâtonnet entraînant la diffusion du bore, cette méthode est utilisée exclusivement pour des traitements curatifs sur des bois à forts taux d'humidité ou exposés à des sources d'humidification importantes. Les bâtonnets doivent être placés en fonction du point d'entrée de l'eau dans la pièce afin de favoriser la diffusion du produit. C'est ce qui explique que cette méthode marche

peu pour de faibles taux d'humidité (Dickinson 1990). On estime en générale qu'un taux d'humidité de 80% est efficace (Barnes et al. 1989) mais un taux d'humidité de 25 à 30% serait suffisant (Highley & Ferge 1995). La mauvaise diffusion dans la direction perpendiculaire au grain peut être à l'origine du développement de dégradations en surface alors que l'intérieur est bien protégé (Schmidt 1990). Ce traitement est néanmoins considéré comme efficace en classe d'emploi 3 (Morrell et al. 1992).

Cette méthode est intéressante en tant que traitement curatif mais son efficacité est limitée dans le temps. En effet, elle est capable de fournir rapidement des taux de borates suffisants pour éradiquer la plupart des champignons xylophages mais elle est souvent inefficace contre les moisissures et les champignons de bleuissement. De plus, des études ont montré que l'efficacité contre les champignons xylophages n'est plus assurée au bout de trois ans en extérieur à cause du lessivage excessif des borates (Schmidt 1990).

L'efficacité des bâtonnets est également limitée dans l'espace. La propagation par diffusion rencontre parfois des zones de pénétration variable, notamment dans le duramen. Ces vides sont alors susceptibles d'être attaqués par les champignons xylophages (Highley et al. 1996).

Traitement par badigeonnage

Le badigeonnage est utilisé comme traitement curatif ou parfois préventif dans les cas de renforcement *in situ* de parties de pièces surexposées aux risques de dégradations. Il met en jeu des produits de préservations pâteux permettant d'avoir de fortes concentrations de bore au contact du bois. Ces produits contiennent du bore en combinaison avec d'autres molécules comme le naphtéate de cuivre dont le bore facilite la pénétration ou encore le glycol et le polyéthylène glycol (Mamers et al. 1997). Ces combinaisons posent parfois des problèmes de complexation, le bore n'étant plus forcément accessible pour jouer son rôle de biocide. L'importante viscosité de ces produits pose également des problèmes de diffusion. Les esters de glycol ne libèrent pas assez de bore sous forme ionique pour éradiquer une attaque de termites Formosan (Grace & Yamamoto 1992, 1994a, Lloyd et al. 1990). De plus, une trop faible humidité ne permet pas à ce traitement diffusif de pénétrer profondément dans la pièce (Williams & Puettmann 1997).

Traitement par injection

Le traitement par injection utilisé *in situ* consiste à percer la pièce à traiter en différents endroits puis à y injecter le produit de préservation en permettant notamment de s'affranchir des caractéristiques d'humidité du bois. Ce procédé n'étant pas basé sur la diffusion, il présente le défaut majeur de procurer un traitement non homogène dans le volume de la pièce. En effet, la simple injection de produit dans le bois anisotrope ne garantit pas l'accession du produit à toutes les parties de la pièce. Il faut alors multiplier les orifices d'injection ce qui alourdi la procédure de traitement.

Traitement par des mousses de DOT

L'application de mousses de Didécyl Octaborate Tétrahydrate (DOT) est très peu utilisée. Ce traitement permet néanmoins de traiter avec efficacité des bois d'humidité inférieure à 10% (Robinson et al. 1996).

I.2.2.3. Toxicité du bore

Toxicité vis-à-vis des organismes de dégradation du bois

Les seuils de toxicité des produits borés peuvent être exprimés selon deux unités :

Le kg/m^3 BAE (Boric Acid Equivalent) est la masse d'acide borique équivalente à la masse de produit de traitement en termes de masse de bore par m^3 de bois. Le produit de traitement utilisé est alors précisé. Un seuil en kg/m^3 BAE sans précision sur le produit implique que le produit utilisé est l'acide borique.

Le % BAE (Boric Acid Equivalent) est le pourcentage exprimant la masse de bore dans le produit par rapport à la masse de bore contenu dans l'acide borique, le tout étant exprimé par rapport à la masse anhydre du bois.

Exemple : 4,5 kg d'acide borique dans un m^3 de bois de masse volumique $450 \text{ kg/m}^3 = 1\% \text{ BAE}$

Le fait d'exprimer les seuils d'efficacité des produits borés par rapport à l'acide borique permet de comparer leurs effets en tant que produit de préservation du bois.

Seuils d'efficacité vis-à-vis des insectes

L'effet insecticide et notamment termicide du bore est à présent reconnu de façon unanime (Lloyd 1993). La détermination du seuil d'efficacité minimum des différents produits borés n'a depuis lors cessé d'être au centre des recherches. Le tableau 30 annexe A résume de façon non exhaustive les seuils d'efficacité des borates aux différents insectes xylophages. Il apparaît qu'un seuil d'efficacité de 0.015% à 1.0% BAE a été retenu pour prévenir les dégradations par les insectes avec de fortes différences selon les espèces d'insectes, les conditions d'expositions ou le test mis en œuvre (Barnes et al. 1989).

Le bore présente néanmoins l'inconvénient de ne pas être répulsif et n'est efficace qu'après ingestion par les insectes, ce qui laisse parfois la possibilité aux insectes de créer de petites scarifications en surface préjudiciables d'un point de vue esthétique mais qui n'engendrent que de très légères dégradations structurelles du bois (Grace 1997, 2003, Lloyd 1993, Tsunoda et al. 2002a). L'efficacité répulsive augmente avec le pourcentage de bore incorporé au bois.

Les premières expériences sur les borates remontent à 1920-1930 où ils furent initialement utilisés pour le contrôle du bleuissement, un grand nombre d'études ont depuis lors prouvé leur efficacité protectrice contre les champignons xylophages. Les produits borés se sont peu à peu imposés comme un des traitements les plus utilisés du marché du fait notamment de leur facilité de mise en œuvre (Cockcroft & Levy 1973). Le tableau 29 annexe A résume de façon non exhaustive les seuils d'efficacité des borates aux différents champignons lignivores. On estime ainsi qu'un seuil de 0.5% BAE est suffisant pour protéger efficacement le bois des Basidiomycètes. Les borates ne présentent, en revanche, qu'un intérêt limité dans la lutte contre les champignons de surface provoquant des discolorations. Les seuils de bore à incorporer étant bien plus élevés, supérieurs à 10% BAE, les borates sont dans ce cas associés à des co-biocides (Barnes et al. 1989).

Les borates se comportent comme des fongistatiques et non pas des fongicides, c'est-à-dire qu'ils inhibent la croissance des champignons sans pour autant les détruire directement, ils peuvent cependant éradiquer les champignons du bois par ce mode d'action. Les mécanismes d'action du bore sur les champignons sont de mieux en mieux connus comme par exemple l'action sur le coenzyme métabolique NAD^+ (figure 5). Le bore forme des liaisons esters avec les polyols de NAD^+ rendant ainsi le coenzyme inactif (Lloyd 1993, 1998).

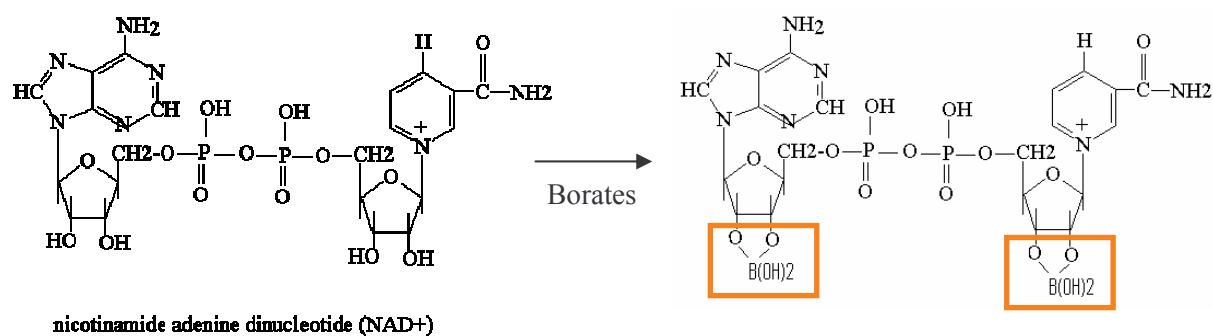


Figure 5. Perturbation du métabolisme fongique par réaction des borates avec le coenzyme NAD^+ (Lloyd 1993)

Toxicité vis-à-vis des animaux et de l'être humain

L'Homme est constamment exposé au bore par l'intermédiaire des aliments sans en subir de conséquences néfastes (Cf. I.2.1.3.). La consommation en grande quantité d'aliments contenant du bore peut cependant être mauvaise pour la santé et infecter l'estomac, le foie, les reins ou le cerveau. De petites quantités de bore volatile peuvent également provoquer des irritations du nez, de la gorge ou des yeux. Un cas de tentative de suicide par l'ingestion de 36 g d'acide borique s'est soldé par des symptômes peu dangereux tels des diarrées, des vomissements et des nausées et ce malgré une hospitalisation tardive 14 heures après ingestion (Teshima et al. 2001). Un cas d'empoisonnement

collectif à l'acide borique a également été observé et provoqua des déshydratations, des maux de tête et des réactions cutanées dont il ne resta aucune trace après 72 heures (Tangermann et al. 1992). Ces deux exemples montrent la faible toxicité aiguë du bore et notamment de l'acide borique. Ce résultat s'explique en partie par l'élimination rapide de l'acide borique par le corps humain. En effet, la solubilité dans l'eau des produits borés facilite leur passage à travers la peau (Stüttgen et al. 1982) ou encore dans l'intestin suite à une ingestion puis dans le sang mais permet également leur élimination rapide dans les urines sans aucune retenue notable dans les tissus (Jansen et al. 1984, Usuda et al. 1998). Ces résultats sont également valables pour les animaux comme par exemple le saumon Quinnet et le saumon Coho pour lesquels la toxicité aiguë exprimée en concentration létale pour 50% des individus au bout de 96 heures (96-hr LC50s) est supérieure à 100 mg/l soit plus de 20 fois la teneur naturelle de l'eau en bore (Hamilton & Buhl 1990).

S'il paraît peu probable pour l'Homme comme les animaux de décéder suite à un contact important avec du bore, un autre point semble préoccupant. En effet, certaines études ont prouvé le pouvoir tératogène de l'acide borique. On qualifie de tératogène toute substance pouvant provoquer un développement anormal de l'embryon et conduisant de fait à des malformations. Ces phénomènes ont été observés chez des rats auxquels on avait administré 1g de bore par kilogramme de poids corporel chaque jour pendant deux semaines (Silaev et al. 1977). De même, des œufs de salamandre (*Ambystoma jeffersonianum* et *Ambystoma maculatum*) et de grenouille (*Rana sylvatica*) exposés à l'acide borique ont donné naissance à des individus présentant des malformations (Laposta & Dunson 1998).

Un autre problème est celui de la toxicité à long terme ou toxicité chronique sur laquelle on ne possède quasiment aucune donnée. Une étude réalisée sur le vers de vase *Chironomus decorus* indique que la toxicité du bore à long terme serait supérieure à 20 mg de bore par litre d'eau alors que la toxicité aiguë à 48 heures est de 1300 mg/l environ (Maier & Knight 1991). Cette valeur de 20 mg/l ne semble plus si lointaine compte tenu des taux naturels de bore pouvant aller jusqu'à 4mg/l environ et laisse entrevoir la possibilité de dommages écologiques en cas déversements massifs.

Toxicité vis-à-vis des végétaux

Nous avons déjà parlé du rôle bénéfique d'une faible dose de bore sur le métabolisme des plantes. Le bore est nécessaire à la croissance des plantes mais peut se révéler toxique en quantité supérieure à 0,75 mg/l pour certaines plantes sensibles (Tartari & Camusso 1998). L'application de produits borés pour l'agriculture doit donc se faire de manière prudente. Le risque de surdose de bore dans le sol étant cependant peu élevé dans les régions subissant des précipitations importantes et régulières car il est fortement lessivé.

Plusieurs cas de pollution au bore ont cependant été relevés dont un en aval d'une industrie de céramique en Espagne. Les taux de bore atteints dans les vergers étudiés étaient si importants (1,3 mg par kg de terrain en moyenne) qu'ils ont provoqués des dégénérescences foliaires (Aucejo et al. 1997).

Le seuil de toxicité dépend de l'espèce végétale mais également des conditions chimiques car le pH et la température influencent l'absorption racinaire du bore. Ainsi, une pollution influant sur la température de l'eau ou le pH peut entraîner un dépérissement par surdose de bore (Farago et al. 1989).

I.2.2.4. Ignifugation

Le bore est utilisé depuis de nombreuses années pour la protection du bois contre le feu et ce grâce à ses propriétés d'ignifugation. L'action du bore en tant qu'agent de résistance contre le feu se situe à deux niveaux: la conservation de la masse et la réduction de la flammabilité du bois.

Le bore est connu pour catalyser la réaction de carbonisation du bois, mécanisme naturel de résistance du bois au feu. En effet, la couche carbonisée du bois ralentit le flux de chaleur et limite l'expulsion d'extractibles inflammables. La fusion du bore à relativement faible température permet la formation d'un film à haute température qui agit également comme isolant vis-à-vis de la chaleur et des extractibles volatils inflammables (Rowell 2005a). L'acide borique est reconnu pour sa capacité à réduire la perte de masse par combustion, la pénétration de la flamme, la combustion lente, et même le volume de fumées pour les taux de bore les plus élevés (Cockcroft & Levy 1973, Yalinkiliç 2000). La plupart des auteurs estiment que le seuil d'efficacité de l'acide borique se situe entre 40 et 48 kg/m³ (Le Van & Tran 1990). L'acide borique a, en revanche, peu d'impact sur la propagation de flamme (Yalinkiliç 2000) laquelle est réduite par les borates tels que le Borax et le DOT. Ces produits favorisent cependant la combustion lente et l'incandescence (Rowell 2005b) et sont également nettement moins efficaces que l'acide borique pour la conservation de la masse. On utilise donc le plus souvent un mélange d'acide borique et de borates afin d'agir positivement sur toutes ces propriétés (Ayrlmis et al. 2005). L'ajout d'acide borique ou de borates améliore globalement la résistance au feu car ils augmentent la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion (Yalinkilic et al. 1997).

L'efficacité du bore varie selon qu'il est utilisé en solution aqueuse ou sous forme de poudre c'est à dire chimiquement complexé avec le bois ou non. Le borax (Goldstein 1973) et l'acide borique (Yamaguchi 2003) semblent efficaces lorsqu'ils sont utilisés en traitement aqueux mais se révèlent sans effet lorsqu'ils sont simplement brassés sous forme de poudre avec de la sciure. Le dépôt d'acide borique en profondeur sous forme de vapeur a montré de bons résultats avec un seuil d'efficacité à environ 10% BAE (Tsunoda 2001).

D'autres produits contenant du bore ont également été évalués. Il s'agissait dans un premier temps d'arriver à augmenter les taux de bore dans le bois, l'acide borique pur présentant l'inconvénient

d'être un des produits borés les moins solubles. Le triméthylborate (TMB) en phase liquide confère ainsi au bois des capacités de résistance exceptionnelles pour des taux de rétention entre 15 et 20% BAE (Romero et al. 1995). Ce produit permet d'abaisser la température pendant la combustion, de supprimer l'incandescence, et d'allonger le temps nécessaire à la traversée du matériau par la flamme (Su et al. 1997a).

Le bore est parfois mis en formulation avec d'autres produits. C'est le cas des traitements de surface à fort pouvoir couvrant comme l'acide borique triéthylolmélamine, l'acide borique dicyanamide triéthylolmélamine (TMDB) ou encore l'acide phosphorique qui permettent de réduire la propagation de flamme alors que l'acide borique assure la conservation de la masse (Su et al. 1997a, Su et al. 1997b, Subyakto et al. 1995). De même, les mélanges avec des résines comme la mélamine formaldéhyde (MF) ou l'urée mélamine formaldéhyde (MUF) présentent une efficacité équivalente à celle de l'acide borique mais à des taux de rétention nettement inférieurs et permettent dans le cas de l'urée de diminuer l'incandescence, la perte de masse et la propagation de flamme (Su et al. 1998).

L'ajout de borates à des solutions de préservation à base de monomères de vinyl (Temiz & Yildiz 2002) ou en solution colloïdale avec de l'acide silicique (Yamaguchi 2003) ou salicilique a également montré de bons résultats (Yamaguchi 2005). L'ajout de bore dans les joints de colle s'est en revanche montré inefficace (Çolak et al. 2002).

I.2.2.5. Procédés de dosage du bore

L'utilisation croissante du bore dans l'industrie et la médecine a favorisé le développement de nombreuses méthodes pour sa détection. Nous proposons un exposé rapide et non exhaustif de ces méthodes de détection du bore qui présentent des efficacités et sensibilités très différentes.

Méthodes colorimétriques

Le principe commun des méthodes colorimétriques est la formation d'un complexe coloré avec le bore suivi d'une analyse spectrophotométrique. Les molécules les plus fréquemment employées sont le curcumin, l'acide carminique, le bleu de méthylène ou encore l'azomethine-H.

Le complexe formé par le bore avec le curcumin en présence d'acide concentré est de couleur rouge foncé (la rosocyanine) et peut être analysé par spectrophotométrie à 545 nm, ce maximum d'absorption peut toutefois varier de 540 à 630 nm selon les conditions de pH (Dyrssen et al. 1972). Le seuil de détection de cette méthode varie entre 3 et 15 ppm de bore dans les meilleurs des cas (Sah & Brown 1997a, Spicer & Strickland 1958). Cette méthode de complexation au curcumin est couramment utilisée pour la préservation du bois afin de repérer les parties contenant du bore après lessivage par exemple. Le seuil de bore nécessaire pour obtenir cette coloration est de 0.1-0.2% BAE dans le bois (Edlund 1982, Highley & Ferge 1995). La coloration du bois peut être associée à des

méthodes d'analyse d'images permettant une quantification des taux de bore mais uniquement pour des valeurs inférieures au seuil (Mitchoff et al. 1990).

La méthode utilisant le bleu de méthylène aboutit après réaction avec les perchlorates et l'ion fluoroborique à un précipité bleu violacé présentant son pic d'absorbance à 650 nm (Ducret 1957).

La méthode à l'azométhine-H est la plus rapide et la plus sensible des méthodes colorimétriques de dosage du bore avec une limite de détection à 0,02 mg/l (Lopez et al. 1993). L'absorbance du complexe formé présente un pic à 450 nm (Ciba & Chrusciel 1992).

Le choix d'une méthode plutôt qu'une autre dépend en réalité du matériau à analyser. Sans entrer dans les détails nous pouvons résumer les choix de la façon suivante: le curcumin est utilisé pour l'analyse des eaux notamment les eaux de mer. L'acide carminique sert en priorité pour l'analyse des matériaux géologiques et la méthode azométhine-H qui est la plus efficace peut quant à elle servir aussi bien pour les sols, les plantes, les eaux ou encore les cheveux humains (Sah & Brown 1997a).

Méthodes de spectrométrie atomique

Il existe un grand nombre de méthodes de spectroscopie atomique pour le dosage du bore. Nous présentons ici quelques-unes parmi les plus utilisées.

Le principe commun de toutes ces méthodes est l'ionisation de l'échantillon, c'est-à-dire le fait de rendre électriquement neutre un échantillon par la séparation des électrons de leurs atomes. L'ionisation est réalisée soit par une flamme alimentée par un mélange air-acétylène (méthode de spectroscopie atomique émission/absorption) soit par la technologie des plasmas. Les plasmas sont des corps eux-mêmes ionisés assurant l'ionisation de l'échantillon par un apport important d'énergie. La méthode du plasma couplé par induction (ICP) utilise des plasmas d'argon ou d'hélium pour réaliser l'ionisation de l'échantillon.

Une fois ionisé, l'échantillon peut être analysé par différentes méthodes. La spectrométrie d'émission optique par exemple (ICP optique autrement appelée ICP-AES ou ICP-OES pour Atomic Emission Spectrometry et Optic Emission Spectrometry) est basée sur le fait que les électrons des atomes ionisés émettent un photon de longueur d'onde propre à l'élément en retournant à leur état fondamental. Ce phénomène permet le dosage du bore avec une limite de détection de 10 à 15 µg/l (Pollman et al. 1993, Sah & Brown 1997b).

La spectrométrie de masse peut également être employée suite à une ionisation par plasma (ICP-MS pour Induction Coupled Plasma Mass Spectrometry). Cette méthode est basée sur la séparation des atomes ionisés d'un échantillon par l'application d'un champ magnétique. La séparation est alors proportionnelle à la masse atomique propre à chaque élément. Cette méthode, très précise, permet une très bonne limite de détection du bore de 1 µg/l (Sah & Brown 1997b) et permet de s'affranchir des problèmes d'interactions avec d'autres éléments comme le fer (Evans & Krähenbühl 1994).

Les besoins de détection du bore dans les eaux de lessivage du bois nous rappellent que le problème majeur du bore reste à l'heure actuelle sa forte lessivabilité. En effet, si sa solubilité dans l'eau est un atout majeur concernant son introduction dans le bois, il est pour cette même raison entraîné par les eaux de ruissellement et ne peut être employé seul en traitement extérieur. La fixation du bore comme principe actif d'un traitement pouvant être utilisé à l'extérieur a donné lieu à un véritable challenge international. Un grand nombre de solutions ont été envisagées afin de fixer le bore dans le bois avec plus ou moins de succès.

I.2.3. Amélioration de la pénétration et de la rétention du bore

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les produits au bore sont très solubles dans l'eau. Cette caractéristique permet leur application par diffusion mais facilite également leur lessivage dans les cas d'exposition extérieur (Grace 2003, Peylo & Willeitner 1997). La lessivabilité des composés hydrosolubles au bore ne permet pas leur utilisation dans le cadre des classes d'emploi 3, 4 et 5 définies par la norme EN 335-1 (figure 1) pour lesquelles une résistance au lessivage selon EN 84 est requise (EN 599). Ce problème, posé dès les premiers tests d'efficacité des produits borés dans les années 1960 (Carr 1964b, 1964a, Findlay 1960), a donné lieu à un grand nombre d'études à partir des années 1960-1970 (Cockcroft & Levy 1973) sur les modes de rétention du bore dans le bois. Nous proposons une revue des différentes solutions proposées dans cet objectif.

I.2.3.1. Sels métalliques de borates

L'élaboration de sels métalliques comportant du bore fut motivée dès la fin des années 1940 par plusieurs objectifs: l'amélioration de la rétention initiale en bore, la résistance du bore au lessivage et plus tard l'ajout de bore comme atome de substitution à faible impact environnemental dans des traitements plus anciens.

Sels de solubilités variables

Les formulations de borates de sodium sont les premiers sels à faire leur apparition sur le marché dans les années 1960. Elles présentent alors notamment l'avantage de pouvoir solubiliser dans l'eau une quantité de bore plus importante que dans le cas de l'acide borique tout en restant applicable par diffusion (Puettmann & Schmidt 1997). Les sodium borates les plus communs sont le tetraborate de sodium sous forme décahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) connu sous le nom de Borax[®] et le Neobor[®], tetraborate de sodium sous forme pentahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Cookson 2004).

La firme américaine Borax met au point dans les années 1980 une formulation commerciale nommée Timbor[®] à base de DOT solubilisé dans l'eau dans le but d'améliorer les taux de rétention de

bore par diffusion. Timbor[®] est appliquée en traitement préventif sous forme liquide ou curatif sous forme de pâtes ou de mousses (Barnes et al. 1989). On observe dans le même temps l'apparition de formulations de sodium pentaborate (SPB) pures ou sous formes ammoniaquées AMBOR-S[®] (Sodium ammonium pentaborate) et AMBOR-P[®] (Phosphate ammonium pentaborate) qui permettent d'atteindre des taux de bore en solutions aqueuses de l'ordre de 20 à 110% BAE. Les performances en termes de diffusion sont naturellement très intéressantes, le sodium pentaborate étant par ailleurs plus efficace que les formulations ammoniaquées et le Timbor[®] (Archer & Williams 1990). Des études indiquent que de telles formulations permettraient d'obtenir par simple trempage court une pénétration à cœur d'éprouvettes d'aulxier de Douglas de dimensions 305 x 50 x 15 mm (L, R, T) pourtant peu imprégnables avec des taux de rétention à cœur supérieurs à 0.3% BAE ce qui est suffisant pour assurer la protection de la pièce (Archer & Williams 1990).

Ces formulations constituent alors une des meilleures solution de traitement du bois, les forts taux de bore apportés permettant de protéger efficacement le bois des attaques de termites *Coptotermes formosanus* et *Reticulitermes flavipes* (Su & Scheffrahn 1991b, Williams et al. 1990) ainsi que face aux champignons xylophages comme *Gloeophyllum trabeum* (Williams & Amburgey 1987). Ces formulations étant cependant insuffisantes pour écarter les attaques de champignons de discoloration et de bleuissement (Croan 1994), elles sont le plus souvent associées à des additifs comme des chlorite d'ammonium, du pentachlorophenat de sodium ou encore de l'azaconazole (Amburgey 1990, Byrne 1990).

Les performances de ces formulations en termes de lessivage restent cependant médiocres et la quasi-totalité du bore est lessivée (Mc Cutcheon et al. 1992) malgré une légère amélioration apportée par Timbor[®] par rapport à l'acide borique pur (Williams & Mitchoff 1990). Elles présentent également l'inconvénient d'interférer avec les résines phénoliques ce qui interdit leur utilisation pour le traitement de certains panneaux de particules (Laks & Palardy 1990). Les borates de sodium et notamment le Timbor[®] sont encore proposés dans le commerce où l'on conseille de les utiliser en combinaison avec des revêtements de surface ou des agents hydrophobes assurant un minimum de résistance du bore au lessivage (Williams 1997).

Les borates de zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) et de calcium ont également prouvé depuis quelques années leurs efficacités protectrices contre les champignons et les termites avec des seuils d'efficacité aux alentours de 0.5-1.0% BAE (Laks & Manning 1995, Lee & Wu 2002, Lee et al. 2003, Tsunoda et al. 2002b) (Annexe A). Cette efficacité est en grande partie due aux bons taux de rétention de bore fournis par ces sels. Le borate de zinc est classé comme résistant au lessivage du fait de sa très faible solubilité dans l'eau inférieure à 0.28% m/m ainsi qu'à son hydrolyse particulièrement lente au cours du lessivage (Laks et al. 1993). L'hydrolyse du borate de zinc conduit cependant à la formation d'oxyde de zinc peu lessivable et d'acide borique très soluble et facilement lessivé, le lessivage du bore est donc plus rapide que celui du zinc. Ce phénomène est encore plus accentué dans le cas du borate de

calcium (Lee & Wu 2002) ce qui lui confère des propriétés de lessivage à peine meilleures que celles de l'acide borique ou du DOT purs (Kartal et al. 2005).

Une formulation commerciale de borate de zinc, le Firebrake ZB[®] a prouvé sa capacité à protéger le bois des attaques du champignon de surface *Aureobasidium pullulans* ce qui représente un des cas d'exposition les plus difficiles à contrôler. Cette efficacité serait en partie due à l'action du zinc agissant comme co-biocide (Laks & Manning 1995).

Des expériences de combinaisons de plusieurs de ces types de sels ont montré de bons résultats contre les champignons xylophages. Il est à noter qu'indépendamment de l'efficacité de rétention, le borate de sodium et le borate de calcium se sont révélés être les plus efficaces contre les organismes xylophages à taux de rétention égaux (Simonsen et al. 2004).

Ajout de co-biocides de fixation

L'ajout de co-biocide en plus du bore émane de deux axes de développement distincts: l'accroissement de la résistance du bore au lessivage et l'utilisation du bore comme substitut d'éléments toxiques dans des traitements anciens.

C'est de cette deuxième motivation qu'est né le traitement Chrome Cuivre Bore (CCB) dans le but de remplacer le Chrome Cuivre Arsenic (CCA) qui est toujours largement utilisé mais dont l'usage est de plus en plus restreint en raison de son impact néfaste sur l'environnement (Cookson 2004). Le CCB fut tout d'abord adopté par l'Allemagne à la fin des années 1940 pour tenter de remplacer le CCA en raison de la grande toxicité de l'arsenic. Le CCB présente, d'un point de vue environnemental, un effet positif par rapport au CCA mais les opinions divergent quant à son efficacité. Ainsi, s'il est admis qu'une formulation de CCB ne perd que 30% du bore initial après lessivage (Peylo & Willeitner 1997), certains auteurs soulignent son inefficacité à protéger le bois des pourritures cubiques et fibreuses bien qu'ils soient efficaces contre les pourritures molles (Gray & Dickinson 1982) et le CCB s'avère inefficace contre les champignons tolérant le cuivre comme *Coniophora puteana*. De façon générale, le CCB est moins performant que le CCA en terme de rétention et d'efficacité biocide (Yamamoto & Rokoba 1991) et la plupart des recherches se sont orientées vers des combinaisons de traitement incluant du bore et de l'arsenic isolés, du CCA, du CCB ou encore certaines formulations mixtes CCAB. Il apparaît que l'imprégnation de bois par du CCB suivi par de l'arsenic seul accroît de façon importante la rétention de tout les éléments y compris le bore. Cette combinaison est nettement plus efficace que le traitement d'imprégnation par du bore suivi par du CCA ou les formulations de CCAB et surtout meilleure que les traitements simples CCA ou CCB (Gray & Dickinson 1983). Une imprégnation préalable au CCA aurait également montré un effet positif sur la diffusion du bore émanant de bâtonnets de borates (Highley et al. 1996).

L'ajout de co-biocides tels le cuivre ou le chrome a permis de limiter le lessivage du bore et d'améliorer l'efficacité contre les organismes lignivores. Ces traitements sont cependant sur le point d'être abandonnés en raison de leur impact environnemental toujours trop élevé.

Les tentatives d'amélioration de la rétention ont peu à peu évolué vers la mise au point de formulations dites "épaissies" au début des années 1990.

I.2.3.2. Formulations épaissies

Les formulations épaissies contiennent le plus souvent du DOT dans l'eau comme principe actif auquel on vient ajouter un agent épaississant de forte viscosité. C'est le cas des formulations commerciales Boracole20[®] et Boracole40[®] (CSI Inc, Charlotte, North Carolina) contenant respectivement 20 et 40% de polyéthylène glycol ou encore le Bora-Care[®] (Nisus Inc., Rockford, Tennessee) qui contient un mélange de mono et de polyéthylène glycol (Freitag et al. 2000).

Les formulations épaissies permettent d'atteindre de forts taux de rétention car la hausse de viscosité augmente l'absorption du bore en trempage court par le maintien d'une forte concentration au contact du bois (Vinden et al. 1990, Williams & Puettmann 1997). Elles sont le plus souvent utilisées pour des traitements curatifs sous forme hautement visqueuse mais peuvent aussi bien être appliquées préventivement sous forme plus liquide (Grace 1997). Elles permettent d'augmenter les taux de bore introduits et de remédier au risque de développement de champignons de surface. Ainsi, une étude a montré que l'application d'une formulation commerciale de Diffusol[®] (DOT et cétones à longues chaînes dans l'eau) à 10% BAE inhibe la germination de champignons de discolorations et de bleuissement comme *Aureobasidium pullulans*, *Aspergillus niger* ou *Trichoderma spp.*, ce qui est impossible par la simple utilisation de TimBor[®] (Croan 1994).

I.2.3.3. Esters de borates

La légère amélioration de résistance du bore au lessivage apportée par le développement des formulations épaissies contenant des alcools a conduit à s'interroger sur les interactions chimiques des molécules du mélange. Des études aboutirent à la conclusion que ces mélanges devaient contenir des esters de borates et tentèrent de développer ce type de produits. La synthèse de ces esters est réalisée le plus souvent à partir de l'acide borique et d'un alcool comme le glycérol ou le glyoxal (Mohareb et al. 2002) ou encore le furfural (Ozaki et al. 2001). Le fait de faire varier la température, l'ajout de catalyseur ou l'implication de différents ratios molaires d'alcool et de borates permettent d'améliorer le rendement réactionnel ou d'aboutir à des produits différents. Ainsi, la réaction entre l'éthylène glycol et l'acide borique conduit à la formation de glycol borate en formulation de ratio molaire 1:1 (éthylène glycol : acide borique) et au glycol biborate pour un ratio 3:2 (figure 6).

Il existe ainsi une multitude d'esters de borates de poids moléculaires variés. Cette grandeur, couplée aux valeurs des points de fusion et d'ébullition est déterminante quant à l'utilisation de l'ester sous forme gazeuse, liquide, solide ou pâteuse.

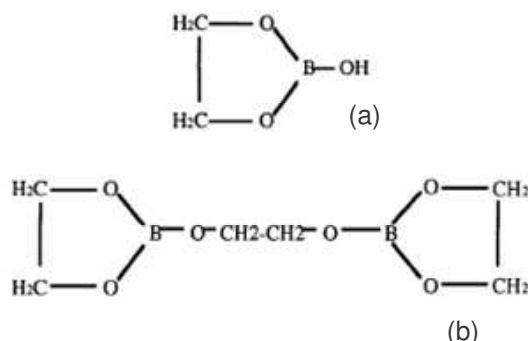


Figure 6. Molécules de glycol borate (a) et glycol biborate (b) (Romero et al. 1995).

L'application des esters borates en traitement curatif a donné lieu à un grand nombre d'études afin d'en améliorer la diffusion. Des additifs tels que les diols permettent d'augmenter la viscosité d'esters considérés comme trop liquides et donc de permettre leur application sous forme de pâtes ou même de bâtonnets pour les traitements curatifs. De même, des mélanges de styrène, anhydride maléique ou encore l'acétate de polyvinyle améliorent le contact avec le bois et facilitent la diffusion (Romero et al. 1995).

Les esters de borates peuvent également être appliqués de manière plus classique en phase liquide par trempage, vide-pression (Tsunoda 2001) ou même injection (Romero et al. 1995).

Certains esters de borates à point d'ébullition bas sont appliqués en phase gazeuse. Le triméthylborate (TMB) se vaporisant aux alentours de 60°C est le plus communément utilisé. Introduit sous pression dans le bois lors d'une phase de séchage, cet ester fortement hygroscopique s'hydrolyse au contact de l'eau du bois et dépose de l'acide borique en profondeur (figure 7) (Vinden et al. 1985). Ce traitement est pour cette raison réalisé préférentiellement sur des bois de faibles humidités de l'ordre de 6 à 10% (Romero et al. 1995). Il permet une imprégnation rapide sans variations dimensionnelles et évite un surcoût de séchage après traitement. La diffusion est rapide et complète (Barnes & Murphy 1995) et le bois traité est immédiatement prêt à l'emploi (Greaves 1990). Le TMB a également prouvé son efficacité face au termite *Coptotermes formosanus* et aux champignons *Fomitopsis palustris* et *Trametes versicolor* (Tsunoda 2001).



Figure 7. Hydrolyse du triméthylborate

La constitution chimique des esters de borates leur confère des propriétés semblables à celles des esters organiques communs. Ils sont donc réactifs à la transestérification et sensibles à l'alkoolyse

comme à l'hydrolyse ce qui explique leur faible résistance au lessivage. Cette résistance peut cependant être améliorée par encombrement stérique. Plus les molécules sont encombrées, moins les esters sont hydrolysés à l'exception notable du triphénylborate qui s'hydrolyse rapidement malgré son fort encombrement stérique (figure 9) (Romero et al. 1995). Les plus encombrés de ces esters résistent relativement bien à l'hydrolyse mais présentent de fait des performances réduites en termes d'efficacité biocide. En effet, un bon produit de préservation au bore se doit de limiter son lessivage tout en permettant la libération du bore au moment opportun afin qu'il exerce son action biocide (Manning et al. 1997). Certains esters présentent cet équilibre entre faible lessivage et bonne efficacité biocide, c'est le cas des esters ayant des intermédiaires amines comme le tetrabutylammonium bis(salicylato)borate ($\text{NBu}_4[\text{B}(\text{sal})_2]$) peu soluble dans l'eau et donc peu lessivable (Humpfrey et al. 2002), le trialkyl amine borate, les trialkanolamine borates qui forment une cage autour des liaisons esters (figure 8) ou encore les esters carbamates contenant des substitués polyhydroxyles (Romero et al. 1995). Le monoalkanolamide borate semble en revanche présenter une faible résistance au lessivage (Petric et al. 2001).

La longueur de chaîne est également un facteur important permettant de limiter le lessivage. Des esters de borates obtenus par réaction d'huiles végétales ou d'acides gras comme l'acide ricinoléique présentent une légère amélioration de lessivage par rapport aux borates seuls et une efficacité convenable face aux champignons *Coriolus versicolor*, *Coniophora puteana*, *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* (Mohareb et al. 2004).

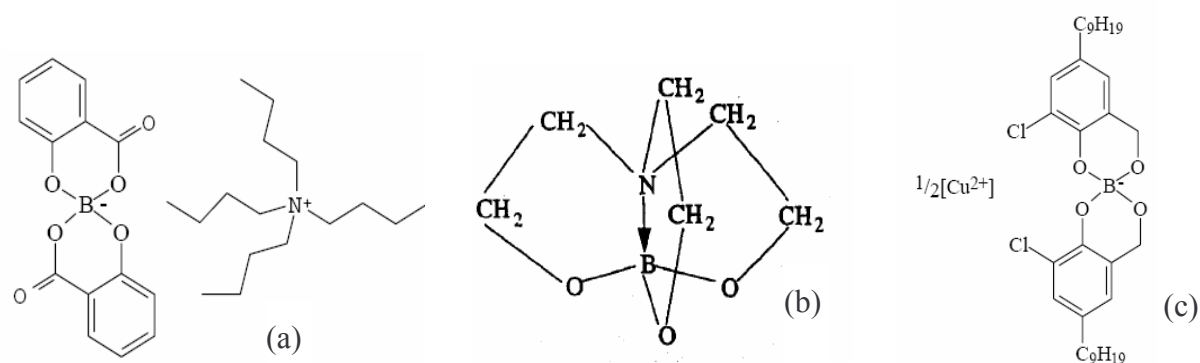


Figure 8. Tetrabutylammonium bis(salicylato)borate, $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{sal})_2]$ (Humpfrey et al. 2002). (a)
 Cage stérique du triéthanolamine (Yalinkiliç 2000). (b)
 Tebbacop[®] (Humpfrey et al. 2002). (c)

Enfin, d'autres facteurs comme la masse volumique peuvent influencer le lessivage. Une expérience de lessivage de TMB a ainsi montré qu'une masse volumique d'un mélange TMB/oxyde borique comprise entre 0.94 et 0.98 kg/m^3 permet de ralentir le lessivage du bore par rapport à des formulations à 1.00 ou 0.93 kg/m^3 (Filcock & Vinden 2000).

On trouve également des formulations d'esters incluant des co-biocides comme d'autres borates, du cuivre ou des composés fluorés (Romero et al. 1995). C'est le cas de la formulation Tebbacop[®] (Humpfrey et al. 2002) (figure 8) contenant du cuivre et du CuBor[®] ayant le naphténate de cuivre comme additif d'esters de borate formés à partir de l'éthylène glycol et d'oxyde de bore. Cette formulation montre une très bonne efficacité contre les termites (Mamers et al. 1997).

Esters	Demi-vie ($t_{1/2}$) Sec.	Constante d'hydrolyse $\text{Sec}^{-1} \times 10$
Trimethyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Triethyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Tri-n-propyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Triisopropyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Tri-n-butyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Tri (hexylene glycol) borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Triphenyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Triisobutyl borate	Trop rapide pour être mesuré	> 6930
Tri-n-amyl borate	1	6930
Tri-(octylene glycol) biborate	1.5	4620
Tri-sec-butyl borate	3.5	1980
Tri-n-octyl borate	16	433
Tri-n-didecyl borate	21	326
Tri-tert-butyl borate	428	16.2
Tri-3-pentyl borate	1220	5.68
Tri-3-heptyl borate	1416	4.90
Steinberg and Hunter (1955, 1957) cités dans (Romero et al. 1995)		

Figure 9. Constante de réaction d'hydrolyse d'esters borate (dioxane à 60%).

Des esters de borate plus complexes que ceux obtenus avec des alcools ont donné de meilleurs résultats de lessivage. C'est le cas des esters de borates cycliques et des esters obtenus par la réaction de composés vinyliques. Ainsi, l'acide borique réagi avec un mélange vinylique de styrène et de méthacrylate résiste deux fois mieux au lessivage que l'acide borique seul tout en présentant une

bonne efficacité contre le termite *Coptotermes formosanus* et les champignons *Tyromyces palustris* et *Coriolus versicolor* (Yalinkiliç 2000, Yalinkiliç et al. 1998).

L'acide phénylboronique (PBA) réagit avec le bois (figure 10) mais présente également une bonne efficacité contre le termite *Coptotermes formosanus* et les champignons *Tyromyces palustris* et *Coriolus versicolor* (Yalinkiliç 2000).

La preuve de la réaction du PBA avec le bois a été apportée par l'ajout d'aldéhyde tels que le gluturaldéhyde et le glyoxal qui, en formant des esters de borates avec le PBA, accélèrent le lessivage du bore par rapport aux bois traités avec le PBA uniquement.

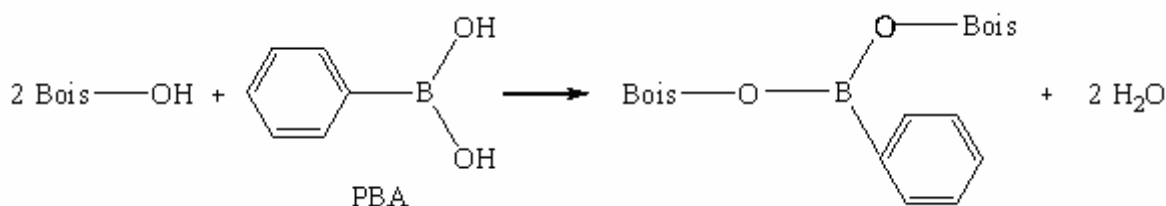


Figure 10. Fixation de l'acide Phényl boronique (PBA) sur le bois par estérification

I.2.3.4. Autres borates d'ammonium

D'autres formulations comportant des amines agissent avec des modes d'actions différents. Le N'-N-(1,8 Naphtalyl) hydroxylamine (NHA-Na) utilisé en formulation avec le borate de calcium favorise la précipitation du calcium et perturbe le métabolisme des champignons. Le précipité bouche les ponctuations, améliorant ainsi la rétention du bore de 30% et bloquant mécaniquement la pénétration des champignons. La forme protonée hydroxynaphtalimide (NHA-H) présente une efficacité nettement plus restreinte car elle ne réagit pas avec les ions calcium (Kartal & Imamura 2004, Kartal et al. 2005).

L'utilisation de sels d'ammonium quaternaires a également été expérimentée en formulation avec le bore afin d'améliorer sa rétention ou en tant que co-biocides. Le didecyltriméthylammonium chlorate (DDAC) a ainsi été utilisé avec succès comme agent de rétention et co-biocide du DOT pour la prévention des champignons de bleuissement et contre le termite souterrain *Coptotermes formosanus* à la place des PCP jugés dangereux et difficiles à manipuler. Malgré sa tendance à réagir avec la lignine ou la cellulose, le DDAC est considéré comme très lessivable (Hwang et al. 2006). L'utilisation du DDAC couplé à un traitement à la vapeur semble cependant améliorer la pénétration et la rétention du DOT (Byrne & Morris 1997, Morris & Byrne 1997).

Un autre sel d'ammonium quaternaire a fait son apparition depuis peu en tant que produit de préservation: le didecyltriméthylammonium tétrafluoroborate (DBF) (figure 11). Ce sel comportant du bore, connu pour sa stabilité à l'air et à l'eau, est nettement moins lessivable que le DDAC.

Ces deux sels présentent une efficacité non négligeable en tant que co-biocides du bore et permettent notamment, en formulation à 1% en masse, d'écarter le risque d'attaques par des champignons de discolorations et de bleuissement en inhibant la croissance de champignons tels que *Aspergillus niger*, *Ceratocystis pilifera*, *Ceratocystis peceae* ou encore *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium funicullum* et *Gliocladium virens*. Cette efficacité est une véritable valeur ajoutée pour les formulations au bore qui sont le plus souvent inefficaces vis-à-vis de ces organismes (Hwang et al. 2006).

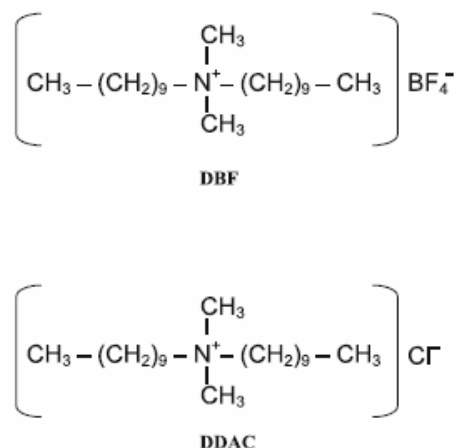


Figure 11. DDAC et DBF (Hwang et al. 2006)

I.2.3.5. Agents hydrophobes et finitions

Limiter la pénétration de l'eau dans la pièce lors du lessivage a également été envisagé pour accroître la rétention du bore. Cette action peut être réalisée par l'ajout d'agents hydrophobes lors du traitement initial ou par la superposition d'une finition en surface du bois après traitement.

L'utilisation d'agents hydrophobes pour la préservation du bois prend de l'ampleur vers la fin des années 1990. Ces agents sont alors utilisés pour limiter la pénétration de l'eau dans le bois avec de bons résultats mais restent par ailleurs incapables de limiter le lessivage en surface (Evans et al. 1997). Les résultats obtenus sont assez divers. L'ajout d'un agent hydrophobe commercial à 0.5% ^m/_m dans une solution de traitement de DOT permet une amélioration de 25% de la rétention du bore après lessivage (Mohareb et al. 2002). L'ajout d'une résine commerciale hydrophobe à des formulations d'esters de borates synthétisées à partir d'huiles et d'acides gras s'est en revanche révélée sans effet sur la rétention (Mohareb et al. 2004). Ces résultats révèlent qu'une amélioration est possible par combinaison avec des borates simples mais l'agent hydrophobe réagissant avec les esters de borates accélère au contraire le relargage du bore.

Les bons résultats de lessivage des agents hydrophobes ne font cependant pas l'unanimité. Une étude indique ainsi que le bore est capable de diffuser pour des humidités inférieures à 20% ce qui est

le cas des bois traités aux agents hydrophobes. Ces agents ralentiraient donc la diffusion lors du lessivage sans toutefois l'empêcher (Peylo & Willeitner 1995).

L'application d'un produit de finition afin de limiter le lessivage donne, de même, des résultats assez divers et parfois contradictoires.

Une expérience d'exposition pendant 5 ans de bois traités au CCB puis vernis montre que l'application d'une finition n'est efficace dans la rétention du bore que les deux premières années. Les taux de bore des éprouvettes avec finition rejoignent ceux des éprouvettes sans finition après trois à quatre ans (Peylo & Willeitner 1995, 1999). Ce résultat est contredit par une autre expérience d'exposition de 5 ans de bois traités à l'acide borique puis recouverts d'une finition alkyde qui a montré une rétention d'environ 40% du bore initial (Byrne & Morris 1997). Il semble, en fait, que le taux d'amélioration de rétention du bore dépende du type de finition et de son épaisseur.

Ainsi, l'application d'une résine alkyde monocouche n'a montré aucun effet positif sur la rétention des borates (Schmidt 1990). L'application de finitions alkydes bicouches et tricouches permet en revanche une rétention de bore de 16 à 40% supérieure comparée aux éprouvettes sans finition après un test d'exposition de 5 ans (Byrne & Morris 1997). Les finitions alkydes sont globalement les plus efficaces. Une peinture à base alkyde limite le lessivage de l'acide borique mais la moindre craquelure interrompant la continuité du film peut avoir des répercussions sévères sur le lessivage du bore (Homan & Militz 1995).

La comparaison des efficacités de plusieurs finitions acrylates et alkydes et d'une peinture à fort pouvoir couvrant a révélé que l'efficacité de rétention du bore dépend de la perméabilité de la finition à la vapeur. Plus la perméabilité est faible et plus la rétention du bore est élevée. Cette rétention n'excédant toutefois pas 50% du bore initial dans le meilleur des cas (Petric et al. 2001). Ce résultat pose le problème de l'impact des borates sur la perméabilité des finitions. Les conclusions dans ce domaine sont assez contradictoires. Ainsi, le traitement préalable par un ester de borate alkanolamine semble augmenter la porosité des films de finitions alkydes et acryliques (Pavlic et al. 2001). Une autre étude indique quant à elle que la formulation d'esters Bora-Care[®] semble n'avoir aucun impact sur l'adhésion, la porosité et la résistance à l'eau des résines alkydes, latex et huileuses ainsi que sur la paraffine et une peinture latex (Palmere et al. 1990).

D'autres types de finitions comme par exemple les laques nitrocellulosiques appliquées sur des formulations au DOT pur ou avec ajout de glycérol, glyoxal ou polyvinylpyrrolidon permettent une rétention supplémentaire de 30% environ du bore initial (Mohareb et al. 2002). Il en est de même pour des vernis à base de résines naturelles appliqués sur du bois traité au DOT (Peylo & Willeitner 1997).

Bien qu'étant assez prometteuses, ces combinaisons de traitement ne présentent pas d'aussi bonnes propriétés biocides et de rétention que le CCA après trois ans d'exposition (Mohareb et al. 2003).

I.2.3.6. Rétention par formation d'un réseau réticulé

Les tentatives de fixations chimiques du bore sur le bois ont abouti à des résultats très variés. Si la plupart des formulations ont montré des taux de rétention du bore trop faibles dus à l'hydrolyse des liaisons entre le produit et le bois comme dans le cas des esters de borate, d'autres ont, en revanche, formés des liaisons trop peu labiles ne permettant pas au bore d'agir en tant que biocide.

Cette prise de conscience de la nécessité d'établir un équilibre entre fixation et déplétion du bore a abouti à des recherches sur des formulations permettant la formation de réseaux réticulés piégeant le bore sans le fixer chimiquement au bois.

Réseaux réticulés de protéines

Des formulations à base d'acide borique et protéines ont montré de bonnes propriétés de rétention du bore. Le bore réagit avec les protéines en formant un sel ou des complexes de borates de protéines. Le mélange est introduit par un traitement classique de vide-pression puis les protéines sont dénaturées de façon à former un réseau réticulé insoluble dans l'eau (Thévenon et al. 1999). Ces formulations présentent des efficacités variables selon les protéines utilisées. Ainsi, l'albumine a montré la meilleure efficacité de rétention du bore, meilleure que celle des protéines de soja, de la caséine ou encore de la gélatine (Thévenon et al. 1999).

L'efficacité de rétention dépend également du mode de dénaturation des protéines. La dénaturation par la chaleur permet la fixation du bore et sa libération progressive, ce qui confère au bois une bonne résistance contre les champignons *Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum* et *Coniophora puteana* (Thévenon et al. 1997, 1998a). La dénaturation des protéines par simple séchage s'est montrée moins efficace que l'ajout d'acide tannique pour lequel on atteint jusqu'à 95% de rétention du bore initial. Cette efficacité ne serait par ailleurs pas entièrement le fait de la dénaturation des protéines, l'ajout d'acide tannique étant capable de retenir jusqu'à 60% de l'acide borique introduit en l'absence de protéines. La dénaturation par séchage présenterait également l'inconvénient de fixer le bore sans possibilité de libération, ce que l'acide tannique permettrait au contraire (Mazela et al. 2005, Ratajczak & Mazela 2007).

Une autre étude a montré que le lessivage du bore des formulations protéiques est fortement dépendant du pH (Mazela et al. 2007). Un mélange acide borique-albumine suivi par RMN du bore montre la présence de nombreux ions du bore. A pH acide, le mélange contient surtout de l'acide borique sous forme non dissociée, les liaisons covalentes entre le bore et les protéines fixent le bore qui est alors peu sensible au lessivage. A pH alcalin, on observe la présence des ions $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ et $B_3O_3(OH)_5^-$ très lessivables (Thévenon & Pizzi 2003). L'utilisation d'hexaméthylène diamine comme agent dénaturant a ainsi engendré une rétention du bore assez élevée du fait de sa basicité (Thévenon et al. 1999).

Une formulation acide borique-protéines doit donc se trouver à un pH intermédiaire afin de fixer le bore de façon satisfaisante tout en permettant sa libération.

Réseaux réticulés de tanins

Le bore peut se fixer sur les tanins condensés d'une part et sur le bois d'autre part par liaisons mono ou di-esters. Ce type de liaison est typique du comportement du bore qui agit comme un acide de Lewis et que l'on retrouve dans les formulations de bore les plus simples comme l'acide borique ou le DOT qui se lie également avec le bois. L'efficacité de rétention du bore par les tanins est due au fait que les tanins forment entre eux et avec la paroi cellulaire un réseau réticulé qui retient mécaniquement le bore.

L'association entre l'acide borique et les tanins est cependant moins efficace que celle avec les protéines. La rétention dépend du type de tanin utilisé. Ainsi, les tanins de noix de Pécan forment des liaisons radicalaires plus résistantes que les associations ioniques des tanins de pin (Thévenon 1999). Les tanins de noix de Pécan présentent également l'avantage de former leur réseau par auto-condensation dans une large gamme de pH alors que les tanins de Pin requièrent un pH fortement basique ce qui est très éloigné des conditions de traitement. Les formulations acide borique-tanins ne retiennent dans le meilleur des cas que 10% du bore initial (Thévenon et al. 1998b).

Combinaisons borates/tanins/protéines

Ces formulations ont montré des taux de rétentions du bore équivalent à certaines formulations avec protéines et sans tanins. Elles restent cependant moins efficaces que la formulation acide borique-ovalbumine qui retient de 30 à 50% du bore initialement introduit (Thévenon 1999). Ces combinaisons présentent par ailleurs l'avantage de réduire le lessivage des tanins qui peuvent alors agir comme co-biocides (Thévenon et al. 1998b).

I.2.3.7. Complexes acide borique/silice

Bien que peu mis en œuvre et ayant fait l'objet de peu de recherches, les traitements à base de composés siliceux améliorent la rétention du bore.

Un traitement incluant une première étape d'imprégnation par du silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ = 2.06-2.31) suivi d'une seconde étape au bore améliore la rétention de l'acide borique, du borax ou encore du trioxyde de bore grâce à la formation de complexes bore-silice quasi-insolubles et d'un réseau très encombré de silice. Ces complexes assurent une protection efficace contre le termite *Coptotermes formosanus* et les champignons *Trametes versicolor* et *Fomitopsis palustris* (Furuno & Imamura 1998).

Le traitement du bois par de l'acide silicique sous forme de monomère ou en solution colloïdale a montré de bons résultats de rétention. La polymérisation des composés siliceux à l'intérieur du bois fixe le bore et confère une bonne résistance face au termite *Coptotermes formosanus* et au champignon de pourriture brune *Fomitopsis palustris* (Yamaguchi 2003, 2005).

Enfin, l'utilisation du silicone acrylique dérivé de la silice améliore significativement la rétention du DBF grâce à la formation d'un réseau polymère et permet d'améliorer l'efficacité vis-à-vis des moisissures comme *Aspergillus niger* (Kartal et al. 2004).

I.2.3.8. Traitements thermiques additionnels

L'application d'un traitement thermique à 180 ou 220°C pendant 2 à 4 heures consécutif à un traitement du bois par de l'acide borique ou du DOT n'a procuré aucune amélioration de rétention du bore. Une synergie des effets du bore et du traitement à la chaleur a en revanche été observée sur la résistance du bois aux champignons *Trametes versicolor* et *Fomitopsis palustris* ainsi que sur le termite *Coptotermes formosanus* (Kartal 2006).

Le bore déjà largement utilisé en préservation semble globalement constituer une solution intéressante y compris dans l'optique d'un développement de produits à faible impact environnemental. Sa forte lessivabilité reste cependant encore problématique en vue d'une utilisation en classe d'emploi 3 ou supérieure.

On observe depuis quelques années un regain d'intérêt pour les traitements aux huiles végétales. Ces traitements, comparables à la friture alimentaire, sont relativement faciles à réaliser et améliorent certaines propriétés du bois comme la stabilité dimensionnelle ou la résistance aux organismes de dégradation. La grande variété de procédés et d'huiles utilisables permet d'en moduler l'efficacité. Les traitements à l'huile apparaissent désormais comme une solution efficace s'inscrivant dans une logique de développement durable. Nous proposons une revue bibliographique sur les différentes techniques de traitements par friture et leurs impacts sur les bois traités.

I.3. Préservation du bois par les huiles végétales

I.3.1. Généralités

I.3.1.1. Définitions

Les huiles sont des liquides gras de viscosités élevées pouvant être d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique. Les différents types d'huiles varient en premier lieu de part leurs compositions. Ainsi, les huiles végétales sont composées d'acides gras alors que les huiles animales sont composées d'esters de la glycérine, les huiles minérales sont, quant à elles, faites d'hydrocarbures. Les huiles de synthèses sont de natures variées et appartiennent à des familles chimiques différentes comme les esters phosphoriques ou encore les silicones.

I.3.1.2. Historique d'utilisation des huiles végétales

Utilisation de l'huile pour l'alimentation

Les premières utilisations d'huiles végétales remontent à l'antiquité où elles servaient d'aliments et de combustibles pour l'éclairage. Aujourd'hui encore le secteur alimentaire est le principal consommateur d'huiles végétales et les sélectionne pour servir notamment à l'assaisonnement des plats. Longtemps considérées comme néfastes pour la santé car étant des matières grasses, les huiles végétales connaissent un nouvel essor depuis que des études ont démontré les bienfaits de certaines molécules présentes dans les huiles. C'est le cas par exemple de la vitamine E présente dans l'huile de tournesol, qui est un puissant antioxydant et aurait un rôle protecteur vis-à-vis de l'athérosclérose et du vieillissement. Les Oméga 6 dont l'acide linoléique sont présents notamment dans l'huile de tournesol et participeraient à la réduction du taux de cholestérol sanguin. Les Oméga 3 présents en grandes quantités dans l'huile de colza participent à la prévention de l'infarctus et retardent les pathologies liées au vieillissement.

Utilisation de l'huile végétale comme carburant

L'augmentation de la consommation mondiale d'énergie et la diminution sensible des stocks de pétrole disponibles poussent désormais la plupart des gouvernements vers la mise au point de carburants de substitution pour le transport. Cette idée n'est cependant pas si récente. En effet, Rudolph Diesel, le concepteur en 1836 du moteur du même nom, le destinait à l'utilisation de l'huile. Il existe deux méthodes principales d'utilisation de l'huile en tant que carburant:

La première dite " filière courte" utilise l'huile pure obtenue par simple pression à froid des graines d'oléagineux avec le plus souvent un rendement d'environ 30% d'huile pour 70% de résidus. L'utilisation directe de cette huile présente un écobilan intéressant car les émissions de carbone

correspondent au carbone fixé auparavant par les plants d'oléagineux. La combustion de l'huile ne rejette pas de soufre dans l'atmosphère mais produit en revanche des composés organiques nocifs comme l'acroléine.

La deuxième dite "filiale esters méthyles" propose l'estérification préalable des huiles végétales. Ces carburants sont appelés biocarburants ou diesters en France. L'obtention de ces esters méthyliques est plus coûteuse en énergie que celle de l'huile pure mais leur utilisation est plus aisée.

Malgré quelques inconvénients, l'utilisation de l'huile végétale comme carburant demeure une solution intéressante notamment pour le recyclage des huiles de friture qui est pour l'instant dans l'impasse. Le développement des huiles végétales comme carburant est un enjeu très récent et encore sensible. Ce carburant dispose cependant déjà d'un cadre législatif par la directive européenne 2003/30/CE du 8 mai 2003 visant à « promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports ». L'adoption des huiles végétales par les transports devrait avoir des répercussions importantes sur ses filières d'approvisionnement.

Autres utilisations des huiles végétales

On retrouve les huiles végétales dans différents secteurs de l'industrie.

L'industrie de la peinture utilise des huiles comme l'huile de lin pour la fabrication de mélanges à séchage rapide. Ces mélanges comportent le plus souvent des auxiliaires de séchages métalliques comme le manganèse ou le cobalt (Mallégol et al. 2000).

La pharmacie et la médecine utilisent les huiles végétales à différents niveaux. En dehors des applications métaboliques déjà abordées, les huiles végétales sont utilisées pour lutter contre l'insuffisance hépatique, la lithiase vésiculaire ou la constipation occasionnelle. De nombreux baumes à base d'huiles végétales sont également proposés en application cutanée pour le traitement des douleurs musculaires et articulaires et, d'un point de vue cosmétologique, des produits issus ou contenant des huiles végétales sont préconisés pour le traitement des gerçures, crevasses et autres blessures de la peau.

Enfin, le secteur de la préservation du bois recommence à utiliser des huiles végétales pour lutter contre les insectes et champignons xylophages. L'utilisation de l'huile dans ce but n'est cependant pas récente. Des écrits de Cato Censorius datant des deuxième et troisième siècles avant Jésus Christ ainsi que de Pline l'ancien (30-79 ap. J.C.) mentionnent l'utilisation d'huile d'olive, de cèdre ou encore de cyprès par les grecs et les romains pour la préservation du bois contre les champignons (Mc Callan 1970).

I.3.1.3. Propriétés physico-chimiques des huiles végétales

Composition des huiles

Les huiles végétales se composent d'acides gras, monomères pouvant se trouver dans l'huile sous trois formes: libres on les appelle alors simplement acides gras, combinés à un autre acide gras pour former un diglycérade ou encore combinés à deux autres acides gras pour former un triglycérade. Les huiles végétales vierges sont constituées à plus de 95% de triglycérides (figure 12).

De manière simplifiée et sans tenir compte des multiples traces de produits tels les stérols, les cires ou encore les composés métalliques qui peuvent se trouver dans l'huile, une huile végétale est donc un mélange de triglycérides, diglycérides, acides gras et glycérol. La proportion des quatre formes dépend du type d'oléagineux mais également des conditions de stockage et de l'environnement subi par l'huile. En effet, les liaisons esters sont hautement sensibles à l'hydrolyse ce qui a pour effet de diminuer la proportion de triglycérides et diglycérides au profit de la formation d'acides gras libres et de glycérol (Wolff 1968b).

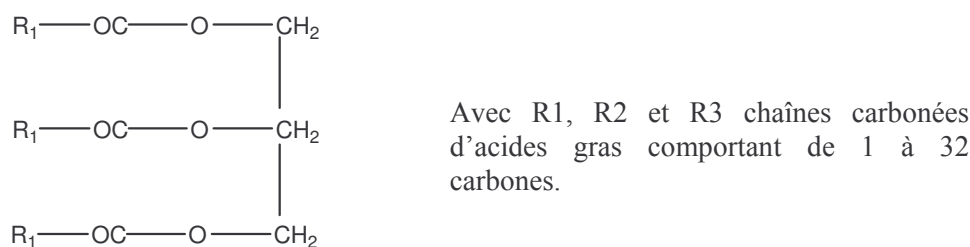


Figure 12. Formule chimique générale d'un triglycérade

Il existe un grand nombre d'acides gras que l'on classe habituellement selon les critères de saturation et de longueur de chaîne.

Le premier critère est le degré de saturation, c'est-à-dire le fait que la chaîne carbonée ait accepté ou non son nombre maximal d'atomes d'hydrogène. Concrètement cela revient à observer le nombre de doubles liaisons entre les atomes de carbone de la chaîne carbonée. Si l'acide gras ne possède aucune double liaison, il est alors dit saturé. Dans le cas contraire il est dit insaturé; mono-insaturé ou poly-insaturé selon qu'il présente une ou plusieurs doubles liaisons. Le degré d'insaturation est un critère important car il détermine l'aptitude de l'huile à "sécher" autrement appelé sa siccativité.

Le second critère de classement est la longueur de la chaîne carbonée. Ainsi, on parlera d'acide gras en C16 (16 atomes de carbone) ou encore C17, C18. Les acides gras présentent de un (acide formique) à 32 atomes de carbones sur leur chaîne (acide lacéroïque). Chaque huile possède sa composition propre en acides gras. L'huile de lin est un mélange d'acides linoléique, linoléique et oléique, l'huile de palme contient les acides oléique et linoléique mais également une majorité d'acide palmitique (tableau 2).

Tableau 2. Composition en pourcentages massiques de différentes huiles végétales en acides gras

Acide gras	Huile de Lin	Huile de Soja	Huile de Palme
Ac. Linolénique (18:3)	47.4	6.3	-
Ac. Linoléique (18:2)	24.1	54.5	10.0
Ac. Oléique (18:1)	19.0	24.0	38.5
Ac. Stéarique (18:0)	2.5	3.2	4.5
Ac. Palmitique (16:0)	6.0	10.9	44.0
Ac. Mystirique (14:0)	-	-	1.0
Total	99.0%	98.9%	98.0%

Séchage

Le terme "séchage" pour une huile végétale doit être compris dans le sens le plus strict du terme c'est-à-dire "devenir sec". En effet, l'huile ne sèche pas au sens courant du terme par élimination d'eau mais par oxydation. La combinaison avec l'oxygène de l'air nécessite une certaine réactivité de l'huile que lui apporte son insaturation. Les doubles liaisons des acides gras insaturés "s'ouvrent" en réaction avec l'oxygène et l'huile forme un film sec oxydé plus ou moins imperméable. Dans le cas d'une huile on ne parle pas de séchage mais de siccativité. Le degré d'insaturation d'une huile conditionne sa siccativité. Les huiles riches en acides gras insaturés comme l'huile de lin présenteront donc une haute siccativité alors que les huiles riches en acide gras saturés comme l'huile de palme sèchent difficilement.

Le degré d'insaturation est généralement donné par la mesure de l'indice d'iode qui est la quantité d'iode fixée par 100 mg de corps gras. L'iode est fixée par l'ouverture des doubles liaisons, on peut en déduire le degré d'insaturation. Un fort indice d'iode indique la présence de nombreuses doubles liaisons et donc une haute siccativité (huile de lin: $I_{\text{iode}} = 175$ à 200). Inversement un indice d'iode réduit est synonyme de faible siccativité (huile de palme: $I_{\text{iode}} = 25$ à 32). Les huiles végétales sont classées selon leur indice d'iode comme étant siccatives, semi-siccatives ou non siccatives (tableau 3).

Tableau 3. Indice d'iode et siccativité de différentes huiles végétales

Huile	Indice d'iode	
Huile de Lin	170-202	Huiles siccatives $I_{\text{iode}} > 160$
Huile de bois de Chine	160-175	
Huile de Maïs	105-128	Huiles semi- siccatives $100 < I_{\text{iode}} < 160$
Huile de Soja	125-138	
Huile de Coton	102-115	
Huile de Palme	25-32	Huiles non siccatives $I_{\text{iode}} < 100$

Les huiles très siccatives comme l'huile de lin s'oxydent à l'air et forment rapidement un film imperméable à l'oxygène. Ce film a pour effet de laisser intact l'huile sous-jacente. L'application d'une forte température ou l'addition de métaux favorisent l'oxydation et donc le séchage des huiles végétales (Stenberg et al. 2005).

Température de fusion et viscosité

Les huiles végétales sont des corps de haute viscosité. L'huile d'olive par exemple possède une viscosité (à 20°C), 80 à 100 fois plus élevée que l'eau. La viscosité des huiles dépend de la masse molaire des triglycérides qu'elle contient. La température de fusion des acides gras augmente, quant à elle, avec la longueur de chaîne et diminue lorsque le degré d'insaturation diminue. Ainsi, plus l'huile est riche en triglycérides saturés, plus la viscosité augmente. Les acides présentent une viscosité supérieure à celle des esters en raison de leurs nombreuses liaisons hydrogènes. L'hydrogénation des huiles au cours de leur altération abaisse le degré d'insaturation ce qui a pour effet d'abaisser la viscosité mais ce mécanisme engendre également la production de graisses solides. La viscosité augmente donc globalement suite à une hydrogénation (Karabulut et al. 2003).

La plupart des huiles végétales possèdent un indice de viscosité faible, c'est-à-dire que leur viscosité dépend hautement de la température. Ces huiles végétales voient leur viscosité diminuer de façon importante jusqu'à environ 60-80°C, passé ce seuil la viscosité ne varie généralement plus de façon significative. L'huile de palme par exemple a une viscosité cinématique d'environ 70 mm²/s à 20°C et de 40 mm²/s à 40°C. La viscosité des huiles végétales est très affectée par les traitements de friture. La température, le temps de traitement et l'humidité de l'objet traité agissent fortement sur la dégradation de l'huile et donc sur sa viscosité (Tseng et al. 1996).

Resistance à la chaleur

La chaleur catalyse les réactions de dégradation des huiles. La présence d'eau dans l'huile, alors à plus de 100°C, favorise son hydrolyse ce qui est typiquement le cas de la friture alimentaire où l'eau est expulsée des aliments sous forme de vapeur dans l'huile. L'oxydation et le rancissement des huiles sont également favorisés par la chaleur. Les acides gras commencent, de plus, à se volatiliser, à partir d'une certaine température dépendante de chaque huile. Ce phénomène intervient généralement autour de 250°C, température à laquelle les constituants volatils de l'huile peuvent brûler au contact de la flamme; c'est le point d'éclair. La combustion de ces molécules peut même devenir permanente passé une température plus élevée que l'on nomme point de feu. Le dernier point remarquable est la capacité des huiles végétales à l'auto-inflammation. Ce phénomène d'oxydation spontanée de l'huile dans l'air se produit aux alentours de 400°C.

Densité

La densité des huiles végétales se mesure à 15°C par picnométrie. Cette méthode est une simple pesée d'un volume précisément connu par étalonnage à l'eau pure à 4°C. La densité d'une huile dépend de la température selon des lois complexes que l'on peut résumer globalement à une perte de densité de 0.00062 par degré kelvin d'augmentation de température. La densité est naturellement hautement dépendante de la composition de l'huile puisque chaque acide gras a sa masse molaire propre. La densité des huiles végétales est généralement comprise entre 0.75 et 0.99, ces corps sont donc moins denses que l'eau et surnagent en cas de mélange.

Couleur

Les huiles végétales sont de couleurs variées. Si la plupart d'entre elles sont de couleur jaune pâle, certaines font exception comme par exemple l'huile d'olive dont la couleur tend vers le vert ou l'huile de palme plutôt rouge. En règle générale, les huiles végétales sont plutôt claires et translucides à l'état vierge (Wolff 1968a). La dégradation de l'huile influe de façon importante sur leur couleur. Ainsi, le rancissement conduit au renforcement de la teinte jaune des huiles, la dégradation thermique conduit à des huiles foncées tendant vers le rouge brun allant parfois presque jusqu'au noir. La couleur d'une huile est également un bon indicateur de son degré de vieillissement (Tseng et al. 1996).

Toxicité

Certaines huiles végétales sont considérées comme toxiques. C'est le cas par exemple de l'huile de colza classée comme toxique jusque dans les années 1960 à cause de la présence d'acide érucique. La directive 76/621 du 20 juillet 1976 limite d'ailleurs le taux d'acide érucique à 5% dans les corps gras destinés à l'alimentation humaine. Les huiles végétales ne présentent pas de forte toxicité en dehors des applications alimentaires pour lesquelles l'ingestion d'huile est massive. L'utilisation de l'huile

lors de la friture pose néanmoins le problème des émissions de vapeurs durant ce procédé. Il a été prouvé que le chauffage des huiles de soja et de tournesol produit des extraits méthanoliques volatiles cytotoxiques. L'huile de soja chauffée à 180°C au-delà de 32 h produirait également des fumées génotoxiques endommageant l'ADN par oxydation. Le risque de développement de cancers des poumons serait alors accru (Dung et al. 2006, Sun et al. 1998). Le séchage des huiles comme par exemple l'huile de lin très siccative est problématique car il entraîne des émissions d'aldéhydes toxiques (Fjällström et al. 2002)

Les huiles végétales ne sont pas sans effet sur l'environnement. Certaines présenteraient des effets phytotoxiques vis-à-vis des courges ou des crucifères comme le chou rouge ou le chou-fleur. Les huiles de maïs, de coco, de palme ou encore de tournesol sont considérées comme des insecticides et des fongicides efficaces dans des formulations émulsionnées contenant des savons (Butler & Henneberry 1990).

Les huiles végétales dont nous venons de détailler les propriétés présentent à priori un fort potentiel en tant que produit de traitement du bois. Sans parler pour l'instant de leur éventuelle efficacité préservatrice, nous avons vu que ces huiles sont faciles à manipuler car elles ne présentent globalement qu'une faible toxicité.

De plus, leur obtention ne nécessite qu'un apport énergétique limité en comparaison des produits pétroliers et les huiles végétales s'insèrent dans un bilan en carbone planétaire équilibré. Leurs caractéristiques technologiques telles que leurs propriétés de conservation, leurs températures de fusion ou encore leurs caractéristiques de viscosité semblent être à la portée de systèmes industriels n'engendrant pas de surcoûts énergétiques importants.

Enfin, l'utilisation déjà quantitative de ces huiles dans de nombreux procédés industriels assure la continuité des approvisionnements d'une filière déjà bien développée.

Les huiles présentent donc un bon potentiel d'utilisation comme produit de traitement du bois. Nous proposons à présent une revue des travaux ayant déjà envisagés les huiles végétales comme traitement du bois. Nous aborderons les modalités des différents traitements existant, leurs avantages et inconvénients ainsi que leurs perspectives d'amélioration et de développement.

I.3.2. Traitements du bois par des huiles végétales

I.3.2.1. Traitements par badigeonnage d'huile

Le traitement à l'huile le plus simple est un badigeonnage au pinceau, le plus souvent à froid. Ce type de traitement est utilisé depuis l'antiquité pour différentes applications. Ainsi, les pêcheurs

indiens ont pendant longtemps imperméabilisé la coque de leurs bateaux par badigeonnage d'huile de noix de Cajou. En France, la préservation du bois parfois été obtenues par badigeonnage d'huiles usées. L'intérêt d'un badigeonnage pour le bois est apporté par le caractère hydrophobe des huiles qui réduisent et ralentissent les échanges d'eau entre le bois et son environnement. Ces traitements permettent donc une meilleure stabilité dimensionnelle ainsi qu'une durabilité accrue par la réduction des taux d'humidité du bois. Le traitement par badigeonnage reste cependant peu adapté pour traiter de grandes surfaces. De plus l'absorption très superficielle de l'huile oblige l'utilisateur à badigeonner fréquemment.

I.3.2.2. Procédés de friture-séchage

Les traitements dans l'huile à chaud sont communément appelés procédés de friture-séchage car ils engendrent une évaporation de l'eau contenue dans le matériau couplée à une absorption plus ou moins importante d'huile. Ces phénomènes complexes dépendent de transferts de chaleur au sein du matériau. On se doit de distinguer les traitements comportant une phase unique et chaude dont l'objectif est d'assécher le matériau, des traitements comportant plusieurs phases dont une phase à froid qui se traduit par une imprégnation d'huile.

Traitement par trempage simple

De nombreux auteurs ont mis en évidence le couplage entre les transferts de chaleur, d'eau et d'huile au cours de la friture. Ainsi des expériences de traitement ont montré que plus la température est élevée et plus le séchage est rapide quelle que soit l'humidité initiale du bois. L'absorption d'huile par le bois est également différente selon la température. Pour des temps de traitement égaux, une température plus élevée engendre une absorption d'huile accrue. Il faut en réalité considérer l'équilibre entre la pression de vapeur de l'eau expulsée et la pression qu'exerce l'huile sur le matériau. Pour des temps de traitements égaux, à 120°C la pression de vapeur est encore forte car le séchage est incomplet et l'absorption d'huile est faible. A 150°C et 180°C le séchage est plus complet, la pression de vapeur sortante diminue et l'absorption d'huile est plus importante (Grenier et al. 2003).

Le temps de traitement est donc également un facteur primordial. Un même degré de séchage peut être obtenu pour différentes températures mais le temps de traitement devra nécessairement être plus long pour des températures basses. Cette observation pose le problème de la détérioration mécanique du bois. Ainsi, des expériences de traitements à 140°C de rondins de châtaignier indiquent qu'un traitement de plus de 12 heures entraîne des pertes de propriétés mécaniques importantes du bois. Chaque type de pièce doit, selon ses dimensions, être traité pendant un temps précis. Une température de 140 à 150°C semble cependant permettre une gamme de séchage optimale sans engendrer trop de dégradation en-dessous de 12 heures de traitement (Dumonceaud 2001).

Traitements multi-phases

Des recherches ont visé à accroître la pénétration de l'huile en profondeur en apportant des modifications au simple trempage à chaud. Les traitements multi-phases semblent proposer une alternative intéressante.

Une expérience mettant en jeu un traitement à l'huile à 120, 150 ou 180°C est réalisée jusqu'à une humidité d'équilibre des éprouvettes de 30%, suivi d'une immersion à froid. Ce procédé montre des valeurs d'absorption importantes et d'autant plus importantes que la température de la première phase est élevée. La mesure de la pression interne du bois a prouvé l'existence d'un champ de basses pressions à froid qui favorise la pénétration de l'huile (Grenier et al. 2003). Ce champ de basse pression augmente avec l'augmentation du champ de haute pression lors de la première phase et serait dû à la condensation de l'eau vapeur résiduelle. L'huile pénètre alors fortement dans le bois par un phénomène d'entraînement par la vapeur (Vitrac 2000). Tout facteur permettant d'accroître la pression interne en première phase engendre une imprégnation supplémentaire en seconde phase. Le bouchage radial des éprouvettes ainsi qu'une forte température favorisent la formation du champ de haute pression en première phase et donc la pénétration de l'huile en seconde phase. Ainsi, des premières phases à 150°C sur des éprouvettes bouche-porées et 180°C sur des éprouvettes non bouche-porées entraînent une même absorption d'huile de 30% en masse. Le traitement en deux phases permet de réduire considérablement le temps nécessaire à l'absorption. Un bois à 110% d'humidité initiale absorbe par cette méthode 32% d'huile en une demi-heure alors qu'une éprouvette de même dimension n'en absorbe que 20% en deux jours à température ambiante (Grenier et al. 2003).

Une expérience de traitement comparable effectuée sur des billons d'épicéa précise les transferts d'eau et d'huile pendant le traitement. Il semble ainsi que la prise d'huile débute alors que l'expulsion de la vapeur se poursuit. Pendant la première phase, l'imprégnation en huile représente 10% du volume d'eau éliminé dans l'aubier et 55% dans le duramen. Lors de la deuxième phase de traitement, les deux transferts coexistent mais le volume d'huile imprégné est 5 fois supérieur au volume d'eau éliminé. La corrélation entre l'imprégnation en huile et le volume d'eau éliminé semble intervenir soit pour des valeurs de teneurs en eau résiduelle inférieures à 1.2 kg.kg⁻¹ soit pour une saturation de l'ordre de 50% (Vitrac 2000).

Les effets de la température, de l'humidité et de la pression interne du matériau sont en réalité plus complexes que ce que nous venons de voir car chaque paramètre évolue au cours du temps et de la position dans la pièce.

I.3.2.3. Mécanismes de transports couplés

Gradients de température

Des expériences de relevés de température à différents endroits d'une pièce de bois au cours d'un traitement à 130°C indiquent que la température interne est de 103°C pendant les deux premières heures du traitement même à la surface de la pièce. Cette température de 103°C s'explique par la présence quantitative d'eau vapeur en cours d'expulsion. La diminution du flux de vapeur sortant entraîne ensuite une augmentation progressive de température jusqu'à 130°C (Bérard 2003).

Ces résultats confirment d'autres essais réalisés sur des billons d'aubier d'épicéa traités à 160°C en première phase. Ces expériences ont donné lieu à une cinétique d'échauffement comportant une période transitoire de montée en température, puis un plateau de température à 103°C d'autant plus long que la mesure est réalisée en profondeur à l'intérieur du matériau et enfin, une élévation finale et progressive de la température jusqu'à l'équilibre thermique avec l'huile du bain intervenant en fin d'évaporation de l'eau (Vitrac 2000).

Gradients de pression

La montée en température jusqu'au plateau à 103°C coïncide avec le développement d'un front de surpression se déplaçant de la surface vers le centre de l'échantillon. Cette surpression dans le domaine saturant est interprétée comme la progression du front de vaporisation dans le matériau (Grenier et al. 2003, Vitrac 2000).

Des traitements en plusieurs phases composés d'un chauffage à 160°C suivi d'un refroidissement dans l'huile à 100°C ont montré l'inversion progressive du gradient de température pendant le refroidissement. Cette inversion étant immédiatement suivie par l'inversion du gradient de pression. Le refroidissement dans l'huile engendre une mise en dépression du matériau dans le domaine hygroscopique c'est-à-dire par condensation et adsorption de l'eau en équilibre avec la matrice. La dépression et donc le front de condensation se propagent de la surface vers l'intérieur de la pièce alors que le front de vaporisation continue sa propagation tant que la température dans la région centrale est supérieure à la température de vaporisation. Une vaporisation centrale résiduelle est d'ailleurs observée pendant cette phase. L'imprégnation en huile a lieu pendant l'intégralité du traitement mais en quantité variable et suivant des mécanismes variés (Vitrac 2000).

L'absorption de l'huile s'expliquerait en particulier par des variations de perméabilité et de mouillabilité du bois au cours de traitement. L'huile ne peut pénétrer dans le bois que si la surface du matériau est mouillable. En début de traitement, la mouillabilité de surface du bois est celle de l'eau car le bois est très humide et l'huile ne pénètre pas. Au fur et à mesure du traitement, le front de vaporisation se déplace vers l'intérieur de la pièce, et l'huile est face à la surface du bois d'où s'échappe de la vapeur ce qui constitue déjà des meilleures conditions de mouillabilité (figure 13). Par

la suite, le front de vaporisation s'enfonce encore dans le matériau et la concentration de vapeur n'est plus suffisante pour s'opposer fortement à l'huile qui entre dans le bois ; c'est le phénomène d'imbibition spontanée (figure 14). Le bois devient spontanément mouillable à l'huile. Lors de la phase de refroidissement, le front de condensation progressant vers l'intérieur crée une dépression et l'huile pénètre fortement dans le bois. On parle alors d'entraînement par la vapeur car le gradient de pression est favorable à la pénétration (Bérard 2003, Vitrac 2000).

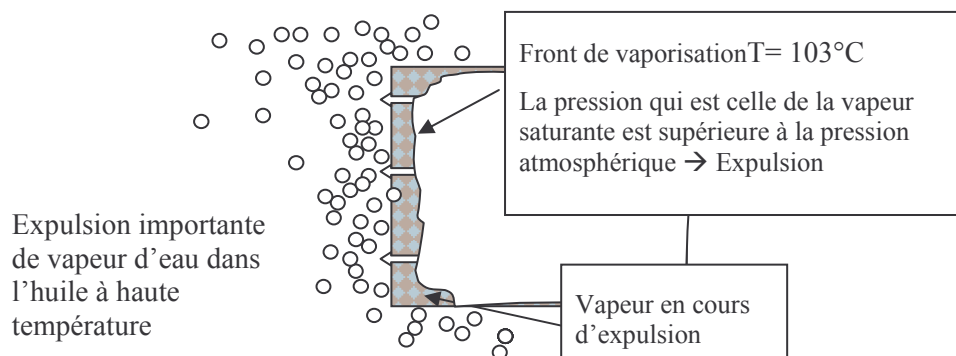


Figure 13. Début de traitement à chaud : évaporation

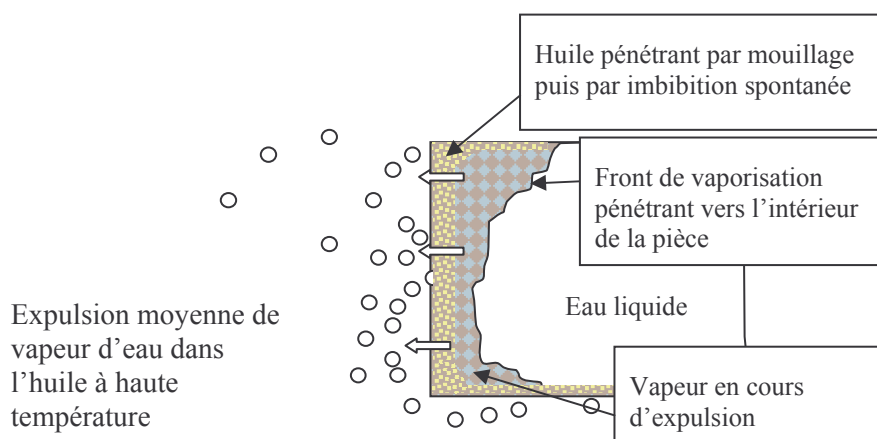


Figure 14. Milieu de traitement à chaud. Evaporation et imbibition spontanée

Influence des caractéristiques de la pièce sur les transferts

Transferts selon l'orientation de la pièce

Les caractéristiques de transfert sont différentes selon les directions de la pièce de bois. La perméabilité du bois à l'huile est environ 10^2 fois plus grande dans la direction longitudinale que dans la direction tangentielle (Vitrac 2000).

Des thermocouples placés dans la direction longitudinale d'une pièce en cours de traitement à 130°C ont enregistré une augmentation de température se propageant de la surface vers l'intérieur. On observe cependant un palier de stabilisation à 103°C pendant deux heures indiquant une vaporisation de l'eau libre jusqu'au point de saturation des fibres. La température s'élève ensuite de la surface vers

l'intérieur pour rejoindre le niveau de température du bain. Un pallier est également observable dans la direction radiale mais il est compris entre 103 et 118°C et la température augmente ensuite rapidement. Cette différence par rapport à la direction longitudinale peut s'expliquer par le fait que l'eau vaporisée s'évacue préférentiellement dans la direction longitudinale et que les mesures sont réalisées au centre du billon. Le bois à cet endroit n'est pas réhumidifié par l'eau s'évacuant des régions voisines comme c'est par contre le cas dans la direction longitudinale (Bérard 2003).

Transferts selon les dimensions des pièces

Des expériences de séchage de rondins de châtaignier de différentes longueurs et de différents diamètres semblent indiquer que les facteurs influant le plus fortement sur la durée séchage et l'humidité résiduelle du bois sont le diamètre du rondin puis sa longueur. Plus le diamètre du rondin est grand, plus le temps de séchage sera long. Ces résultats confirment les données précédentes sur les directions préférentielles de transfert. L'humidité initiale de la pièce joue un rôle moins important mais tout de même significatif (Dumonceaud 2001).

I.3.2.4. Propriétés des bois traités

On distingue, parmi les traitements à l'huile, ceux engendrant des modifications thermiques du bois de ceux consistant en une simple imprégnation d'huile.

Traitements de friture-séchage avec modifications thermiques

On estime, en général, qu'un traitement du bois dans l'huile pour une température inférieure à 130°C et pour un temps n'excédant pas 2 à 3 heures engendre une modification thermique négligeable du bois.

En effet, de nombreuses études ont prouvé que les hémicelluloses, premiers constituants du bois à être thermiquement dégradés, commencent leur dégradation aux alentours de 120°C mais de façon lente et peu quantitative. Le pic de perte de masse des hémicelluloses serait situé aux alentours de 200°C (Avat 1993). Cette dégradation est rendue possible grâce à la présence d'eau en cours d'évaporation qui active les réactions. La présence abondante d'eau dans les parois cellulaires du bois augmente globalement la réactivité de ses composants. Ainsi, les polyoses sont convertis en aldéhydes (furfural et formaldéhyde) et en acides comme l'acide acétique ou l'acide formique (Boonstra et al. 1998) qui catalysent la réaction de formation des aldéhydes (Militz 2002). Il existe par ailleurs quelques différences de réactivité entre les différents polyoses. Les pentoses, constituants principaux des hémicelluloses de feuillus, sont plus réactifs lors d'un traitement hydro-thermique que les hexoses, constituants principaux des hémicelluloses de résineux (Tjeerdsma et al. 2000). Ces processus sont très présents dans le procédé PLATO® lors duquel le bois est traité entre 160 et 190°C en présence de vapeur d'eau.

La dégradation thermique des lignines débute pour des températures supérieures à 150°C mais leur perte de masse est faible (Avat 1993). L'acide acétique issu de la dégradation de l'holocellulose catalyse également la production d'aldéhyde à partir des C γ de la lignine et favorise la rupture des liaisons en C α et O $_4$. L'auto-condensation de la lignine et la formation de ponts méthylène commencent lors de cette phase (Militz 2002). Une partie de la lignine est activée et présente un nombre croissant de fonctions réactives sur son cycle aromatique (Boonstra et al. 1998, Tjeerdsma et al. 1998). Ces réactions se produisent de façon peu quantitatives et très temporaires lors des traitements oléothermiques car l'eau même fortement adsorbée est totalement éliminée entre 120 et 150°C (Avat 1993) ce qui défavorise les réactions de dégradations à basse température.

Certains traitements oléothermiques impliquent cependant des températures très élevées au-delà de 200°C pouvant engendrer des modifications thermiques à sec d'une autre nature. Durant ce traitement à haute température, une partie de l'eau liée est évaporée. L'atmosphère inerte favorise alors la formation de dioxyde et de monoxyde de carbone ainsi que divers composants issus de ruptures de liaisons. La maîtrise des conditions de température, de pression et de temps de traitement permet la condensation de certains composants du bois sans engendrer la dégradation de la lignine et de la cellulose (Dirol & Guyonnet 1993). Une étude a montré que la masse volumique du bois diminue au cours d'un traitement oléothermique à 200°C ou plus. Ce phénomène serait du, en grande partie, à la perte de masse engendrée par la transformation des hémicelluloses en composés volatils (Yildiz et al. 2003).

Les traitements oléothermiques à températures élevées sont proches du procédé de réтификаtion mis au point par l'Ecole des Mines de St Etienne vers la fin des années 1980 (Vernois 2001). La réтификаtion consiste en un traitement thermique à des températures comprises entre 200 et 260°C dans une atmosphère inerte comportant moins de 2% d'oxygène. Le traitement subi par le bois est donc une pyrolyse assez légère à basse température réalisée à pression atmosphérique.

Les modifications thermiques du bois sont à l'origine d'une grande variabilité des propriétés finales du matériau, le taux d'humidité initial du bois, la température et le temps de traitement jouent donc un rôle prépondérant lors des traitements à l'huile sans compter l'impact de l'huile elle-même.

Amélioration de la durabilité

Le procédé Oil Heat Treatment (OHT) est exploité depuis quelques années par la société Menz Holz en Allemagne. Cette méthode de traitement est, à l'heure actuelle, une des rares méthodes modernes de préservation du bois utilisant uniquement de l'huile de lin, de tournesol ou de colza sans ajout de biocides. La température à appliquer pour ce traitement est de 220°C au cœur de la pièce pendant 2 à 4 heures. Cette température peut varier suivant les propriétés mécaniques et de durabilité désirées, le temps de traitement est dépendant des dimensions de la pièce à traiter (Militz 2002, Rapp & Sailer 2001).

L'utilisation de l'huile comme vecteur de chaleur permet un transfert homogène dans l'ensemble du matériau ce qui contribue à la prévention des risques de dégradation engendrées par des conditions de traitement inégales au niveau macroscopique comme au niveau microscopique. L'huile permet également d'isoler complètement le matériau de l'oxygène ce qui est un atout supplémentaire pour augmenter sa résistance vis-à-vis des champignons (Rapp & Sailer 2001).

Le traitement OHT permet de ramener en classe de durabilité 2 (durable) des bois habituellement classés comme non durables. Il est cependant difficile d'évaluer la part de responsabilité des différents facteurs du traitement. L'application de couples température-temps particuliers semble être une des clés de cette efficacité mais le choix de l'huile et la séquence de traitement ont une action non négligeable.

Des expériences de traitement d'éprouvettes de pin et de sapin ont prouvé l'influence de la température de traitement sur la résistance du bois au champignon de pourriture brune *Coniophora puteana*. Ainsi, les éprouvettes traitées à 200-220°C ont montré une perte de masse plus faible après exposition à *C. puteana* que celles traitées à 180°C. La modification thermique de la cellulose et des hémicelluloses, plus importante à haute température, a privé *C. puteana* de ses substrats et a donc protégé le matériau. Un traitement dans l'huile à 200°C permet la combinaison des deux effets que sont la meilleure modification du bois due à l'utilisation de l'huile comme vecteur de chaleur d'une part et l'impact de l'huile d'autre part qui apporte sa part de résistance pour les raisons de réduction d'humidité que nous avons citée. La résistance à *C. puteana* est meilleure que pour un bois traité thermiquement sans huile à la même température (Sailer et al. 2000).

Les traitements oléothermiques soutiennent globalement bien la comparaison avec les traitements thermiques classiques comme les procédés PLATO[®], Thermowood[®] ou de réification. La résistance apportée vis-à-vis des pourritures comme *Coriolus versicolor* ou *Oligoporus placenta* est comparable à celle de ces procédés mais n'égale pas l'efficacité de traitements chimiques comme le CCB (Welzbacher & Rapp 2002). Des comparaisons directes sont cependant peu aisées étant donnée la grande variabilité d'essences et de tests mis en œuvre.

Hygroscopie des bois traités

Le traitement OHT accroît les propriétés d'hydrophobicité du bois. Ainsi, un traitement OHT à 220°C rabaisse le point de saturation des fibres à 14% alors qu'il est habituellement de 29% environ (Rapp & Sailer 2001). L'hydrophobicité du bois conduit à une meilleure stabilité dimensionnelle. Du bois traité OHT a été soumis à des tests de reprise d'absorption à différentes humidités. Globalement, il apparaît qu'un traitement OHT à 180°C n'apporte pas une stabilisation dimensionnelle aussi efficace à n'importe quelle humidité qu'un traitement thermique simple sous atmosphère inerte. En revanche, le traitement OHT à 200°C améliore l'efficacité anti-gonflement (Anti Swelling Efficiency - ASE) d'environ 10% par rapport aux traitements thermiques à température égale (Sailer et al. 2000).

L'augmentation de la température et du temps de traitement favorise la modification thermique du bois et améliore, de fait, sa stabilité dimensionnelle. L'huile n'apporte qu'un effet de retardement de la reprise d'humidité sans amélioration de la stabilité dimensionnelle à long terme (Wang & Cooper 2005b).

Propriétés mécaniques

Le module d'élasticité en flexion ne semble pas affecté par un traitement OHT, qu'il soit effectué à 180, 200 ou 220°C. En revanche, le module de rupture déterminé par un test d'impact diminue de 20% pour un traitement à 180°C et cette baisse s'accroît au fur et à mesure que la température de traitement augmente. La baisse est de plus de 40% à 200°C et de 50% environ à 220°C. Ces résultats indiquent que le bois traité OHT ne peut être utilisé à des fins mécaniques que pour des chargements légers (Rapp & Sailer 2001, Sailer et al. 2000).

Traitements de friture-séchage sans modifications thermiques

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les traitements à l'huile pratiqués à des températures inférieures à 140°C environ sont sans modification thermique du bois. La chaleur apportée par ce trempage à chaud engendre une simple évaporation de l'eau plus ou moins incomplète selon le temps de traitement. Le résultat est donc l'obtention d'un bois non modifié imprégné en surface par de l'huile. Ce traitement a pour effet de sécher le bois et la couche d'huile appliquée de retarder la reprise d'humidité. La faible humidité du bois et le caractère hydrophobe de sa surface permettent d'atteindre une amélioration de la résistance vis-à-vis des champignons xylophages.

Cette efficacité montre cependant ses limites lors de périodes d'exposition prolongées à l'humidité. De plus, l'efficacité de ces traitements étant basée sur l'hydrophobie, ils sont la plupart du temps sans effet vis-à-vis des insectes comme par exemple les termites.

Hygroscopie des bois traités

L'huile végétale permet globalement de ralentir la reprise d'humidité du bois après traitement. Le bois se trouve la plupart du temps en dessous de 20% d'humidité relative ce qui est suffisant pour assurer une bonne résistance vis-à-vis des champignons. L'huile est particulièrement efficace pour ralentir la pénétration de l'eau liquide dans le bois, c'est notamment le cas des huiles siccatives formant des films relativement imperméables et des huiles solides qui bouchent efficacement les pores du bois (Van Eckenvelde et al. 2001). L'impact sur l'eau vapeur est bien plus modeste. En l'absence de modifications thermiques, l'huile végétale n'améliore quasiment pas l'ASE (Wang & Cooper 2005a). Ce phénomène est dû au fait que l'huile ne pénètre pas dans la paroi cellulaire (Rosenquist 2000). L'huile de lin par exemple ne fait qu'occuper des emplacements potentiels de liaisons hydrogènes sans toutefois établir de liaisons covalentes ce qui n'empêche pas la réhumidification du bois à long terme (Schneider 1980).

L'efficacité de l'huile est due à son effet de retardement que l'on suppose supérieur à la durée de la période d'humification. Une exposition prolongée à l'humidité, comme c'est par exemple le cas lors d'un contact avec le sol, peut cependant augmenter le taux d'humidité du bois au-delà de 30% ce qui réduit considérablement l'efficacité du traitement (Sailer & Rapp 2001) et le rend inapplicable en classe d'emploi 4 (Van Acker et al. 1999). Ces traitements restent donc recommandés pour des expositions en classe d'emploi 3 ou inférieures. La présence de microorganismes a d'ailleurs été prouvée dans des bois traités à l'huile de lin en contact avec le sol. Bien que de forts taux d'humidité engendrent la polymérisation de l'huile de lin, le bouchage des pores en résultant s'avère insuffisant à prévenir des attaques biologiques engendrant des pertes de propriétés mécaniques (Olsson et al. 2001).

Amélioration de la durabilité

Les traitements à l'huile même sans modification thermique améliorent la durabilité car ils abaissent l'humidité du bois et permettent de retenir les extractibles. Le traitement sans modification chimique à 130°C dans l'huile du châtaignier a ainsi permis de le classer de moyennement durable-durable à durable-très durable vis-à-vis de *Coriolus versicolor* et *Gloeophyllum trabeum* (Dumoncaud 2001).

En dehors de l'aspect de réduction de l'humidité, les caractéristiques de durabilité des bois traités à l'huile sans modification thermique reposent sur les propriétés des huiles de traitements elles-mêmes. Ainsi, des expériences de croissance de champignons sur des milieux de malt-agar comportant des huiles végétales ont montré que l'huile de lin inhibe la croissance des pourritures telles que *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor* et *Poria placenta*. L'huile de lin ne présente cependant pas de toxicité vis-à-vis des pourritures et s'est avérée incapable de réduire l'hydrolyse des hémicelluloses et de la cellulose par *Poria placenta* (Ritschkoff et al. 1999). L'huile de lin ne fait que retarder la croissance des pourritures. L'huile de colza inhibe également la croissance de *Coriolus versicolor* et *Poria placenta* mais favorise le développement de *Coniophora puteana* (Paajanen & Ritschkoff 2002). Certaines études soulignent également l'importance des taux de rétention d'huile sur la résistance biologique du bois. Ainsi une rétention d'huile de 170 kg/m³ est inefficace pour préserver le bois de *Coniophora puteana* mais un taux de rétention de 400 kg/m³ réduirait considérablement la perte de masse. Cette efficacité serait principalement due à la réduction du volume libre dans les lumens qui inhiberait la croissance des pourritures. Une prise d'huile importante permet également d'isoler la pièce de bois de l'oxygène, de retarder la reprise d'humidité et donc d'améliorer la résistance aux pourritures (Sailer & Rapp 2001). La faible perméabilité du film huileux jouerait également un rôle capital dans l'efficacité du traitement contre les champignons xylophages (Sailer et al. 1998).

Peu d'études traitent à l'heure actuelle de la résistance des bois huilés vis-à-vis des insectes. La résistance de bois de châtaignier traités à l'huile de lin à 130°C vis-à-vis des termites semble donner des résultats médiocres, la classe moyenne étant selon la norme EN118 de 3 c'est-à-dire « attaque

moyenne» (Dumoncaud 2001). Le traitement n'améliore pas la résistance aux insectes comme c'était le cas pour les champignons.

Les traitements à l'huile présentent également l'inconvénient de fournir un terrain propice au développement des moisissures. Certaines moisissures comme par exemple *Aspergillus niger* ont en effet été relevées sur des bois huilés après seulement quelques années d'exposition en classe d'emploi 3 (Grenier 2006). L'utilisation d'huile de lin bouillie ou de mélanges d'huile de lin et d'huile minérales apporte une amélioration de résistance aux basidiomycètes et aux moisissures mais le problème reste préoccupant. La plupart des travaux se tournent désormais vers une combinaison de traitements à l'huile avec une molécule biocide (Treu et al. 2004).

I.3.2.5. Perspectives de développement des traitements à l'huile

La principale amélioration proposée pour faire face aux risques de détérioration par les insectes et les moisissures a été le traitement préalable du bois par un produit biocide. Les combinaisons envisagées ont données des résultats variables. Ainsi, un traitement combiné azole-huile s'est avéré inefficace à cause de la réduction par l'huile de l'effet biocide des triazoles, propiconazoles et tebuconazoles (Palanti & Susco 2004). Un procédé s'est en revanche distingué par son efficacité; le procédé Royal. Ce traitement consiste en une première phase d'imprégnation préalable du bois par des sels de cuivre (Wolmanit® CX-8) par un procédé Lowry de vide-pression. La seconde phase est une imprégnation sous vide à 200 mbar d'huile de lin modifiée à 80°C. Ce procédé permet en abaissant la température de vaporisation de l'eau de sécher le bois sans monter à des températures excessives. Ce procédé n'engendre, à l'inverse des traitements à haute température, aucune détérioration mécanique du bois et réduit même les craquelures observées pour les traitements à l'huile classiques (Treu et al. 2003). Le procédé Royal limite le développement des moisissures par rapport aux traitements simples à l'huile (Treu et al. 2001). Des variantes de ce procédé ont visé à formuler des mélanges d'huiles à points d'ébullitions variables afin de jouer sur la viscosité des huiles et donc leur taux de rétention (Powell 2003). Des pigments permettant une meilleure résistance au rayonnement UV ont également été ajoutés avec toutefois peu d'impact, le bois grisailant de la même façon avec une année de retard.

Les traitements à l'huile sont souvent comparés aux traitements par des résines hydrosolubles comme la mélamine formaldéhyde méthylée (MMF) et le diméthylol dihydroxyxy éthylène urée (DMDHEU) ou des résines lipidiques comme les tall oils. Des traitements impliquant l'huile de lin ou l'huile de colophane comportant des part de tall oils ont prouvé leur efficacité contre *Gloeophyllum trabeum*, *Poria placenta*, *Coniophora puteana* et *coriolus versicolor* (Van Acker et al. 1999). Ces résines ont montré de bonnes capacités à réduire l'hydrolyse des hémicelluloses arabinoxylane et de la cellulose par *Poria placenta* (Ritschkoff et al. 1999). Les tall oils ont un comportement proche des huiles végétales en réduisant la prise d'eau liquide. Elles ont également peu d'impact sur l'absorption

d'eau sous forme vapeur (Nurmi 1998) et inhibent tout comme l'huile de lin la croissance de *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor* et *Poria placenta* (Paaajanen & Ritschkoff 2002).

Un nouvel axe de recherche émerge depuis peu et consiste en la combinaison d'un traitement à l'huile avec une modification du bois par acétylation. Cette combinaison représente une amélioration par rapport au traitement à l'huile simple car l'acétylation permet d'accroître la stabilité dimensionnelle du bois qui est le point faible des traitements à l'huile à basse température. L'huile permet par ailleurs de limiter le lessivage de l'anhydride dont les liaisons esters avec le bois sont sensibles à l'hydrolyse. L'acétylation préalable permet également d'améliorer deux à trois fois les taux de rétention d'huile en abaissant la polarité du bois (Morozovs 2004). Ce concept est exploité par l'entreprise Lapeyre qui utilise pour son traitement Wood Protect® un anhydride dit mixte issu de la réaction entre l'anhydride acétique et un acide gras (Magne et al. 2006)

Un autre nouveau produit a été synthétisé à partir d'acides gras de l'huile de lin et d'anhydride maléique: l'huile de lin maléinisée. Cette molécule permet d'établir une fixation chimique sur le bois grâce à sa fonction anhydride très réactive. Le traitement consiste en une première phase d'imprégnation de ce produit puis une seconde phase à chaud dans l'huile de lin afin de favoriser la fixation chimique de l'huile de lin maléinisée. Ce traitement permet de protéger efficacement le bois des champignons de part la modification chimique des polymères du bois ainsi que par la limitation de la reprise d'humidité et la haute stabilisation dimensionnelle qu'il fournit. Ce traitement n'engendre par ailleurs aucune perte de propriétés mécaniques mais n'apporte aucune amélioration du point de vue du grisaillement (Jones et al. 2005). L'huile de lin maléinisée permet de limiter le développement des moisissures comme *A. pullulans* (Treu et al. 2004).

Partie II. Amélioration de la durabilité du bois par un traitement classique à l'acide borique suivi d'un traitement oléothermique

Bien que très efficaces d'un point de vue biologique, les produits de préservation au bore sont hautement lessivables et ne peuvent être utilisés seuls en traitement extérieur. La limitation de la pénétration de l'eau dans la pièce constitue donc potentiellement un bon moyen de retenir le bore et de conférer au bois une résistance aux dégradations. L'utilisation d'huiles végétales pourrait permettre de limiter la pénétration de l'eau avec, au final, un faible impact sur l'environnement.

La succession de procédés que nous envisageons consiste à imprégner le bois avec des solutions d'acide borique selon des méthodes classiques de traitement par autoclave puis à appliquer sur ces mêmes éprouvettes stabilisées un traitement à l'huile afin de former une barrière hydrophobe sur la partie extérieure de la pièce. Ce film devrait permettre de ralentir les transferts d'eau et ainsi de ralentir le lessivage du bore. La rétention d'une quantité suffisante de bore pourrait ainsi pallier le manque de résistance des bois huilés notamment vis-à-vis des termites.

La résistance biologique apportée par cette combinaison de traitement est évaluée selon les méthodes normalisées japonaises et européennes pour différentes concentrations de bore et différentes huiles végétales. Nous aborderons également le problème de la résistance au feu des bois huilés en combinaison avec le bore.

II.1.Évaluation de l'efficacité des traitements combinés borates-huiles végétales selon les méthodes normalisées japonaises

II.1.1. Matériel et méthodes

II.1.1.1.Préparation des éprouvettes

Les essences choisies pour cette étude sont le cèdre japonais (*Cryptomeria japonica*, D. Don) et le hêtre japonais (*Fagus crenata* Blume). Ces essences, très communes au Japon, sont recommandées par les normes japonaises d'évaluation de la durabilité en raison de leur grande imprégnabilité et de leur sensibilité aux organismes de dégradation du bois.

La première étape de cette étude consiste à évaluer l'efficacité de rétention du bore fournie par le traitement oléothermique. Les éprouvettes de dimensions 50 x 25 x 15 mm (L, R, T) ont des dimensions suffisamment importantes pour ne pas être totalement imprégnées d'huile mais avoir

seulement un film superficiel comme dans les cas réels de traitement où l'imprégnation de l'éprouvette par l'huile n'excède pas 2 mm dans les directions radiale et tangentielle.

II.1.1.2.Traitement

Les éprouvettes sont mises à l'étuve à 60°C pendant 48 heures puis pesées. Elles sont ensuite imprégnées par un procédé de vide-pression consistant en un vide à 20 kPa de 30 minutes suivi d'une introduction des solutions sous vide pendant 5 minutes. On attend 15 minutes après retour à la pression atmosphérique avant de retirer les éprouvettes de la solution.

On utilise des solutions aqueuses d'acide borique à partir d'acide ortho borique (99%, Rectapur , Prolabo) les concentrations sont les suivantes :

0.5, 1.0, 2.0 et 5.0% m/m pour les tests de rétention.

0.25, 0.5 et 1.0% m/m pour les tests d'exposition aux termites.

0.5, 1.0 et 2.0% m/m pour les tests d'exposition aux champignons.

Ces concentrations en acide borique devraient selon la bibliographie permettre de cerner les seuils d'efficacité vis-à-vis des champignons et des termites (Cf. Annexe A). Les taux de rétention en acide borique sont calculés selon l'équation ci-dessous.

$$AB = (M_{imp} - M_0) \times \frac{\%_{sol}}{V}$$

AB : Rétention acide borique (kg/m^3 BAE) M_{imp} : Masse imprégné (kg)

M_0 : Masse initiale (kg) $\%_{sol}$: % H_3BO_3 de la solution de traitement m/m

V : Volume de l'éprouvette (m^3)

Après stabilisation à atmosphère ambiante à l'air libre pendant une semaine, chaque éprouvette est bouchée à ses extrémités par l'application d'une résine époxy (Araldite 2012, Sumitomo) puis subit un traitement oléothermique en deux phases (130°C-1h / 60°C-1h). Trois huiles végétales sont utilisées séparément: l'huile de lin, l'huile de soja et l'huile de colza choisies pour leurs différentes compositions et caractéristiques de siccativité. Le fait de boucher les extrémités des éprouvettes permet de s'affranchir de l'effet de bout et de n'étudier que les directions tangentielle et radiale qui, dans la réalité, représentent la majeure partie de la pièce de bois exposée. Nous savons, de plus, que l'imprégnation d'huile dans la direction longitudinale sur une longueur de 3 à 6 cm forme un bouchon qui perturberait le lessivage des bois huilés dans cette direction.

II.1.1.3.Lessivage

Après une nouvelle phase de stabilisation de deux semaines à l'air ambiant, la moitié de chaque lot d'éprouvettes subit un test de lessivage selon la norme japonaise standard (JIS) K 1571 (2004). Ce test consiste en la répétition pendant dix jours consécutifs de l'immersion des éprouvettes dans l'eau distillée à raison de 10 volumes d'eau pour un volume de bois sous. Ce lessivage alterne une période de 8 heures d'immersion suivie de 16 heures de séchage à l'étuve à 60°C. Un échantillon d'eau de lessivage est prélevé à l'issue de chaque cycle d'immersion puis l'eau est changée le lendemain.

Les éprouvettes lessivées et non lessivées sont réduites sous forme de copeaux puis extraites dans l'eau chaude à 80°C pendant 2 heures puis l'eau est recueillie afin de déterminer la quantité de bore résiduelle dans chaque éprouvette.

II.1.1.4.Efficacité de rétention du bore

Les concentrations en bore des eaux de lessivage et d'extraction des éprouvettes sont analysées par torche à plasma à couplage inductif à spectroscopie de masse à l'aide d'un ICP-MS 7800 Seiko Instruments. Cette analyse nous donne accès au pourcentage de bore lessivé par jour et par éprouvette ainsi qu'au pourcentage de bore restant dans l'éprouvette après lessivage. Les différentes combinaisons de traitement devraient permettre de comprendre l'impact de la concentration en bore et du type d'huile utilisé sur le degré de lessivage du bore.

II.1.1.5.Exposition aux champignons Basidiomycètes

Des éprouvettes de dimensions 40 x 20 x 5 mm (L, R, T) lessivées et non lessivées sont exposées selon la procédure japonaise standard (JIS) K 1571 (2004) utilisant le champignon de pourriture brune *Fomitopsis palustris* (Berkeley et Curtis) Murrill [FFPRI 0507] et le champignon de pourriture blanche *Trametes versicolor* (L. ex Fr.) Quél [FFPRI 1030].

Un liquide de culture fongique est préparé par inoculation d'une solution contenant 40g de glucose, 3g de peptone, 15g d'extrait de malt et 1000 ml d'eau distillée. Chacun des milieux de culture contenant l'un ou l'autre des champignons est ensuite placé sous agitation à 26°C pendant 10 jours à 100 tr/min.

On prépare des bocaux en verre contenant 250 grammes de sels de quartz mouillés avec des solutions nutritives dans les proportions suivantes :

Pour les bocaux destinés au champignon de pourriture blanche *Trametes versicolor*: 85 ml d'une solution contenant 40g de glucose, 3g de peptone, 15g d'extrait de malt et 1000 ml d'eau distillée.

Pour les bocaux destinés au champignon de pourriture brune *Fomitopsis palustris*: 80 ml d'une solution contenant 20g de glucose, 1.5g de peptone, 7.5g d'extrait de malt et 1000 ml d'eau distillée.

Les bocaux sont ensuite stérilisés par autoclave à 121°C 20 minutes puis inoculés par l'un ou l'autre des champignons. On ajoute alors 4 ml de solution fongique par bocal.

Après 10 jours d'attente, ayant permis au champignon de se développer sur le milieu de culture du bocal, trois éprouvettes de bois ayant subi la même séquence de traitement et ayant été préalablement stérilisées sous oxyde d'éthylène gazeux sont introduites simultanément dans le même bocal. Chaque bocal contenant trois éprouvettes et un type de champignon est ensuite placé à 26°C dans l'obscurité pendant 12 semaines. L'action des champignons est calculée par la différence de masse des éprouvettes à l'état final et à l'état initial conditionnées à 26°C et 75% d'humidité relative. Ces masses incluent le traitement. La spécificité du traitement d'un traitement à l'huile à fort gain de masse nous oblige à comparer des états initial et final en incluant le traitement et non pas par rapport à une masse anhydre. La norme considère qu'une perte de masse inférieure à 3% suffit à classer l'éprouvette comme étant résistante. Exposition aux termites

Des éprouvettes de dimensions 20 x 10 x 10 mm (L, R, T) lessivées et non lessivées sont exposées au termite souterrain *Coptotermes formosanus* [Shiraki] lors d'un test sans choix selon la norme japonaise (JIS) K 1571 (2004).

Chaque éprouvette est placée au fond d'un récipient en plastique bouché à une extrémité par de la résine dentaire formant une barrière infranchissable de 5 mm. 150 ouvriers et 15 soldats termites sont placés avec chacune des éprouvettes. Les récipients sont ensuite regroupés à l'intérieur de larges boîtes en plastique dont l'atmosphère est maintenue à 85% d'humidité relative et 28°C pendant trois semaines. Le taux de mortalité des termites est relevé toutes les semaines par comptage du nombre de survivants et la perte de masse totale est évaluée par pesées successives en fin de test. La norme considère qu'une perte de masse inférieure à 3% suffit à classer l'éprouvette comme étant résistante. La différence de masse entre l'état initial et l'état final inclut la masse du traitement comme dans de l'exposition aux basidiomycètes.

II.1.1.6. Résistance au feu

Des éprouvettes de dimensions 210 x 80 x 10 mm (L, R, T) sont imprégnées sous vide-pression (Cf. II.1.1.2.) par des solutions d'acide borique de concentrations 0.5, 1.0, 2.0 et 5.0% m/m. Après stabilisation à l'air ambiant pendant deux semaines, elles sont soumises au traitement oléothermique en deux phases (130°C-1h / 60°C-1h) utilisant de l'huile de lin, de colza ou de soja. Après une nouvelle période de stabilisation de deux semaines, la moitié du lot pour chaque condition subit un test de lessivage normalisé selon la norme japonaise (JIS) K 1571 (2004) (Cf. II.1.1.3.). Après deux nouvelles semaines de stabilisation, les éprouvettes sont séchées à l'étuve à 60°C pendant 48 heures

puis soumises à un test de résistance au feu selon la norme ASTM D1360-58 « Standard Method of Test for fire retardancy of paints (Cabinet method) ». Cette méthode classiquement utilisée pour évaluer la résistance au feu des produits de finition consiste à appliquer une source d'ignition de température constante sur la surface inclinée à 45° de la pièce à tester (figure 15). La flamme issue de la combustion de l'éthanol pur est appliquée pendant 11 minutes de façon à pratiquement percer les éprouvettes témoins non traitées.

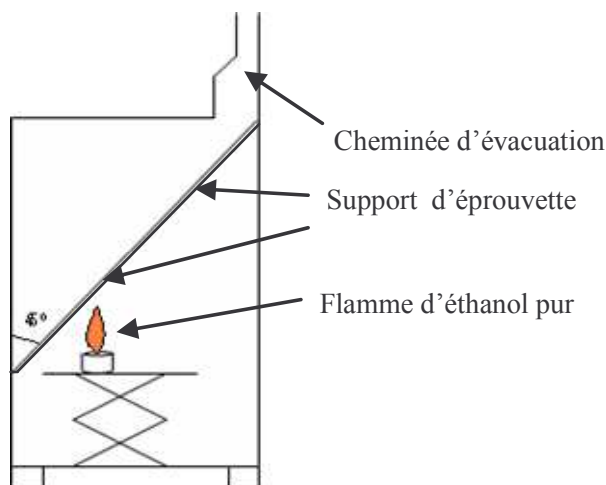


Figure 15. Schéma du dispositif expérimental d'évaluation de la résistance au feu selon ASTM D 1360-58

L'effet de l'exposition au feu de l'échantillon est mesuré par plusieurs grandeurs:

La perte de masse (g): cette grandeur n'est pertinente que dans le cas des éprouvettes contenant uniquement du bore et non pas de l'huile. En effet, l'huile présente deux caractéristiques qui rendent la comparaison difficile: la liquéfaction de l'huile sous l'effet de la chaleur entraîne parfois des coulures qui sont enregistrées en tant que perte de masse. De plus la combustion de l'huile elle-même entraîne une perte de masse ne pouvant être reliée à un affaiblissement du matériau. On comprend aisément que les pertes de masse liées à ces deux caractéristiques dépendent hautement de la quantité d'huile dans l'éprouvette, il paraît donc plus pertinent de comparer le rapport de la masse totale perdue sur la rétention d'huile dans l'éprouvette de façon à pouvoir comparer les éprouvettes entre elles.

La profondeur maximale de pénétration de flamme (mm).

La longueur de propagation de flamme (mm) : cette longueur est mesurée après brossage de la partie carbonisée. Nous nous intéressons uniquement à la carbonisation entraînant une dégradation profonde du matériau et non pas au noircissement superficiel.

Le volume carbonisé (cm³): calculé à partir des dimensions maximales de dégradation c'est-à-dire de la longueur et de la largeur maximale de carbonisation ainsi que de la profondeur de dégradation en dehors de la zone d'application de la flamme. Le calcul de cette grandeur est peu précis étant donnée

l'irrégularité de la dégradation mais il permet de comparer grossièrement l'impact des différentes combinaisons de traitement.

II.1.2. Résultats

II.1.2.1. Rétention du bore

Le tableau 4 indique les taux de rétentions du bore pour chacune des combinaisons huile- bore dans le cas des éprouvettes de dimensions 50 x 25 x 15 mm (L, R, T).

Tableau 4. Quantité d'acide borique lessivée (kg/m^3 BAE) d'éprouvettes d'aubier de cèdre japonais au cours d'un lessivage de 10 jours. Japan Industrial Standard (JIS) K 1571 2004.

<i>Cryptomeria japonica</i>		Acide borique retenu au cours du lessivage (kg/m^3 BAE)								
		Jours de lessivage								
Traitement (% H_3BO_3 solution / huile)	Rétention avant lessivage (kg/m^3 BAE) (1)	1	2	3	4	5	8	10	% bore retenu	% de bore additionnel retenu comparé aux éprouvettes témoins de même concentration
0,5%	4.00	2.40	1.99	1.79	1.68	1.54	1.18	1.05	26.2	-
0.5% / L	3.89	3.11	2.90	2.77	2.69	2.59	2.40	2.28	58.5	32.3
0.5% / S	3.93	2.90	2.60	2.47	2.37	2.28	2.10	2.02	51.2	25.0
0.5% / C	4.01	3.03	2.69	2.53	2.42	2.34	2.13	2.02	50.3	24.1
1.0%	7.98	4.64	3.92	3.55	3.26	2.96	2.29	2.05	25.6	-
1.0% / L	7.88	6.18	5.74	5.50	5.36	5.24	4.98	4.80	60.9	35.2
1.0% / S	7.89	6.42	5.98	5.75	5.56	5.40	5.08	4.96	62.8	37.1
1.0% / C	7.92	5.76	5.23	4.96	4.76	4.60	4.26	4.07	51.3	25.7
2.0%	15.43	9.79	8.73	8.22	7.90	7.43	6.18	5.56	36.0	-
2.0% / L	15.58	13.5	12.6	12.1	11.6	11.3	10.6	10.0	64.7	28.7
2.0% / S	16.13	13.5	12.6	12.1	11.8	11.5	10.8	10.5	65.1	29.0
2.0% / C	15.94	12.7	11.7	11.2	10.8	10.5	9.98	9.69	60.7	24.7
5.0%	40.20	26.5	24.5	23.3	22.4	21.1	18.0	16.4	40.8	-
5.0% / L	39.84	32.9	31.6	30.8	30.2	29.6	28.3	27.7	69.5	28.7
5.0% / S	39.94	32.1	30.5	29.7	29.1	28.6	27.6	27.0	67.7	26.9
5.0% / C	39.33	30.7	29.7	29.2	28.7	28.2	27.9	26.8	68.3	27.5

L: Huile de lin. S: Huile de soja. C: Huile de colza

(1) Moyenne sur 20 échantillons

La profondeur de pénétration de l'huile a été évaluée à 1.5 mm environ dans les directions radiale et tangentielle, ce qui donne étant donné les prises de masse des éprouvettes après traitement, une rétention d'huile de 140 à 160 kg/m³ en moyenne jusqu'à cette profondeur. Aucune différence notable de rétention n'est observable entre les différentes huiles.

Pour un taux de bore de 0.5%, l'huile de lin est la plus efficace des trois huiles testées avec un pourcentage moyen de rétention additionnelle de 32.3% par rapport aux éprouvettes non huilées de même concentration. L'huile de soja et l'huile de Colza ont des performances nettement inférieures avec respectivement 25.0% et 24.1% de bore supplémentaire retenu. Les résultats sont un peu confus pour des taux de bore entre 1 et 5 % mais on observe tout de même une tendance générale à savoir une meilleure rétention pour l'huile de lin que pour l'huile de colza, les résultats pour l'huile de soja sont plus dispersés.

L'interprétation que nous proposons de ces résultats est basée sur la perméabilité du film huileux à l'eau. L'huile de lin dont les performances de rétention sont les plus élevées des trois huiles est l'huile présentant la meilleure siccativité, c'est-à-dire la meilleure aptitude au "séchage". En effet, son haut degré d'insaturation repéré par son indice d'iode indique sa bonne aptitude à capter l'oxygène et à former un feuillet de perméabilité réduite. Plus haut est le degré d'insaturation, meilleure est l'aptitude à former un feuillet imperméable et dans un temps limité (Cf. I.3.1.3.). L'efficacité de rétention du bore par les trois huiles végétales décroît parallèlement à leurs indices d'iode respectifs (tableau 5).

L'amélioration de rétention du bore apportée par le traitement oléothermique par rapport aux éprouvettes témoins de même concentration en bore est comprise entre 24 et 38% du bore initialement introduit ce qui est comparable aux performances enregistrées pour les produits de finitions classiques du type laques nitrocellulosiques ou peintures acryliques (Cf. I.2.3.5.).

Tableau 5. Moyennes de rétention du bore après lessivage selon les huiles végétales

Huile végétale	Huile de lin	Huile de soja	Huile de colza
Indice d'iode	185	141	111
Rétention supplémentaire du bore	28.7 à 35.2%	25.0 à 37.1%	24.1 à 27.5%

II.1.2.2. Résistance aux champignons

Le tableau 6 indique les taux de rétentions des éprouvettes lessivées et non lessivées avant exposition aux champignons.

Les éprouvettes ayant été traitées à l'acide borique puis à l'huile montrent globalement une meilleure résistance par rapport à celles traitées soit à l'acide borique soit à l'huile. Il existe cependant de grandes différences entre les traitements et selon les champignons.

Tableau 6. Rétentions des éprouvettes avant exposition au champignon. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).

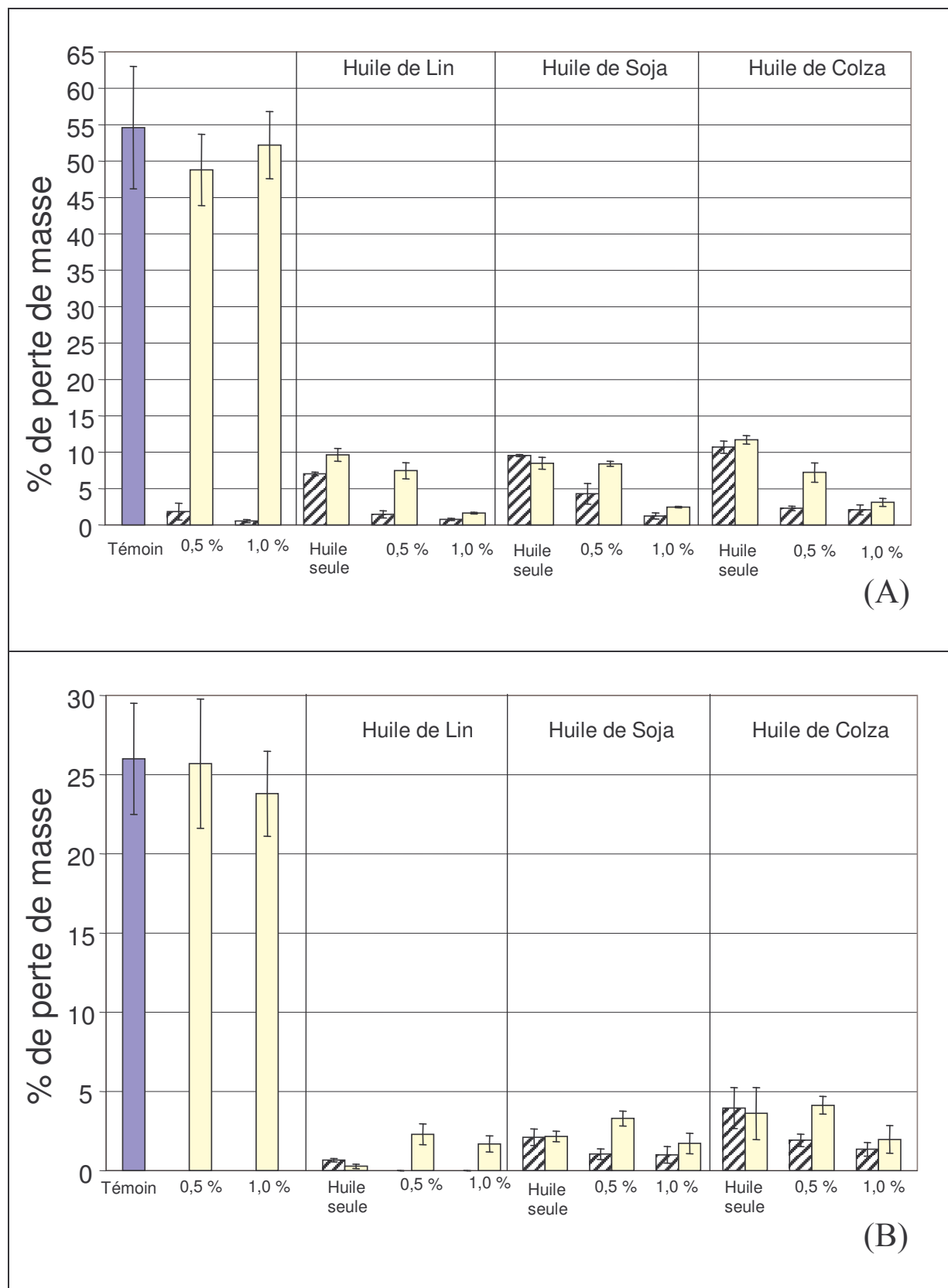
<i>Cryptomeria japonica</i>	Rétention avant lessivage (kg/m ³ BAE) (1) Moyenne (Ecart-type)	Rétention après lessivage (kg/m ³ BAE) (2) Moyenne (Ecart-type)
0.50 % control	4.02 (0.17)	0.00 (0.00)
0.50 % / L	4.01 (0.09)	0.76 (0.11)
0.50 % / S	3.94 (0.08)	0.81 (0.11)
0.50 % / C	3.88 (0.12)	0.97 (0.05)
1.00 % control	7.95 (0.19)	0.00 (0.00)
1.00 % / L	8.34 (0.17)	1.48 (0.09)
1.00 % / S	7.99 (0.11)	2.01 (0.14)
1.00 % / C	7.91 (0.15)	1.68 (0.15)

<i>Fagus crenata</i>	Rétention avant lessivage (kg/m ³ BAE) (1)	Rétention après lessivage (kg/m ³ BAE) (2)
0.50 % control	3.22 (0.15)	0.00 (0.00)
0.50 % / L	3.12 (0.11)	0.63 (0.08)
0.50 % / S	2.94 (0.09)	0.39 (0.06)
0.50 % / C	3.29 (0.14)	0.58 (0.12)
1.00 % control	6.53 (0.21)	0.00 (0.00)
1.00 % / L	6.31 (0.14)	1.75 (0.15)
1.00 % / S	6.54 (0.10)	1.13 (0.09)
1.00 % / C	6.66 (0.11)	1.08 (0.07)

L: Huile de lin. S: Huile de soja. C: Huile de colza

(1) Moyenne sur 20 échantillons

(2) Moyenne sur 10 échantillons



Témoin ■ , non lessivé ▨ , lessivé ■ . 0.5%: Traitement avec une solution aqueuse d'acide borique à 0.5% m/m

Figure 16. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *F.crenata* (A) et de *C.japonica* (B) traitées par des combinaisons acide borique/huiles et exposées pendant 12 semaines au champignon de pourriture blanche *Trametes versicolor*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).

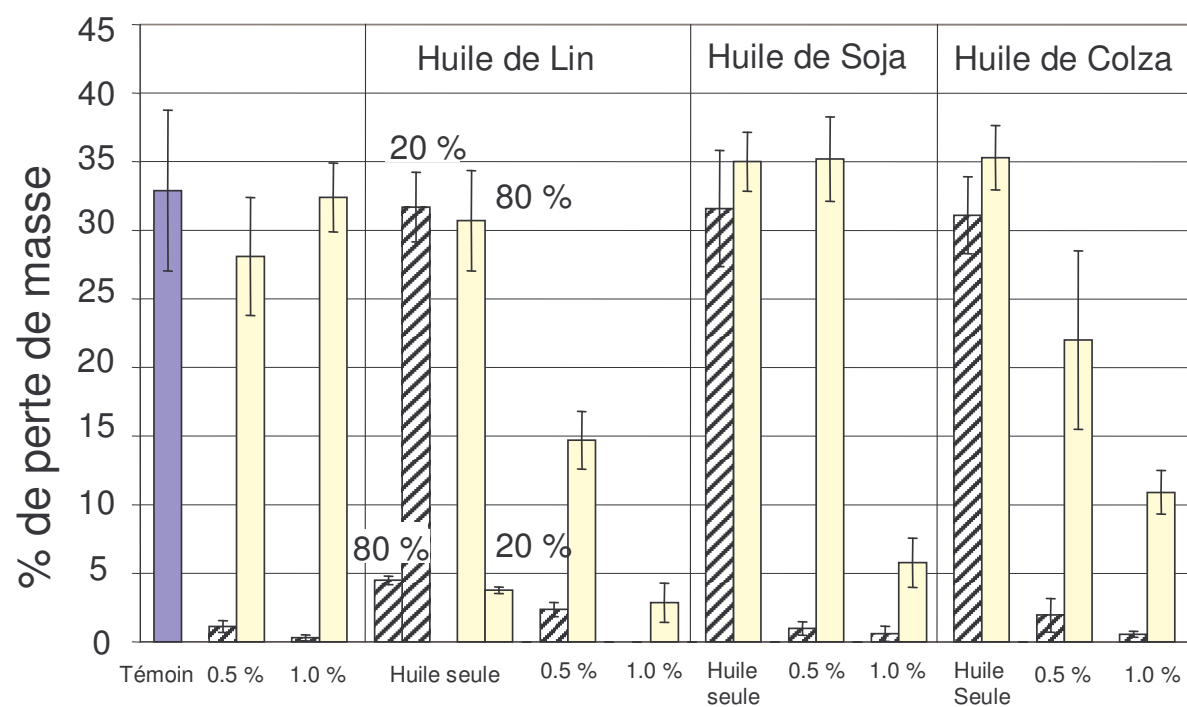
Les pertes de masses enregistrées suite à une exposition au champignon de pourriture blanche *Trametes versicolor* sont indiquées par la figure 16. Les pertes de masses des éprouvettes témoins de *F. crenata* et *C. japonica* de respectivement 54% et 26% en moyenne confirment la sensibilité de ces deux essences à *Trametes versicolor*. Les éprouvettes traitées uniquement à l'acide borique peuvent être considérées comme résistantes avant lessivage et absolument non résistantes après lessivage avec des pertes de masses de l'ordre de 47 à 52% pour *F. crenata* et 24 à 26% pour *C. japonica* ce qui est similaire aux éprouvettes non traitées. L'acide borique confirme ici sa haute sensibilité au lessivage.

Le traitement des éprouvettes avec de l'huile uniquement abaisse fortement les pertes de masse. Ainsi, les éprouvettes de *F. crenata* traitées à l'huile de colza, de soja ou de lin enregistrent des pertes de masse de 10.7%, 9.5% et 7.03% respectivement pour les éprouvettes non lessivées. Ces pertes sont similaires (soja) ou augmentent légèrement pour les éprouvettes lessivées (lin et colza). Les résultats sont un peu meilleurs dans le cas des éprouvettes de *C. japonica* pour lesquelles la perte de masse après lessivage est de 3.9% pour le traitement à l'huile de colza.

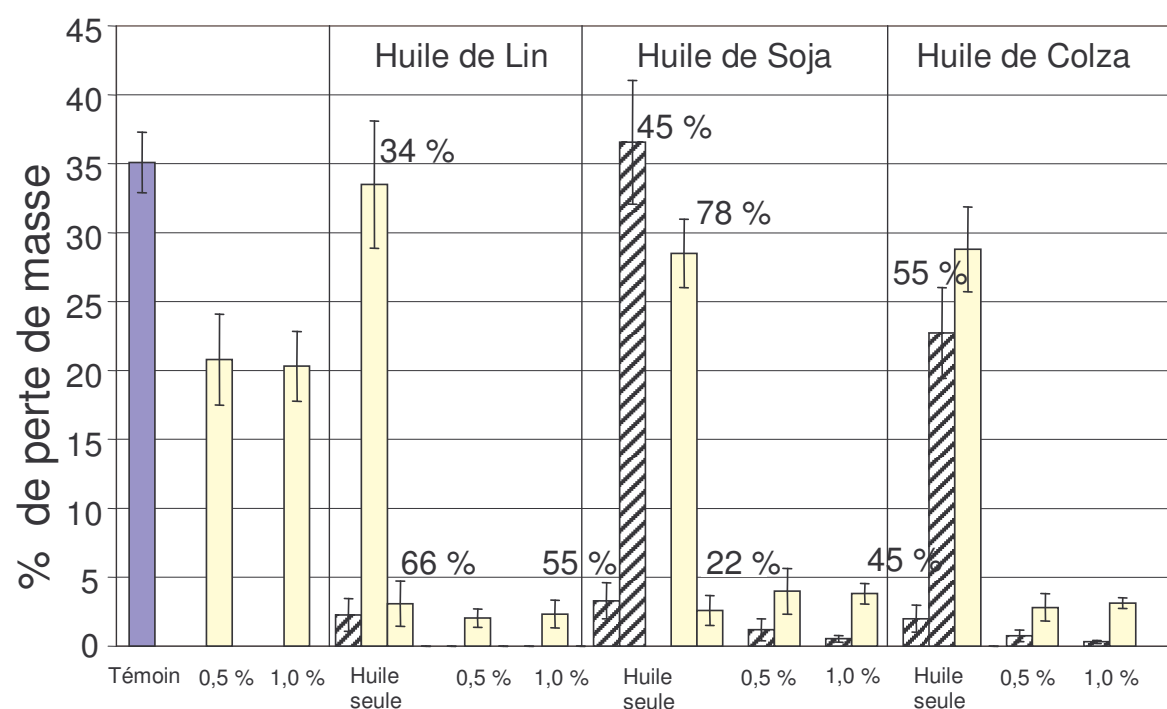
Les huiles de lin et de soja montrent quant à elles leurs efficacités vis-à-vis de *C. japonica* avec des pertes de masse inférieures à 3% après 12 semaines d'exposition. Nous expliquons cette différence d'efficacité d'une huile à l'autre par leurs aptitudes respectives à former une barrière imperméable au champignon ainsi qu'à limiter la reprise d'humidité des éprouvettes. L'huile de lin, de part sa haute insaturation est la plus susceptible de former un film imperméable par oxydation et par conséquent de ralentir la pénétration du champignon et la reprise d'humidité. L'huile de soja vient ensuite, suivie de l'huile de colza qui est la moins siccative.

La combinaison d'un traitement à l'acide borique en concentrations croissantes suivi d'un traitement à l'huile abaisse progressivement la perte de masse. On observe des pertes de masse extrêmement limitées pour les éprouvettes non lessivées ce qui semble logique puisque les éprouvettes de même concentration non huilées présentaient déjà de faibles pertes de masse. Les pertes des éprouvettes lessivées diminuent pour *F. crenata* comme pour *C. japonica*. L'utilisation d'une solution à 1.0% m/m d'acide borique permet d'avoir des pertes inférieures à 2.0% dans tout les cas. La décroissance de pertes déjà observable pour une solution d'acide borique à 0.5% indique que le bore est en majeure partie responsable de la résistance pour *F. crenata*. L'huile joue dans ce cas, le rôle d'agent de rétention du bore et intervient assez peu dans l'action antifongique. Les seuils d'efficacités enregistrés aux alentours de 1.5 kg/m³ BAE se situent dans la moyenne établie pour les traitements classiques aux borates (Cf. Annexe A).

Les résultats des expositions au champignon de pourriture brune *Fomitopsis palustris* sont plus complexes (figure 17).



(C)



(D)

Témoin ■ non lessivé ▨ , lessivé ■

Figure 17. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *F. crenata* (C) et *C. japonica* (D) traitées par des combinaisons acide borique/huiles et exposées pendant 12 semaines au champignon de pourriture brune *Fomitopsis palustris*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).

Les pertes de masse des éprouvettes témoins et des éprouvettes traitées à l'acide borique uniquement confirment les phénomènes observés précédemment, à savoir la sensibilité des deux essences au champignon utilisé ainsi que le lessivage important de l'acide borique.

Les éprouvettes ayant uniquement été traitées à l'huile montrent une résistance assez surprenante. On trouve dans chaque lot des éprouvettes avec des pertes de masses inférieures à 3.0% considérées comme résistantes et d'autres ayant des pertes de masses comparables aux éprouvettes non traitées. Aucune éprouvette ne présente une perte de masse intermédiaire entre ces deux états. Nous attribuons ce comportement binaire à la formation ou la non-formation d'un film imperméable d'huile. En effet, l'huile de lin qui présente la meilleure aptitude à former un film étanche présente la meilleure efficacité. 80% des éprouvettes de *F.crenata* et 100% de *C.japonica* traitées à l'huile de lin sont considérées comme résistantes avant lessivage. L'huile de colza qui est théoriquement la moins "filmogène" des trois huiles ne présente que 45% d'éprouvettes de *C.japonica* et aucune de *F.crenata* considérées comme résistantes c'est-à-dire présentant une perte de masse inférieure à 3%. L'huile de soja présente des pourcentages intermédiaires entre ces deux huiles. Cette hypothèse est renforcée par les données de lessivage. Le fait de pratiquer un lessivage abaisse la proportion d'éprouvettes résistantes.

Ainsi, seules 20% des éprouvettes de *F.crenata* et 66% des éprouvettes de *C.japonica* traitées à l'huile de lin sont encore considérées comme résistantes après lessivage. La résistance apportée par les films d'huile de soja et de colza est inexistante après lessivage.

Un prétraitement par des solutions d'acide borique permet d'abaisser les pertes de masse de façon significative jusqu'à atteindre un état résistant suite à un traitement avec une solution à 0.5% m/m d'acide borique pour *C. japonica*. Pour ce qui est de *F. crenata*, une solution d'acide borique à 1.0% semble encore insuffisante bien que la perte de masse soit nettement plus réduite. Dans tout les cas, l'ajout d'acide borique permet de s'affranchir de ce comportement binaire.

Bien que certains traitements à l'huile aient montré des capacités à protéger *C. japonica* et *F. crenata* contre les attaques des champignons *Trametes versicolor* et *Fomitopsis palustris*, la pratique d'un prétraitement à l'acide borique à 1.0% m/m permet de conférer de façon certaine aux éprouvettes un état résistant après lessivage. Cette expérience a également permis de mettre en lumière des différences d'efficacité importante entre les huiles de lin, de soja et de colza. Nous attribuons ces différences à la capacité de chaque huile à former des films plus moins imperméables permettant de fixer en partie le bore pendant le lessivage ou de former une barrière mécanique limitant la pénétration du champignon. Il nous a donc semblé intéressant d'effectuer des expériences complémentaires sur ces huiles afin de préciser leur perméabilité et plus généralement leur comportement vis-à-vis de l'eau. Ces expériences sont décrites dans la partie VI.

II.1.2.3.Résistance aux termites

Les pertes de masses enregistrées suite à une exposition de trois semaines aux termites souterrains *Coptotermes formosanus* sont indiquées par la figure 18. Il apparaît clairement que seule la combinaison d'un traitement à l'huile et d'une imprégnation d'acide borique permet d'atteindre d'abaisser la perte de masse en dessous de 3%. Les échantillons comportant uniquement de l'acide borique ne retiennent que très peu de bore. Les taux de bore restant étant pratiquement nuls, les pertes subies par les éprouvettes sont comparables à celles des éprouvettes témoins non traitées.

L'application d'un traitement à l'huile sans bore engendre une diminution de moitié de la perte de masse comparée aux éprouvettes contrôles. Cependant la perte de masse résiduelle de 7 à 15% sans lessivage et 13 à 25% avec lessivage reste bien trop importante pour considérer les éprouvettes comme résistantes. Nous expliquons cette diminution de la perte de masse par le taux de mortalité des termites. Un certain nombre de termites meurt par manque de source de nourriture pendant le percement de la couche de bois huilée qui retarde leur progression. Une fois la percée réalisée, les termites survivants trouvent une source de nourriture, on observe donc une perte de masse moyenne correspondant à un simple retardement de l'action des termites. Ce phénomène de percement est confirmé par le fait que les éprouvettes lessivées résistent moins bien car le lessivage affaiblit la couche d'huile.

On notera la performance inattendue de l'huile de colza dont les capacités de rétention du bore sont les plus modestes et qui s'avère être la plus apte à protéger le bois même après lessivage avec une perte de masse de 12.8% environ contre 21.0 et 24.4% pour respectivement l'huile de lin et l'huile de soja. Les taux de mortalités des termites enregistrés pour l'huile de colza aux alentours de 60% sans lessivage sont légèrement plus élevés que ceux des deux autres huiles (tableau 7). L'huile de colza aurait donc une légère toxicité ou serait un facteur anti nutritionnel vis-à-vis des termites.

Les taux de rétention du bore d'environ 30% pour *C.japonica* et 20% pour *F.crenata* apportés par le traitement à l'huile permettent au bois de résister lorsque la concentration de bore résiduelle est suffisante.

Tableau 7. Rétention des éprouvettes exposées aux termites et mortalité des termites à l'issu du test. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).

<i>Cryptomeria japonica</i>	Rétention des éprouvettes non lessivées (kg/m ³ BAE) (1)	Bore retenu après lessivage (kg/m ³ BAE) (2)	Mortalité des termites (%), moyenne (Ecart-type) (3)	
			Lessivé	Non lessivé
Traitement				
L	-	-	27.9 (3.15)	45.5 (4.71)
S	-	-	35.7 (2.98)	30.3 (3.24)
C	-	-	51.8 (5.42)	60.0 (4.36)
0.25% Témoin	2.15 (0.28)	0.14 (0.17)	28.7 (4.24)	75.4 (3.01)
0.25 % / L	2.02 (0.14)	0.67 (0.22)	37.3 (2.20)	74.6 (4.21)
0.25 % / S	1.91 (0.13)	0.61 (0.14)	40.7 (7.41)	69.9 (3.80)
0.25 % / C	2.09 (0.20)	0.55 (0.09)	53.6 (7.61)	84.0 (6.11)
0.50 % Témoin	4.25 (0.11)	0.13 (0.11)	32.7 (5.41)	100 (0.00)
0.50 % / L	4.13 (0.17)	1.48 (0.10)	47.9 (1.20)	100 (0.00)
0.50 % / S	4.39 (0.15)	1.44 (0.08)	53.7 (8.64)	100 (0.00)
0.50 % / C	4.23 (0.09)	1.27 (0.10)	61.6 (6.82)	100 (0.00)
1.00 % Témoin	8.03 (0.09)	0.21 (0.04)	29.9 (4.11)	100 (0.00)
1.00 % / L	8.36 (0.18)	3.02 (0.11)	98.1 (0.33)	100 (0.00)
1.00 % / S	7.94 (0.21)	2.80 (0.12)	94.5 (3.27)	100 (0.00)
1.00 % / C	8.07 (0.16)	2.82 (0.07)	92.4 (1.95)	100 (0.00)
Témoins non traités			12.1 (3.28)	

<i>Fagus crenata</i>	Rétention des éprouvettes non lessivées (kg/m ³ BAE) (1)	Bore retenu après lessivage (kg/m ³ BAE) (2)	Mortalité des termites (%), moyenne (Ecart-type) (3)	
Traitement			Lessivé	Non lessivé
L	-	-	21.4 (2.25)	39.0 (2.13)
S	-	-	28.3 (5.21)	32.2 (5.26)
C	-	-	42.3 (4.25)	44.2 (4.21)
0.25% Témoin	1.74 (0.12)	0.07 (0.08)	25.7 (3.00)	40.2 (2.12)
0.25 % / L	1.68 (0.21)	0.40 (0.18)	31.8 (2.20)	48.2 (6.05)
0.25 % / S	1.80 (0.09)	0.39 (0.07)	29.1 (2.34)	52.9 (4.74)
0.25 % / C	1.69 (0.14)	0.35 (0.11)	48.6 (6.74)	59.2 (3.46)
0.50 % Témoin	3.55 (0.24)	0.11 (0.12)	23.4 (2.23)	100 (0.00)
0.50 % / L	3.55 (0.09)	0.82 (0.24)	29.8 (5.10)	100 (0.00)
0.50 % / S	3.37 (0.12)	0.79 (0.11)	32.3 (2.32)	100 (0.00)
0.50 % / C	3.58 (0.20)	0.72 (0.15)	47.4 (5.27)	100 (0.00)
1.00 % Témoin	7.16 (0.07)	0.22 (0.11)	26.7 (2.21)	100 (0.00)
1.00 % / L	6.97 (0.13)	1.70 (0.09)	49.1 (3.29)	100 (0.00)
1.00 % / S	6.92 (0.09)	1.65 (0.15)	58.4 (5.08)	100 (0.00)
1.00 % / C	7.14 (0.14)	1.59 (0.10)	63.8 (2.40)	100 (0.00)
Témoin non traité			9.93 (4.42)	

L : Huile de lin. S : Huile de soja. C : Huile de colza

(1) Moyenne sur 20 échantillons

(2) Moyenne sur 10 échantillons

(3) Moyenne sur 9 échantillons

En considérant qu'une perte de masse inférieure à 3.0% signifie que le traitement est efficace, cela signifie que le seuil d'efficacité pour *C.japonica* se situe dans l'utilisation d'une solution d'acide borique à 0.5% m/m suivie d'un traitement par une des trois huiles indifféremment. Les taux de mortalité des termites trop bas par rapport à la quantité de bore restante de 1.40 kg/m³ BAE environ indiquent que la durabilité est en partie due au manque d'accessibilité du matériau (tableau 7).

En résumé, le traitement à l'huile limite légèrement les attaques des termites qui reconnaissent moins le matériau comme élément comestible. Le bore agit contre la faible pression des termites et empêche surtout la pénétration dans l'intérieur de la pièce.

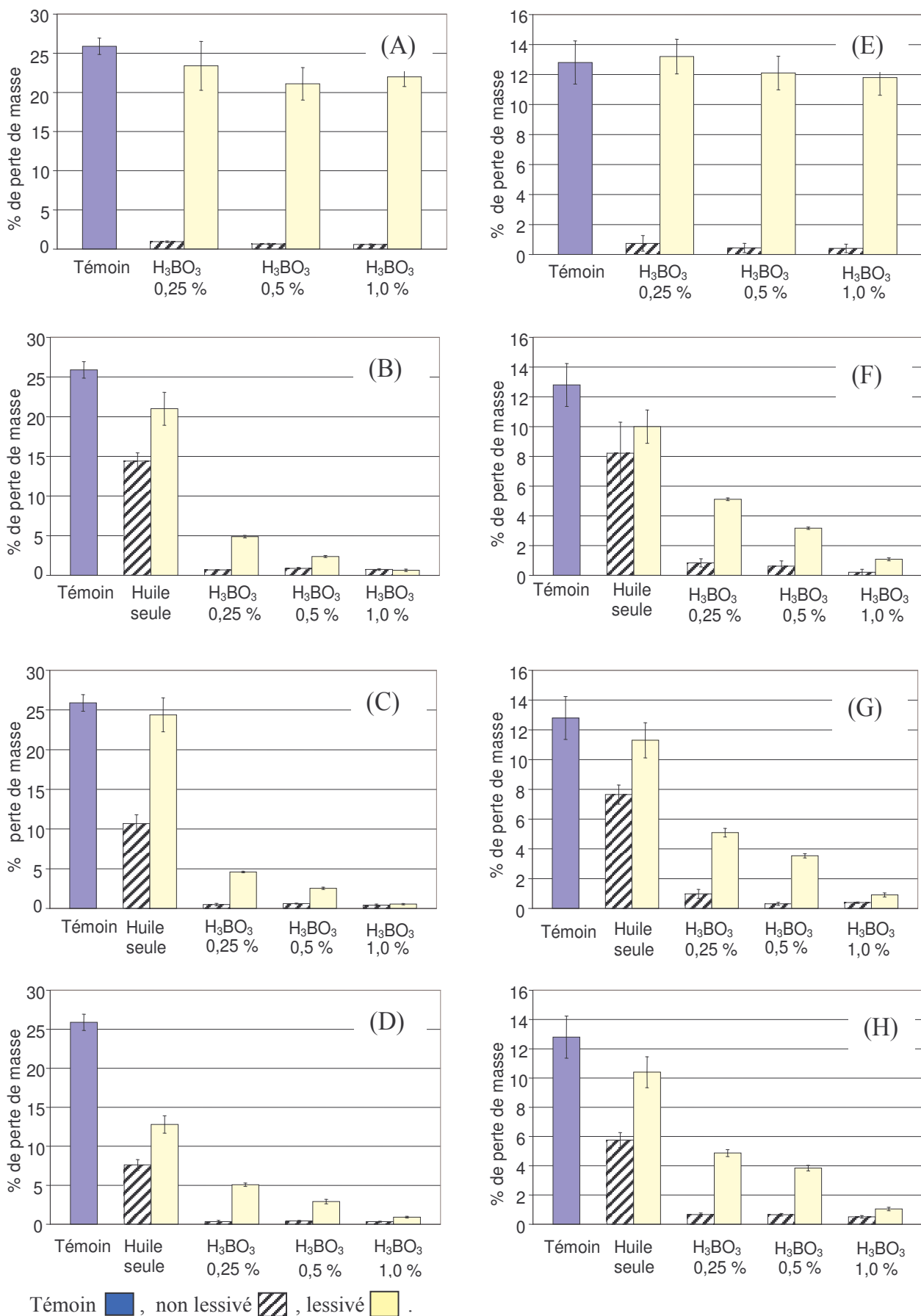


Figure 18. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* (A, B, C, D) et *F. crenata* (E, F, G, H) traitées par des solutions d'acide borique seules (A,E) ou précédant un traitement à l'huile de lin (B, F), de

soja (C, G) ou de colza (D, H) exposées pendant trois semaines aux termites *Coptotermes formosanus*. Japanese Industrial Standard K 1571 (JIS 2004).

Pour *F. crenata*, le même phénomène se produit mais le seuil de 0.5% m/m semble devoir être réhaussé. Ce phénomène est du, d'une part aux taux de rétention initial avant lessivage moins élevés que pour *C. japonica*, d'autre part à cause du lessivage un peu plus important dans le cas de cette essence.

L'utilisation d'une solution à 1.0% m/m d'acide borique suivie d'un traitement par une des trois huiles permet d'atteindre de façon certaine une perte de masse inférieure à 3% pour chacune des deux essences.

II.1.2.4. Résistance au feu

Les pertes de masses enregistrées indiquent le rôle positif de l'acide borique sur la résistance au feu (tableau 8). En effet, si l'imprégnation par une solution d'acide borique à 0.5% ne semble pas avoir d'impact significatif, des solutions à 1.0%, 2.0% et 5.0% réduisent graduellement la perte de masse jusqu'à une amélioration de 56% dans nos conditions expérimentales pour cette dernière solution (figure 19). Ces conclusions ne font que confirmer les travaux réalisés sur le bore en tant qu'ignifugeant au cours des vingt dernières années (Cf. I.2.2.4.), l'acide borique étant connu pour son rôle dans la conservation de la masse après exposition du bois au feu.

Tableau 8. Résistance au feu d'éprouvettes de cèdre japonais traitées à l'acide borique: Perte de masse, pénétration de flamme, longueur et volume de carbonisation.

Traitement	Perte de masse (g)	Pénétration de flamme (mm)	Longueur de carbonisation (mm)	Volume carbonisé (cm ³)
Témoin	3.26 (0.73)	6.49 (0.66)	180 (totale)	11520 (545)
0.50%	3.29 (0.59)	6.51 (0.15)	160	1403 (140)
0.50% - lessivé	4.65 (1.34)	6.40 (0.40)	180 (totale)	1100 (440)
1.00%	2.84 (2.02)	6.31 (0.02)	95	1491 (40)
1.00% - lessivé	3.36 (1.34)	6.46 (0.45)	180 (totale)	1167 (362)
2.00%	2.30 (0.65)	5.71 (0.49)	67	1056 (330)
2.00% - lessivé	3.33 (0.70)	6.55 (0.29)	152	1254 (132)
5.00%	1.45 (0.65)	5.50 (0.60)	5	974 (102)
5.00% - lessivé	2.15 (0.82)	6.34 (0.14)	88	923 (153)

Dans le cas des éprouvettes non huilées, le lessivage, retirant probablement la majeure partie du bore ramène les pertes de masses des éprouvettes au niveau des témoins sauf lorsque la solution de

traitement est à 5.0% pour laquelle le lessivage n'est probablement pas totale, on enregistre alors une perte de masse un peu plus réduite, l'amélioration est d'environ 35% (tableau 8).

L'acide borique se montre en revanche incapable de réduire de façon importante la pénétration maximale de flamme. Une rétention de 40 kg/m³ BAE (solution à 5.0 %) ne permet de réduire la pénétration que d'un millimètre. Cette petite amélioration disparaît lorsqu'on lessive les éprouvettes.

Le volume de matière carbonisée est très nettement réduit par l'ajout d'acide borique. L'augmentation du pourcentage d'acide borique fait diminuer la longueur de carbonisation de 180 à 50 mm pour le traitement à 5.0%. Ces résultats sont en contradiction avec la bibliographie qui indique un impact réduit de l'acide borique sur la propagation et important sur la profondeur de pénétration (Yalinkiliç 2000).

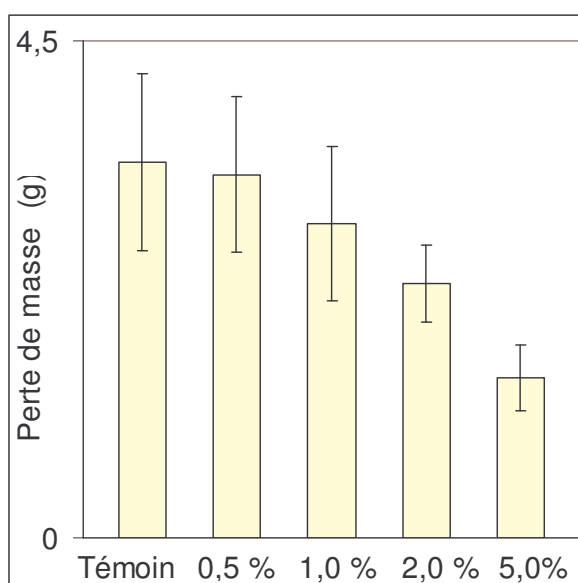


Figure 19. Pertes de masse enregistrées sur des éprouvettes d'aubier de *C. japonica* traitées à l'acide borique exposées à un test de résistance au feu selon la norme américaine ASTM D 1360-58.

Les résultats concernant le bois huilé sont plus complexes. En effet, l'imprégnation par des huiles végétales engendre de très fortes pertes de masse dues à la combustion du bois mais également à l'écoulement de l'huile hors de l'éprouvette au cours du test. La comparaison des pertes de masse rapportées à la quantité d'huile présente dans chaque éprouvette indique que les trois huiles végétales se comportent de la même façon concernant la résistance au feu. Les pertes de masse rapportées aux quantités d'huiles imprégnées sont presque identiques (figure 20).

L'impact de l'ajout d'acide borique est visible de la même façon que pour les éprouvettes non huilées. Aucune réduction de pertes de masse n'est visible pour la solution à 0.5% mais la réduction est graduelle à partir de 1.0% d'acide borique dans la solution jusqu'à atteindre 36 à 49% d'amélioration pour un traitement à l'acide borique à 5.0%. Ces améliorations restent inférieures à celles engendrées par l'acide borique pour des éprouvettes non huilées.

Le lessivage semble avoir pour la conservation de la masse un double rôle assez intéressant. En effet, pour les éprouvettes dont les performances sont nettement améliorées par l'ajout d'acide borique (2.0% et 5.0% d'acide borique) le lessivage engendre une augmentation de la perte de masse liée à la perte du bore. En revanche, le lessivage permet aux éprouvettes huilées mais à faible taux de bore de mieux conserver leur masse (tableau 9). Ces effets restent cependant extrêmement limités et les résultats ne nous apportent que peu d'informations.

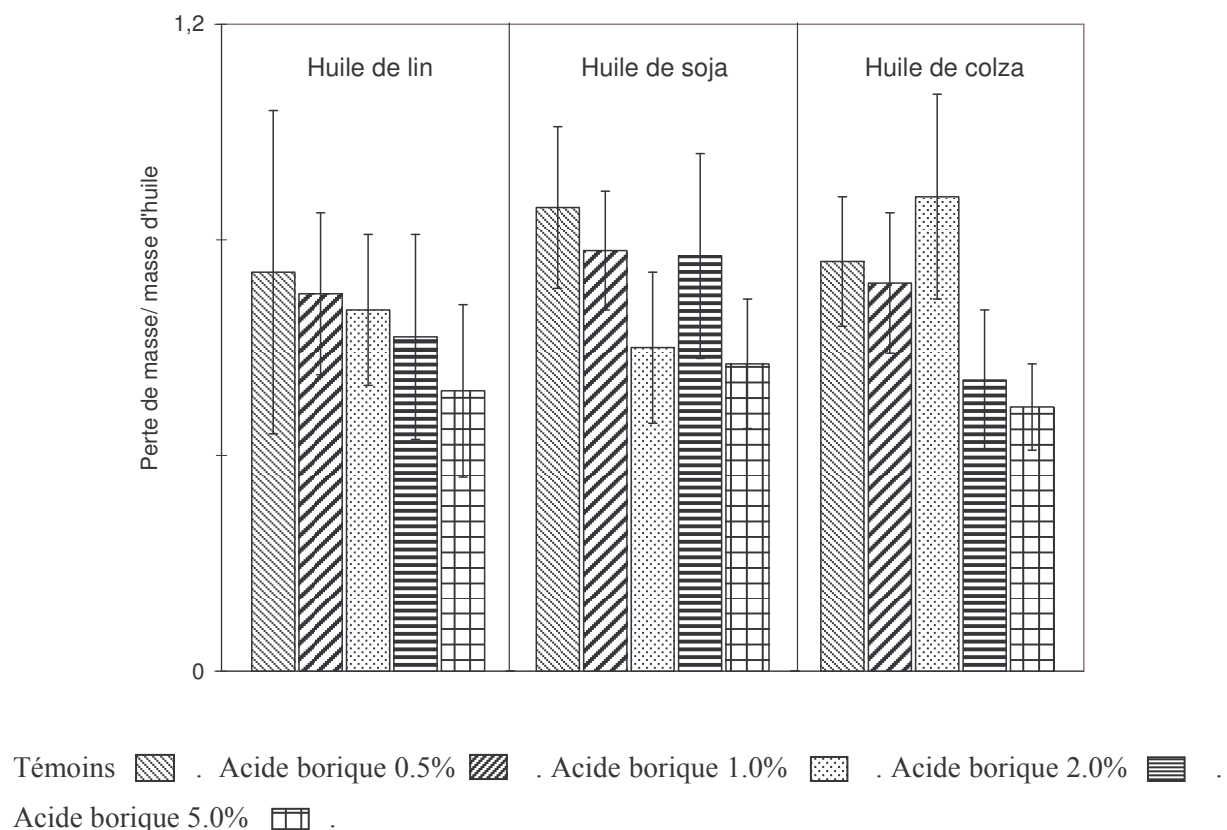


Figure 20. Pertes de masse rapportées à la rétention d'huile d'éprouvettes d'aubier de *C.japonica* traitées par des combinaisons acide borique/huile végétale non lessivées exposées à un test de résistance au feu selon la norme américaine ASTM D 1360-58.

Tableau 9. Résistance au feu d'éprouvettes de cèdre japonais traitées par des combinaisons borates-huiles: Perte de masse, pénétration de flamme, longueur et volume de carbonisation.

Traitement	Perte de masse/ masse d'huile	Pénétration de flamme (mm)	Longueur de carbonisation (mm)	Volume carbonisé (cm ³)
Lin	0.74 (0.30)	5.34 (0.65)	180 (totale)	36010 (8640)
Lin - lessivé	1.14 (0.11)	5.12 (0.42)	180 (totale)	24480 (4160)
Lin / 0.5%	0.70 (0.15)	5.05 (0.69)	180 (totale)	29952 (7452)
Lin / 0.5% - lessivé	1.04 (0.30)	5.59 (0.32)	180 (totale)	28512 (6547)
Lin / 1.0%	0.67 (0.11)	4.90 (1.25)	180 (totale)	30960 (5468)
Lin / 1.0% - lessivé	0.80 (0.15)	5.42 (0.59)	180 (totale)	28800 (1007)
Lin / 2.0%	0.62 (0.19)	4.97 (0.25)	180 (totale)	30816 (10025)
Lin / 2.0% - lessivé	0.93 (0.51)	4.96 (0.44)	180 (totale)	29520 (6101)
Lin / 5.0%	0.52 (0.16)	4.70 (0.23)	180 (totale)	30096 (8200)
Lin / 5.0% - lessivé	0.61 (0.09)	4.90 (0.41)	180 (totale)	29952 (3436)
Soja	0.86 (0.15)	5.27 (0.19)	180 (totale)	40640 (7880)
Soja- lessivé	0.69 (0.21)	5.49 (0.38)	180 (totale)	39760 (5760)
Soja / 0.5%	0.78 (0.11)	4.84 (0.37)	180 (totale)	37408 (4157)
Soja / 0.5% - lessivé	0.79 (0.21)	5.63 (0.15)	180 (totale)	34392 (3814)
Soja / 1.0%	0.60 (0.14)	5.01 (0.19)	180 (totale)	35688 (9754)
Soja / 1.0% - lessivé	0.69 (0.23)	5.15 (0.13)	180 (totale)	36256 (4204)
Soja / 2.0%	0.77 (0.19)	4.78 (0.05)	180 (totale)	32832 (5600)
Soja / 2.0% - lessivé	0.76 (0.10)	5.71 (0.57)	180 (totale)	36824 (3065)
Soja / 5.0%	0.57 (0.12)	4.50 (0.62)	180 (totale)	37256 (4703)
Soja / 5.0% - lessivé	0.63 (0.20)	4.70 (0.71)	180 (totale)	35680 (6555)
Colza	0.76 (0.12)	5.15 (0.74)	180 (totale)	41760 (10008)
Colza - lessivé	0.77 (0.18)	4.34 (0.33)	180 (totale)	33120 (8720)
Colza / 0.5%	0.72 (0.13)	5.22 (0.24)	180 (totale)	36720 (9544)
Colza /0.5% - lessivé	0.72 (0.13)	4.66 (0.41)	180 (totale)	37008 (6410)
Colza / 1.0%	0.88 (0.19)	5.71 (0.67)	180 (totale)	37872 (5877)
Colza /1.0% - lessivé	0.80 (0.13)	4.98 (0.59)	180 (totale)	37152 (8451)
Colza / 2.0%	0.54 (0.14)	5.24 (0.28)	180 (totale)	36288 (6502)
Colza /2.0% - lessivé	0.62 (0.07)	4.81 (0.17)	180 (totale)	35280 (9995)
Colza / 5.0%	0.49 (0.08)	5.00 (0.24)	180 (totale)	37296 (8415)
Colza /5.0% - lessivé	0.59 (0.09)	5.10 (0.29)	180 (totale)	35856 (3654)

L'ajout d'huile diminue la profondeur de pénétration maximale de la flamme. La propagation rapide de la flamme sur l'éprouvette est peut être responsable de ce phénomène. Le flux de chaleur orienté par la propagation de la flamme en surface diminue la pression thermique sur la surface d'application de la flamme d'éthanol. L'impact d'un ajout d'acide borique dans ces conditions est quasiment nul (figure 21). Nous avons vu auparavant que l'acide borique ne procure pas une très nette diminution de pénétration de flamme pour les éprouvettes non huilées, ce qui encore plus évident dans le cas des éprouvettes huilées.

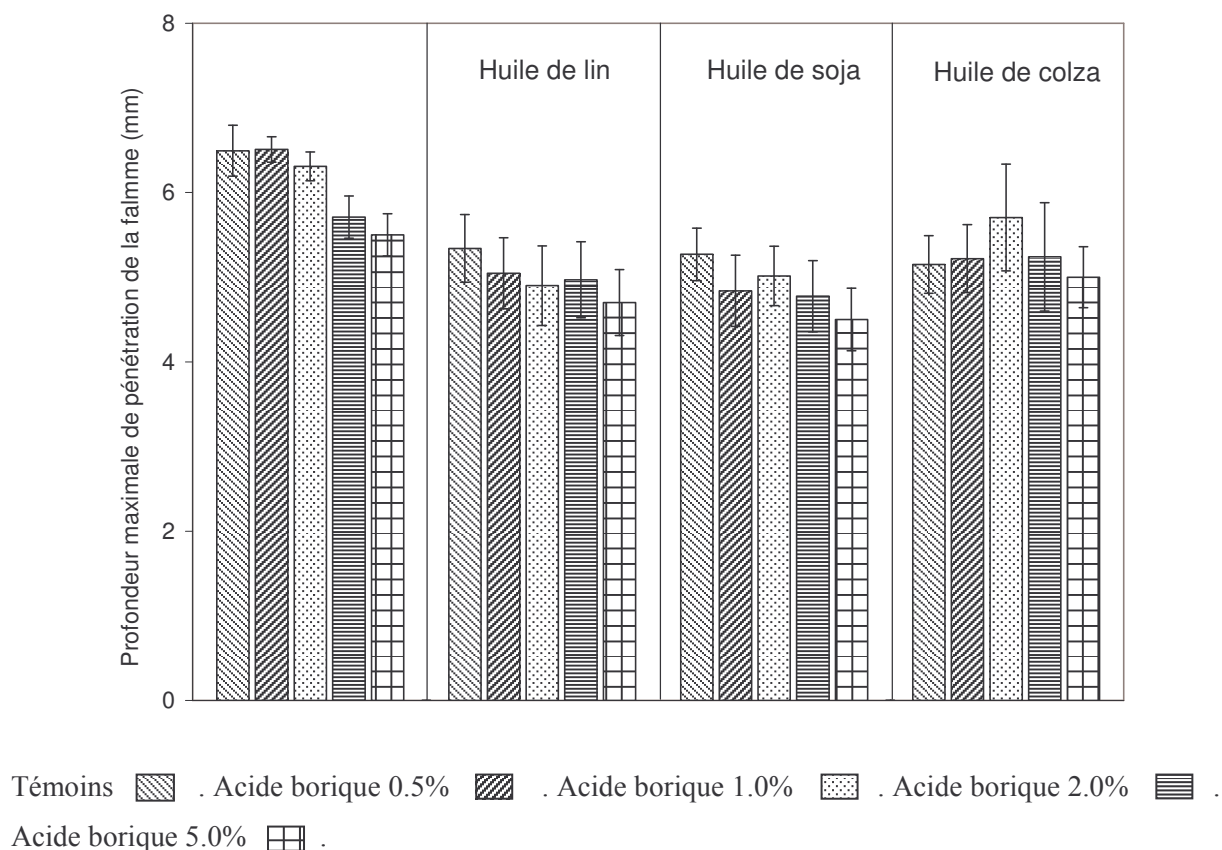


Figure 21. Profondeurs de pénétration maximales enregistrées sur des éprouvettes d'aubier de *C. japonica* traitées à l'acide borique et/ou à l'huile non lessivées exposées à un test de résistance au feu selon la norme américaine ASTM D 1360-58.

L'acide borique permet de réduire la propagation de flamme des éprouvettes sans huile dans des proportions importantes (tableau 8). L'utilisation d'une solution à 5.0% fait ainsi passer la longueur de propagation de flamme de 180 mm (totale) à 45 mm. Le lessivage fait décroître l'efficacité à ce niveau de la même façon qu'il abaisse les performances de conservation de la masse.

L'utilisation d'huile est, de ce point de vue, néfaste car elle engendre une propagation rapide et totale de la flamme quel que soit le taux de bore utilisé (tableau 9). La flamme se propage à l'ensemble de l'éprouvette en moins de 1 minute et 15 secondes (figure 22).

Un dernier point intéressant est donné par le volume de matière carbonisée. Calculé après brossage des parties carbonisées, le volume de matière carbonisée est assez homogène pour les éprouvettes ayant été traitées avec la même huile. Cette grandeur semble en revanche peu dépendante du taux de bore dans l'éprouvette pour ces mêmes éprouvettes huilées. Dans le cas des éprouvettes non huilées, la différence de pénétration et de propagation de flamme induite par l'acide borique se répercute naturellement sur le volume carbonisé.

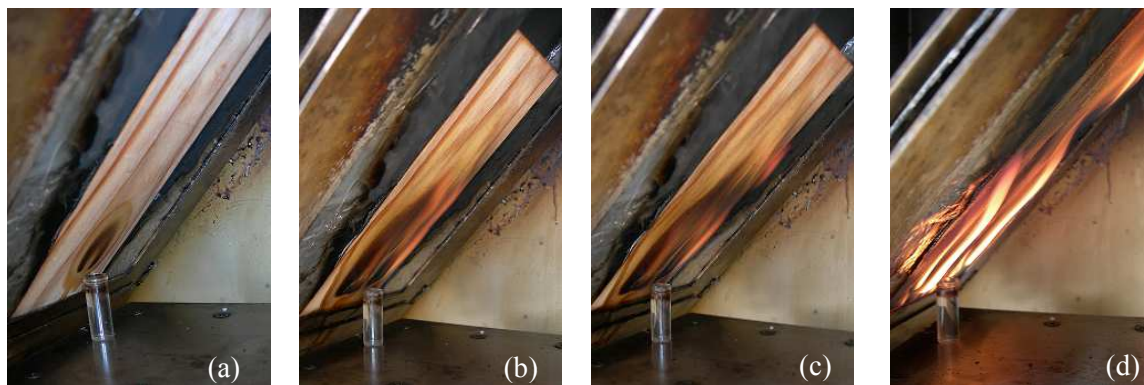


Figure 22. Evolution de la propagation de flamme lors d'un test de résistance au feu sur du bois huilé. (a) $t = 15$ s, (b) $t = 30$ s, (c) $t = 45$ s, (d) $t = 1$ min 15 s.

Nous attribuons ce fait au caractère combustible de l'huile. Quel que soit le taux de bore mis en jeu, l'huile s'enflamme entraînant la destruction de la matrice du bois jusqu'à une profondeur dépendant uniquement de la profondeur de pénétration de l'huile lors du traitement.

Ces expériences ont confirmé l'efficacité de l'acide borique en termes de conservation de la masse et de ralentissement de la propagation de flamme. Les traitements à l'huile engendrent quelle que soit l'huile utilisée de très fortes pertes de masse ainsi qu'une propagation de flamme rapide et totale. L'acide borique ajouté à ces traitements s'avère incapable de réduire la propagation de flamme mais présente une bonne efficacité pour conserver la masse. L'huile engendre également par sa combustion propre une dégradation profonde indépendante du taux de bore. La masse de l'éprouvette est donc en partie conservée par l'addition de bore mais la matrice du bois est de toute façon détruite en profondeur. Le traitement à l'huile engendre donc une grande fragilisation du bois sans que l'ajout d'acide borique ne parvienne à contre balancer cet effet.

La caractérisation des combinaisons borates/huiles en traitements classiques a donné lieu à de petits ajustement par rapport aux normes. Ces traitements, combinant un traitement à cœur et un traitement de surface s'insère difficilement dans un cadre normatif tant pour l'évaluation de l'efficacité biologique que pour la résistance au feu. Les expériences selon les normes japonaises ont mis en lumière de nombreuses différences potentielles avec les normes européennes. Il apparaît ainsi comme évident que certaines éprouvettes classées comme résistantes selon les critères japonais auraient été

noté de façons très différentes selon les normes européennes qui semblent plus sévères. Le risque termites notamment fait l'objet d'une grande divergence, les normes japonaises prennent en compte le critère de perte de masse alors que les normes européennes passent par un classement visuel à l'issue de l'exposition. Nous proposons ainsi dans les paragraphes suivant l'évaluation des mêmes combinaisons borates-huiles mais selon les normes européennes afin d'établir une comparaison entre ces deux méthodes.

II.2. Evaluation de l'efficacité des traitements combinés borates-huiles végétales selon les normes européennes

II.2.1. Matériel et méthodes

II.2.1.1. Préparation des éprouvettes

Le test d'exposition aux termites est réalisé selon la norme européenne NF EN 117. La norme EN 117 recommande l'aubier d'essences imprégnables et non durables. Des éprouvettes d'aubier de pin sylvestre de dimensions 50 x 25 x 15 mm (L, R, T) sont exposées aux termites *Reticulitermes*. Une comparaison d'essences n'est pas nécessaire dans le cas d'une exposition aux termites selon les normes européennes.

II.2.1.2. Traitement

Les éprouvettes sont préalablement conditionnées à l'étuve à 103°C pendant 24 heures puis pesées à l'état anhydre. Elles sont ensuite soumises à un vide de 0.7 kPa pendant 15 minutes avant introduction de la solution de traitement et trempage pendant 2 heures. Les formulations de traitements sont des solutions aqueuses d'acide borique de concentrations 0.5, 1.0 et 2.0 m/m . Les éprouvettes sont pesées après traitement afin de déterminer les taux de rétention moyens en acide borique pour chacune des séries. Après stabilisation dans une enceinte à 20°C et 70% d'humidité relative pendant une semaine, les éprouvettes sont bouchées à leurs extrémités par l'application d'une résine époxy (R 123, Soloplast vosschemie) puis subissent un traitement oléothermique en deux phases (130°C-1h / 60°C-1h) à l'huile de lin.

II.2.1.3.Lessivage

Après une nouvelle phase de stabilisation de deux semaines à l'air ambiant, la moitié de chaque lot d'éprouvette est soumise à un lessivage selon la procédure décrite par la norme européenne NF EN 84.

Les éprouvettes sont immergées dans de l'eau distillée dans un rapport de 1 volume de bois pour 5 volumes d'eau puis soumises à un vide correspondant à une pression de 4 kpa pendant 15 minutes. Après retour à pression atmosphérique, l'immersion est maintenue pendant 14 jours en effectuant neuf changements d'eau à raison d'un changement obligatoire à l'issue du premier et du deuxième jour, puis de sept changements dans les 12 jours restant en respectant un intervalle minimum de 1 jour et un maximum de 3 jours.

Les échantillons sont ensuite reconditionnés deux semaines à 20°C et 65% d'humidité relative jusqu'à stabilisation puis exposées aux termites.

II.2.1.4.Exposition aux termites

Des éprouvettes de pin sylvestre de dimensions 50 x 25 x 15 mm (L, R, T) sont exposées au termite *Reticulitermes santონensis*.

La procédure consiste à introduire dans un bocal ouvert 4 à 5 cm de sable de Fontainebleau humidifié surmonté par un support d'éprouvette cylindrique en plastique de façon à isoler l'éprouvette du sable. Chaque bocal reçoit 250 termites ouvriers, 3 nymphes et trois soldats. Quelques fragments de bois de masses inférieures à 0.5 g provenant de pièces colonisés par les termites sont également introduits dans chacun des bocaux.

Les bocaux sont placés à 27°C et 80% d'humidité relative pendant 48 heures avant l'introduction de l'éprouvette qui est déposée sur chant sur un support en verre et juxta la paroi du bocal.

Les bocaux sont ensuite replacés à 27°C et 80% d'humidité relative pendant 8 semaines au cours desquelles l'activité des termites est suivie de façon hebdomadaire. A l'issue des 8 semaines, les éprouvettes sont retirées des bocaux et on compte le nombre de termites survivants.

Le degré d'attaque des éprouvettes est déterminé visuellement à l'issue de la concertation de trois observateurs selon le tableau de cotation de la norme EN 117 (tableau 10)

La perte de masse est également calculée après reconditionnement des éprouvettes à 20°C et 65% d'humidité relative. Cette grandeur peut donner des informations supplémentaires mais n'entre pas en compte dans la détermination de l'efficacité selon EN117 comme c'est par contre le cas dans la norme japonaise JIS K 1571.

Tableau 10. Critère de cotation visuelle d'éprouvettes exposées aux termites *Reticulitermes* selon EN117

Cotation	Caractéristiques de l'attaque	
0	aucune attaque	
1	tentative d'attaque	a : Erosion superficielle de profondeur échappant à toute mesure sur une zone non délimitée de l'éprouvette, ou
		b : attaque jusqu'à 0.5 mm de profondeur, limitée à une ou plusieurs zones dont la surface totale ne dépasse pas 30 mm ² ou
		Une combinaison de a et b
2	attaque légère	a : Erosion de 1 mm de profondeur limitée à 1/10 de la surface de l'éprouvette, ou
		b : attaque jusqu'à 0.5 mm de profondeur, limitée à une ou plusieurs zones dont la surface totale ne dépasse pas 30 mm ² ou
		Une combinaison de a et b
3	attaque moyenne	a : Erosion inférieure à 1 mm de profondeur sur plus de 1/10 de la surface de l'éprouvette, ou
		b : Erosion de 1 à 3 mm sur au plus 1/10 de la surface de l'éprouvette, ou
		c : Forage isolés de profondeur supérieure à 3 mm et ne s'étendant pas en cavités, ou
		Toutes combinaison de a , b ou c
4	attaque forte	a : Erosion de 1 à 3 mm sur une étendue supérieure à 1/10 de la surface de l'éprouvette, ou
		b : Forage pénétrant supérieure à 3 mm s'étendant en cavité dans la masse de l'éprouvette, ou
		Une combinaison de a et b

II.2.2. Résultats

La profondeur de pénétration de l'huile ayant été évaluée à 2 mm environ, on estime que le taux de rétention de l'huile dans cette partie est de 180 à 230 kg/m³

Les résultats des tests d'exposition aux termites selon EN117 sont indiqués dans le tableau 11 et la figure 23. Les éprouvettes témoins ont toutes été cotées à 4 sans exception ce qui confirme la grande sensibilité à *Reticulitermes santonensis*. Le taux de survie des ouvriers est de 67.4%.

Les éprouvettes traitées uniquement à l'acide borique montrent une résistance croissante au fur et à mesure que les taux de bore augmentent jusqu'à ne subir que des tentatives d'attaque ou des attaques légères. Le lessivage des éprouvettes engendre une perte totale de résistance. Les éprouvettes traitées uniquement à l'acide borique et lessivées subissent toutes des attaques fortes (tableau 11, figure 23). Mais les taux de survies des ouvriers de 55% pour 1% d'acide borique et 38 % pour 2 % d'acide borique sont plus bas que ceux des éprouvettes témoins ce qui confirme la rétention d'une partie du bore.

Les éprouvettes traitées uniquement à l'huile lessivées ou non lessivées montrent une résistance inexistante vis-à-vis de *Reticulitermes santonensis*. Les termites traversent la couche d'huile et infligent une dégradation comparable à celle observée sur les éprouvettes témoins (tableau 11, figure 23). On observe une activité des termites importante jusqu'en dans les dernières semaines de test et les taux de survies atteignent 48% pour les éprouvettes lessivées et 45% pour les non lessivées. L'huile a un effet retardant sur l'action des termites mais elle n'est ni toxique ni répulsive (Nunes et al. 2006).

Les combinaisons bore-huiles lessivées ou non lessivées montrent une amélioration par rapport aux bois uniquement huilés. La résistance des éprouvettes augmente avec l'augmentation des taux de bore. Cet effet est particulièrement remarquable en observant l'activité des termites au cours des semaines. Les éprouvettes traitées par combinaison à 0.5% de bore enregistrent une baisse d'activité et une mortalité accrue des termites au bout de 3 à 4 semaines, ce qui est également le cas des éprouvettes combinées à 1.0% lessivées. Celles à 1.0% non lessivées et les autres à 2.0% lessivées et non lessivées voient la mortalité des termites s'accélérer au bout de 2 semaines.

L'efficacité est sans aucun doute améliorée par l'ajout de bore avant un traitement à l'huile mais la cotation indique que l'attaque des termites est considérée comme moyenne pour 80% des éprouvettes du lot huile-2.0% lessivée ce qui selon la norme européenne EN 599 qualifie le traitement d'efficace pour une classe d'emploi 3. Les taux de survies, baissant avec l'augmentation des taux de bore, permettent cependant de visualiser l'amélioration de l'efficacité apportée par les combinaisons bore/huiles par rapport aux traitements au bore ou à l'huile.

Tableau 11. Cotations selon la norme EN117 d'éprouvettes de pin sylvestre traitées par des combinaisons acide borique-huile de lin suite à une exposition au termite *Reticulitermes santonensis*.

Traitement	Rétention H_3BO_3 (kg/m^3 BAE) avant lessivage	Cotation minimale (% fréquence)	Cotation maximale (% fréquence)	Taux de survie des ouvriers (%)
H_3BO_3 0.5 %	1.21	3 (80)	4 (20)	0
H_3BO_3 0.5 % lessivé	-	4	4	64.8
H_3BO_3 1.0 %	2.57	2 (40)	3 (60)	0
H_3BO_3 1.0 % lessivé	-	4	4	55.5
H_3BO_3 2.0 %	5.07	1 (80)	2 (20)	0
H_3BO_3 2.0 % lessivé	-	4	4	38.4
Huile de Lin	-	4	4	45.0
Huile de Lin lessivé	-	4	4	48.1
Huile + H_3BO_3 0.50 %	1.19	2 (40)	3 (60)	0
Huile + H_3BO_3 0.50 %	-	3	3	32.2
Huile + H_3BO_3 1.0 %	2.55	2 (60)	3 (40)	0
Huile + H_3BO_3 1.0 %	-	3	3	15.1
Huile + H_3BO_3 2.0 %	5.21	0 (20)	1 (80)	0
Huile + H_3BO_3 2.0 %	-	2 (20)	3 (80)	0
Témoins	-	4	4	67.4

Les mesures de pertes de masse n'ont apporté que peu d'informations. Ainsi, les éprouvettes traitées uniquement à l'acide borique et lessivées enregistrent des pertes de l'ordre de 13 à 15 % en accord avec leur cotation visuelle qui est de 4. Les pertes de masse se sont en revanche montrées inférieures à 1% pour toutes les combinaisons bore/huile ce qui semble indiquer que ces traitements sont efficaces. Le système de cotation visuelle nous a pourtant conduit à les classer comme non efficaces mis à part la combinaison acide borique/huile 2.0% non lessivée.

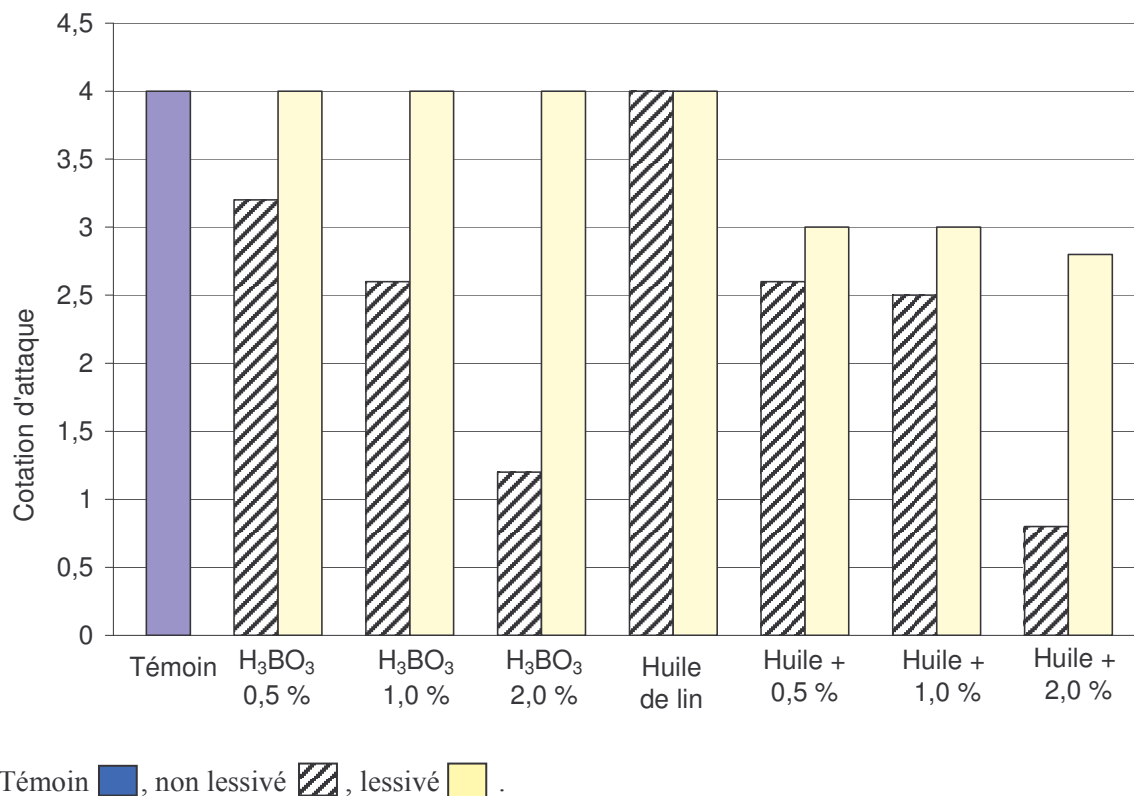


Figure 23. Cotations moyenne d'attaque d'éprouvettes de pin sylvestre traitées par des combinaisons acide borique-huile de lin suite à une exposition au termite *Reticulitermes santonensis*.

Si la mesure de perte de masse s'avère peu corrélée à la cotation visuelle dans ce cas, elle est cependant efficace pour distinguer les cas où l'attaque est importante. Ainsi, les éprouvettes huilées, cotées à 4 comme les éprouvettes témoins enregistrent des pertes de masse deux fois moins importantes (8 % environ au lieu de 15 à 20 % pour les éprouvettes témoins). L'enregistrement de la perte de masse peut permettre de visualiser des effets de produits même si l'amélioration qu'ils apportent est insuffisante selon la norme EN117. De la même façon que l'observation de l'activité et de la mortalité des termites, cette mesure permet de corriger certains aspects du produit de préservation et de progresser assez finement d'un traitement insuffisant vers un traitement fournissant une meilleure protection.

II.3.Conclusion

L'utilisation de combinaisons borates-huiles a prouvé son efficacité à préserver le bois des attaques de basidiomycètes et de termites. Les taux de bore sont différents selon les essences et les organismes de dégradation mais sont toujours inférieurs à 2.0 % m/m ce qui est conforme aux études précédentes (Cf Annexe A) et facilement transposable à un procédé industriel. Les huiles végétales ont également montré des efficacités variables, les plus siccatives étant globalement les plus efficaces. L'ajout d'acide borique à un traitement à l'huile est apparu comme nécessaire pour préserver le bois des termites pour lesquels le traitement à l'huile seul est inefficace. L'efficacité des combinaisons vis-à-vis des termites est néanmoins discutable, la comparaison entre les normes japonaise et européenne ayant mis en lumière de grandes différences. La norme japonaise JIS K1571 (2004) dont le critère d'efficacité est basé sur la perte de masse a conduit à classer le traitement comme efficace. Un traitement à rétention égale s'est avéré être insuffisant selon le critère de classement visuel de la norme européenne EN 117. Il semble que ces normes diffèrent en premier lieu de part leurs objectifs. La norme Japonaise considère avant tout l'usage du bois en structure pour lequel une perte de masse équivaut à une perte de propriétés mécaniques. La norme européenne tient également compte du critère esthétique de l'attaque, une érosion de 1.5 mm sur moins du 1/10^{ème} de la pièce étant suffisant à classer le traitement comme inefficace (tableau 10). Or les traitements au bore et à l'huile manquent d'effet répulsif vis-à-vis des termites (Nunes et al. 2006), l'efficacité du traitement n'étant effective que si les termites consomment le bore du bois. La perte d'efficacité cotée selon EN117 est, dans notre cas principalement due à une érosion de surface des éprouvettes sans véritable détérioration mécanique.

Les combinaisons bore-huile appliquées par succession de traitements classiques semblent néanmoins présenter un bon potentiel en tant que produit de préservation.

Les essais de résistance au feu se sont en revanche avérés inquiétant pour la qualification de ces bois traités en tant que matériau de construction. La flammabilité globale du bois est largement accrue par la présence d'huile et la combinaison avec le bore n'a pas d'effet positif notable.

Partie III. Evaluation des émulsions huiles végétales/ eau-DOT pour la préservation du bois

Nous avons vu dans la Partie II qu'il est possible d'envisager un traitement du bois par des combinaisons borates-huiles au moyen de traitements successifs au bore puis à l'huile. Ce procédé s'est révélé intéressant en termes de résistance biologique mais présente néanmoins l'inconvénient d'être long à réaliser. Les différentes périodes de traitement et de stabilisation de ce double procédé ne permettent pas d'effectuer la totalité du traitement en moins de 5 à 6 semaines et engendre donc beaucoup de stocks et s'avèrent plus coûteux que des traitements simples ce qui pourrait être un frein au développement de ce procédé à l'échelle industrielle.

Partant de ces observations, nous avons envisagé une méthode permettant l'introduction simultanée du bore et de l'huile. L'étude bibliographique a montré que le bore est efficace lorsqu'il est employé sous forme solubilisée (Goldstein 1973). Le bore étant insoluble dans l'huile, nous avons fait le choix de le solubiliser dans l'eau à hautes concentrations puis de produire des émulsions à partir d'huile végétales et d'eau borée. L'objet de cette partie vise à évaluer l'efficacité des combinaisons borates-huiles sous forme d'émulsions.

III.1.Rappels théoriques: Solubilité et miscibilité des huiles

Les huiles sont solubles dans un grand nombre de solvants organiques tels que les hydrocarbures, les cétones, les esters ou encore les éthers. La solubilité des corps gras dans ces solvants décroît avec la baisse de température de fusion du corps mais augmente avec le degré d'insaturation et la longueur de la chaîne carbonée du corps gras.

Les huiles sont en revanche non miscibles avec l'eau. Elles forment alors des émulsions plus ou moins stables. Une émulsion peut être définie comme une dispersion ou une suspension de gouttelettes liquides dans une phase liquide continue. Plus généralement l'appellation d'émulsion est étendue aux suspensions de gouttelettes semi-solides ce qui rappelle que les émulsions sont des cas particuliers de colloïdes. Un colloïde est un gel ou un liquide contenant une suspension de particules solides. Les deux liquides d'une émulsion sont appelés les phases; le liquide formant les gouttelettes est nommé phase dispersée (ou interne) et celui qui entoure ces gouttelettes est nommé phase continue (ou externe).

Les différentes émulsions

On distingue ainsi deux types principaux d'émulsions;

Les émulsions huile-dans-eau (H/E) pour lesquelles la phase continue est aqueuse et la phase dispersée huileuse. C'est le cas d'un grand nombre d'émulsions alimentaires telles que le lait, la mayonnaise ou les crèmes glacées.

Les émulsions eau-dans-huile (E/H) où la phase continue est huileuse et contient la phase dispersée aqueuse comme par exemple la margarine ou la vinaigrette préparée à la main.

Procédés de fabrication

La fabrication d'une émulsion H/E dépend essentiellement de la technologie mise en œuvre. L'énergie nécessaire à la formation de gouttelettes émulsifiées est fonction de la tension interfaciale et de l'aire interfaciale c'est-à-dire du diamètre des gouttes. L'obtention d'une émulsion constituée de petites gouttes nécessite l'éclatement de grosses gouttes grâce à un fort gradient de pression interne (Canselier & Poux 2004). Il faut la combinaison d'une forte turbulence et d'un flux laminaire cisailant. La turbulence dans l'émulsification est le facteur le plus important pour obtenir de fines gouttelettes. Quel que soit le mode de génération mécanique, on a le plus souvent recourt à l'ajout de composés tensioactifs qui abaissent les tensions interfaciales (Canselier & Poux 2004, Dalmazzone 2000).

Caractéristiques physico-chimiques

Stabilité des émulsions

Une émulsion est par définition un système instable qui tend à revenir vers son état d'équilibre c'est à dire la séparation des deux phases non miscibles. Ce retour s'effectue dans un premier temps suivant deux mécanismes principaux; le crémage et la floculation.

Le crémage est lié à la sédimentation, les particules se déplacent à vitesse croissante jusqu'à ce la force frictionnelle devienne égale à la force gravitationnelle. Les particules s'agglomèrent alors à une extrémité du système dépendant des masses volumiques des deux phases. Des particules de petits rayons, des masses volumiques voisines ou une forte viscosité de la phase dispersante sont des facteurs contribuant au ralentissement du crémage et donc à une plus grande stabilité. La floculation est un phénomène limite du crémage, il s'agit de l'agglomération des particules dans le corps de la phase dispersante. Ce phénomène se produit dans un système où :

La différence de masses volumiques des fluides est très faible.

La viscosité du milieu est trop élevée.

Les deux procédés d'agglomération débouchent inévitablement sur le phénomène de coalescence. La rupture de la dispersion conduit à la fusion des gouttelettes. Il s'agit d'un phénomène spontané qui aboutit à la séparation des deux phases. La surface de l'interface est alors minimale et le système stable d'un point de vue thermodynamique (Canselier & Poux 2004).

Les émulsifiants

Les émulsifiants possèdent une partie apolaire et une partie polaire, ils constituent le lien entre les deux phases. Ils diminuent la tension superficielle en formant une couche mono-moléculaire adsorbée et orientée. Pour obtenir des émulsions avec des proportions différentes d'eau et d'huile, les émulsifiants devront posséder des solubilités variables dans ces deux milieux. La phase dans laquelle l'agent émulsifiant est le plus soluble est généralement la phase continue. Pour un système possédant 85% d'huile et 15% d'eau, l'émulsifiant doit d'abord être très soluble dans l'huile.

Le choix d'un émulsifiant se fait notamment par le système de calcul HLB (Hydrophile Lipophile Balance). Chaque émulsifiant y est caractérisé par les pourcentages relatifs de ses masses molaires correspondant à ses parties hydrophiles et lipophiles.

$$HLB = \frac{(Masse\ de\ la\ partie\ hydrophile)}{(Masse\ de\ la\ partie\ lipophile)} \times \frac{100}{5}$$

Plus HLB est faible, plus l'émulsifiant est lipophile. Une valeur de HLB comprise entre 1 et 7 est considérée comme efficace pour la stabilisation d'émulsions E/H. Une valeur supérieure à 7 est la caractéristique des émulsifiants de systèmes H/E (tableau 12).

Tableau 12. Emulsifiants stabilisant les mélanges eau-huiles végétales

Emulsifiant	HLB	
Monostéarate de propylène glycol	1.8	Stabilisation eau-dans-huile
Sorbitan monooléate	4.3	
Monopalmitate de sorbitan	6.6	
Ester acide diacétyltartrique de monoglycérides	9.2	Stabilisation huile-dans-eau
Oléate de sodium	18.4	
Stéaryl 2 lactylate de sodium	21	

III.2. Matériel et méthodes

III.2.1. Préparation des émulsions

Des émulsions huile de lin/eau+DOT n'ayant, à notre connaissance, jamais été employée pour la préservation du bois, nous n'avons que peu d'idée des formulations à employer. Nous avons donc décidé de tester d'emblée un grand nombre de formulations afin d'avoir une appréciation la plus large possible du potentiel de préservation de ces produits. Les facteurs variant dans la constitution de nos émulsions sont la proportion d'eau de l'émulsion, la concentration en bore de l'eau et le pourcentage massique d'émulsifiant introduit. La propriété visée est dans un premier temps le taux de rétention du bore après lessivage. Un plan factoriel fractionnaire basé sur la méthode Taguchi a été employé afin de réduire le nombre d'essais mais en conservant un nombre de niveaux par facteur élevé.

III.2.1.1. Proportion d'eau des émulsions

Nous avons supposé que des émulsions ayant comme phase continue la phase huileuse sont plus difficilement lessivables que les émulsions huile-dans-eau car elles sont plus hydrophobes. Pour obtenir ces émulsions eau-dans-huile, nous restons en dessous du seuil de 25% d'eau en volume au delà duquel se produit le phénomène d'inversion de phase, c'est à dire le passage d'une émulsion eau-dans-huile à une émulsion huile-dans-eau. Les proportions d'eau utilisées sont donc 2, 5, 10, 15 et 20% v/v.

III.2.1.2. Concentration en bore des solutions aqueuses

La concentration de l'eau en bore doit être plus élevée que dans le cas d'un traitement classique car les volumes d'eau introduits sont nettement plus faibles. Nous employons donc du DOT (99.0%, Borax) plus soluble dans l'eau que l'acide borique et qui permet d'atteindre de fortes concentrations en bore. Les concentrations massiques des solutions aqueuses de DOT utilisées sont de 2, 5, 7, 10 et 12% BAE.

III.2.1.3. Stabilisation des émulsions par ajout d'un émulsifiant

Les émulsions utilisées doivent être suffisamment stables pour permettre leur application à l'état mixé homogène. L'ajout d'un agent émulsifiant liant la phase aqueuse et la phase huileuse est une bonne solution pour prolonger la stabilité d'une émulsion. L'agent émulsifiant sélectionné est le Sorbitan monooléate (HLB= 4,3) (Sumitomo) idéal pour la stabilisation des émulsions eau-dans-huile (tableau 12), cet agent émulsifiant est ajouté aux différentes formulations à hauteur de 2, 5, 8 ou 10% en masse. Des formulations sans émulsifiant sont également testées.

III.2.1.4. Production des émulsions

Technique de préparation

Les émulsions sont produites par agitation mécanique à 300 rpm à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure en faisant varier le rapport volumique huile/eau, la concentration en bore de l'eau et le pourcentage massique d'émulsifiant.

Nous établissons, pour la suite de l'étude, la nomenclature suivante d'appellation des émulsions :

E(% volumique eau) **D**(% BAE de la solution) **S**(% massique d'émulsifiant)

Exemple : **E5D12S2** $\longrightarrow$ Emulsion contenant 5% en volume d'une solution aqueuse de DOT à 12% BAE + 2% en masse de Sorbitan monooléate.

Plan d'expérience

On souhaite évaluer des formulations d'émulsion en faisant varier les trois facteurs avec 5 niveaux pour chacun des facteurs ce qui fait un total de 125 combinaisons pour un plan complet. La maîtrise des niveaux de ces facteurs permet cependant d'opter pour un plan factoriel fractionnaire du type plan Taguchi. Ce plan consiste à croiser les différents niveaux des facteurs dans un plan à nombre d'essais réduit dit à variance réduite car il fait intervenir des facteurs dont les niveaux sont très maîtrisés.

Cette expérience est construite à partir d'un plan orthogonal c'est-à-dire un plan dans lequel à chacun des niveaux d'un facteur, tous les niveaux des autres facteurs sont associés, et ce le même nombre de fois. L'orthogonalité du plan est, en effet, une condition nécessaire pour réaliser l'étude complète des facteurs.

Taguchi propose des tables permettant de déterminer le nombre d'essais en fonction du nombre de facteurs et du nombre de niveaux par facteur. Le plan d'expérience comporte 3 facteurs ayant chacun 5 niveaux ce qui donne un total de 13 degrés de liberté sans tenir compte des interactions: on choisit donc la table $L_{25}(5^6)$ (Cf. Annexe B) c'est-à-dire à 25 lignes (25 essais), 5 niveaux pour chaque facteur et 6 colonnes en tout.

Ce plan est suffisant pour analyser l'impact de ces trois facteurs mais pas leurs interactions car le nombre de répétitions des interactions est insuffisant.

Une source d'interaction possible pourrait être d'éventuelles réactions chimiques entre les différents composants de l'émulsion. Ainsi, il est par exemple probable que des réactions d'estérification se produiront entre le bore qui est acide de Lewis et les diols comme le glycérol (Cf I.2.1.1). Cependant, la sensibilité à l'hydrolyse de ces liaisons indique qu'elles auront probablement peu d'impact sur le lessivage. Nous avons donc fait le choix de considérer ces interactions comme étant négligeables.

Les essais réalisés sont résumés dans le tableau 13:

Tableau 13. Application de la table $L_{25}(5^6)$ au plan d'expérience sur la rétention des émulsions au DOT

Essais	% eau	% BAE	% d'émulsifiant	Combinaisons testées
1	2	2	0	E2D2
2	5	2	2	E5D2S2
3	10	2	5	E10D2S5
4	15	2	8	E15D2S8
5	20	2	10	E20D2S10
6	2	5	2	E2D5S2
7	5	5	5	E5D5S5
8	10	5	8	E10D5S8
9	15	5	10	E15D5S10
10	20	5	0	E20D5
11	2	7	5	E2D7S5
12	5	7	8	E5D7S8
13	10	7	10	E10D7S10
14	15	7	0	E15D7
15	20	7	2	E20D7S2
16	2	10	8	E2D10S8
17	5	10	10	E5D10S10
18	10	10	0	E10D10
19	15	10	2	E15D10S2
20	20	10	5	E20D10S5
21	2	12	10	E2D12S10
22	5	12	0	E5D12
23	10	12	2	E10D12S2
24	15	12	5	E15D12S5
25	20	12	8	E20D12S8

III.2.2. Préparation des éprouvettes

Des éprouvettes en aubier de cèdre japonais (*Cryptomeria japonica* D. Don) de dimensions 50 x 25 x 15 mm (L, R, T) sont mises à l'étuve à 60°C pendant 48 heures puis pesées et imprégnées par un procédé de vide-pression consistant en un vide à 20 kPa de 30 minutes. On introduit ensuite les émulsions sous vide puis on attend 5 minutes. Après retour à pression atmosphérique, on attend 15 minutes avant de retirer les éprouvettes de la solution et de les peser à nouveau pour déterminer la prise de solution et le taux de bore initial. Les éprouvettes sont laissées à sécher pendant 3 semaines avant d'être soumises au lessivage. On traite 15 éprouvettes par formulations d'émulsions.

Cette expérience d'imprégnation sur des éprouvettes non bouchées devrait permettre d'évaluer l'efficacité de rétention dans la direction longitudinale qui est quantitativement la plus importante.

On réalise également une observation *in vitro* de la stabilité des émulsions. La démixion est évaluée visuellement par l'observation de la séparation des phases pendant deux semaines.

III.2.3. Lessivage et efficacité de rétention du bore

La moitié de chaque lot d'éprouvette subit la procédure de lessivage selon la norme japonaise (JIS) K 1571 (2004). La procédure est identique à celle pour les traitements classiques (Cf II.1.1.3)

III.2.4. Exposition aux termites

Des éprouvettes de dimensions 20 x 10 x 10 mm (L X R X T) en aubier de cèdre japonais (*Cryptomeria japonica* D. Don) et de hêtre japonais (*Fagus crenata* Blume) lessivées et non lessivées sont exposées au termite souterrain *Coptotermes formosanus* [Shiraki] lors d'un test sans choix selon la norme japonaise (JIS) K 1571 (2004).

Ces éprouvettes sont bouchées à leurs extrémités par de la résine époxy afin d'interdire les échanges dans la direction longitudinale. Les éprouvettes sont traitées selon deux procédés différents: un lot est traité par un procédé de vide-pression décrit ci-dessus et imprégné. Les émulsions choisies sont celles ayant montré les meilleures capacités de rétention du bore lors du test préliminaire à savoir: E2D2S5, E5D10S10, E2D7S5, E2D12S5 (Cf III.3.1.2). Un autre lot est traité par les mêmes émulsions mais par un trempage court de cinq minutes. L'objectif de cette différence de traitement est d'imposer deux profondeurs de pénétrations différentes afin d'évaluer l'efficacité de rétention dans les directions radiale et tangentielle.

Les éprouvettes sont exposées aux termites selon la méthode japonaise K 1571 2004 décrite dans le paragraphe II.1.1.6.

III.3.Résultats

III.3.1. Lessivage des éprouvettes de rétention

III.3.1.1.Modèle de calcul

On souhaite calculer les effets de chacun des facteurs et de leurs niveaux sur le taux de rétention du bore après lessivage.

Dans le cas d'un plan à trois facteurs, le modèle utilisé pour le calcul de la réponse est le suivant :

$$Y_{ijk\ r} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijk\ r}$$

Où:

$Y_{ijk\ r}$ = Réponse lorsque le facteur A est au niveau i , le facteur B au niveau j et le facteur C au niveau k , r est un indice de répétition.

μ = Effet global (la moyenne des Y_{ijk})

α_i = Effet du facteur A au niveau i

β_j = Effet du facteur B au niveau j

γ_k = Effet du facteur C au niveau k

$(\alpha\beta)_{ij}$ = Effet de l'interaction entre le facteur A au niveau i et facteur B au niveau j

$(\alpha\gamma)_{ik}$ = Effet de l'interaction entre le facteur A au niveau i et facteur C au niveau k

$(\beta\gamma)_{jk}$ = Effet de l'interaction entre le facteur B au niveau j et facteur C au niveau k

$(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ = Effet de l'interaction de niveau 3 entre les facteurs A, B et C.

$\varepsilon_{ijk\ r}$ = effet du hasard (résidus)

On considère cependant les interactions comme étant négligeables du point de vue du lessivage du bore. On utilise donc le modèle simplifié suivant :

$$Y_{ijk\ r} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \varepsilon_{ijk\ r}$$

Effet global

L'effet global est la moyenne des réponses, dans notre cas il s'agit de la moyenne des taux de bore retenus après lessivage sur l'ensemble des 25 essais réalisés. L'effet global est donc calculé de la façon suivante :

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{ijk} Y_{ijk} \quad \text{Soit dans notre cas:} \quad \mu = \frac{1}{25} \sum_{ijk} Y_{ijk}$$

Effet principaux des facteurs

L'étude de l'effet d'un facteur à un niveau donné se fait par la comparaison de la moyenne des réponses obtenues à ce niveau par rapport à la moyenne générale. Par exemple l'effet du facteur A au niveau 1 (α_1) s'écrit de la façon suivante :

$$\alpha_1 = \left[\frac{1}{5} \sum_{jk} Y_{1jk} \right] - \mu$$

III.3.1.2. Analyse des résultats

Les résultats des tests de lessivage, exprimés en taux de bore initiaux retenus sont résumés dans le tableau 14.

Tableau 14. Cinétique de lessivage d'éprouvettes de *C.japonica* traitées par des émulsions huile de lin/eau +DOT. Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)

Formulation	Rétention avant lessivage (kg/m ³ BAE) (1)	Rétention du bore au cours du lessivage (kg/m ³ BAE)							% bore initial retenu
		1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	8 jours	10 jours	
E2D2	0.20	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	55.0
E5D2S2	0.52	0.36	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	63.4
E10D2S5	0.84	0.62	0.57	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	65.4
E15D2S8	1.12	0.77	0.63	0.56	0.51	0.48	0.46	0.46	41.0
E20D2S10	1.19	0.85	0.65	0.53	0.47	0.44	0.42	0.41	34.4
E2D5S2	0.35	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	45.7

E5D5S5	1.19	0.64	0.52	0.45	0.43	0.42	0.42	0.42	35.2
E10D5S8	1.53	0.64	0.38	0.25	0.19	0.18	0.17	0.17	11.1
E15D5S10	2.38	1.15	0.62	0.31	0.15	0.07	0.00	0.00	0.00
E20D5	4.11	2.16	1.41	0.96	0.70	0.58	0.35	0.26	6.33
E2D7S5	0.29	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	58.6
E5D7S8	1.43	0.66	0.51	0.43	0.39	0.37	0.36	0.36	25.1
E10D7S10	3.32	2.17	1.63	1.33	1.15	1.02	0.84	0.81	24.4
E15D7	4.86	2.29	1.17	0.53	0.24	0.09	0.00	0.00	0.00
E20D7S2	5.39	2.40	1.32	0.67	0.29	0.07	0.00	0.00	0.00
E2D10S8	0.67	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	79.1
E5D10S10	1.70	1.19	1.09	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	62.3
E10D10	3.92	1.50	0.98	0.66	0.52	0.40	0.24	0.19	4.85
E15D10S2	5.69	3.07	2.14	1.46	1.12	0.83	0.60	0.47	8.26
E20D10S5	10.63	6.89	5.41	4.50	3.88	3.46	2.55	2.09	19.6
E2D12S10	0.94	0.81	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	85.1
E5D12	3.27	1.96	1.41	1.19	1.04	0.94	0.79	0.78	23.8
E10D12S2	6.60	4.05	3.11	2.52	2.13	1.83	1.39	1.29	19.5
E15D12S5	7.12	4.02	2.84	2.17	1.72	1.44	0.96	0.78	10.9
E20D12S8	16.30	12.2	10.10	9.02	8.21	7.56	6.34	5.93	36.3

(1) Moyenne sur 20 échantillons

Impact des facteurs

On réalise une analyse de la variance sur ces résultats afin de déterminer si les facteurs influencent ou non la réponse, à savoir le taux de bore lessivé. L'analyse de la variance permet la comparaison des moyennes des échantillons classés par facteurs et par niveaux.

On compare la variance des moyennes par facteur à la variance de l'échantillon total c'est-à-dire la moyenne des variances également appelée variance résiduelle. Si ces deux variances sont égales, le quotient de la plus élevée sur la plus basse obéit à une loi de Fisher pour des degrés de libertés définis et un niveau de risque choisi.

Loi de Fisher : $F(1-\alpha; v_r; v_1)$

Avec v_1 : Nombre de degré de liberté de l'échantillon "moyenne par facteur"

v_r : Nombre de degré de liberté résiduel

α : risque choisi pour le test

Les valeurs prises par F sont exprimées dans des tables en fonction des degrés de libertés et du risque choisi (Annexe C).

Si $F_{\text{test}} < F_{\text{table}}$, les variances sont égales, ce qui signifie que le facteur considéré n'a pas d'influence notable sur le résultat. La variation de moyenne qu'il engendre est inférieure à la variance globale intrinsèque de l'échantillon.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, le niveau de risque choisi est de 0.05.

Origine de la variation	DDL	Somme des carrés des écarts	Variance	F_{test}	Décision
% Eau	4	8868.3	2217.1	14.21	$F_{\text{test}} > F_{\text{table}} \rightarrow$ Significatif
% BAE	4	3353.4	838.3	5.37	$F_{\text{test}} > F_{\text{table}} \rightarrow$ Significatif
% Emulsifiant	4	1899.5	1899.5	3.04	$F_{\text{test}} < F_{\text{table}} \rightarrow$ Non significatif
Résidus	12	1872.7	156.1		
Total	24	15993.9			
$F_{\text{table}} (0,95;12;4) = 3.26$					

Cette analyse confirme le rôle prépondérant de la proportion d'eau de l'émulsion ainsi que du taux de bore. L'effet du pourcentage massique d'émulsifiant a en revanche été classé comme non significatif au regard du niveau de confiance choisi.

Tableau 15. Effet global et effets principaux de la proportion d'eau, du % de bore et du pourcentage massique d'émulsifiant sur la rétention du bore après lessivage d'éprouvettes traitées par des émulsions huile de lin/eau-DOT

Niveau	Facteur A (% eau)		Facteur B (% BAE)		Facteur C (% émulsifiant)	
	Niveau du facteur	Effet de A α_i	Niveau du facteur	Effet de B β_j	Niveau du facteur	Effet de C γ_k
1	2	32.1	2	19.3	0	-14.6
2	5	9.38	5	-12.9	2	-5.25
3	10	-7.57	7	-11.0	5	5.35
4	15	-20.6	10	2.20	8	5.92
5	20	-13.3	12	2.52	10	8.62
Effet	32.6					

L'impact de la proportion d'émulsifiant sur le taux de rétention final du bore semble donc limité sans être toutefois inexistant. En effet, si l'on avait choisi un niveau de confiance de 0.90, l'impact de ce facteur aurait été classé comme significatif ce qui met en lumière la forte dispersion des résultats de lessivage en présence d'émulsifiant. Nous reviendrons sur ces observations par la suite.

L'analyse des effets principaux des facteurs (tableau 15 et figure 24) confirme l'influence importante de la proportion d'eau des émulsions déjà mise en évidence lors de l'analyse de la variance. Une faible proportion d'eau semble être un facteur d'amélioration de la rétention du bore, les meilleurs résultats de rétention sont obtenus pour les proportions d'eau les plus faibles. Le passage de 2 à 5 % d'eau puis à 10 % d'eau abaisse la rétention du bore d'environ 40 % en valeur absolue.

Le pourcentage initial de bore introduit a également un effet significatif sur la rétention du bore. L'augmentation du taux de bore améliorant globalement la rétention. Un taux de bore faible (2% BAE) améliore également la rétention dans des proportions importantes. Nous proposerons des explications par la suite.

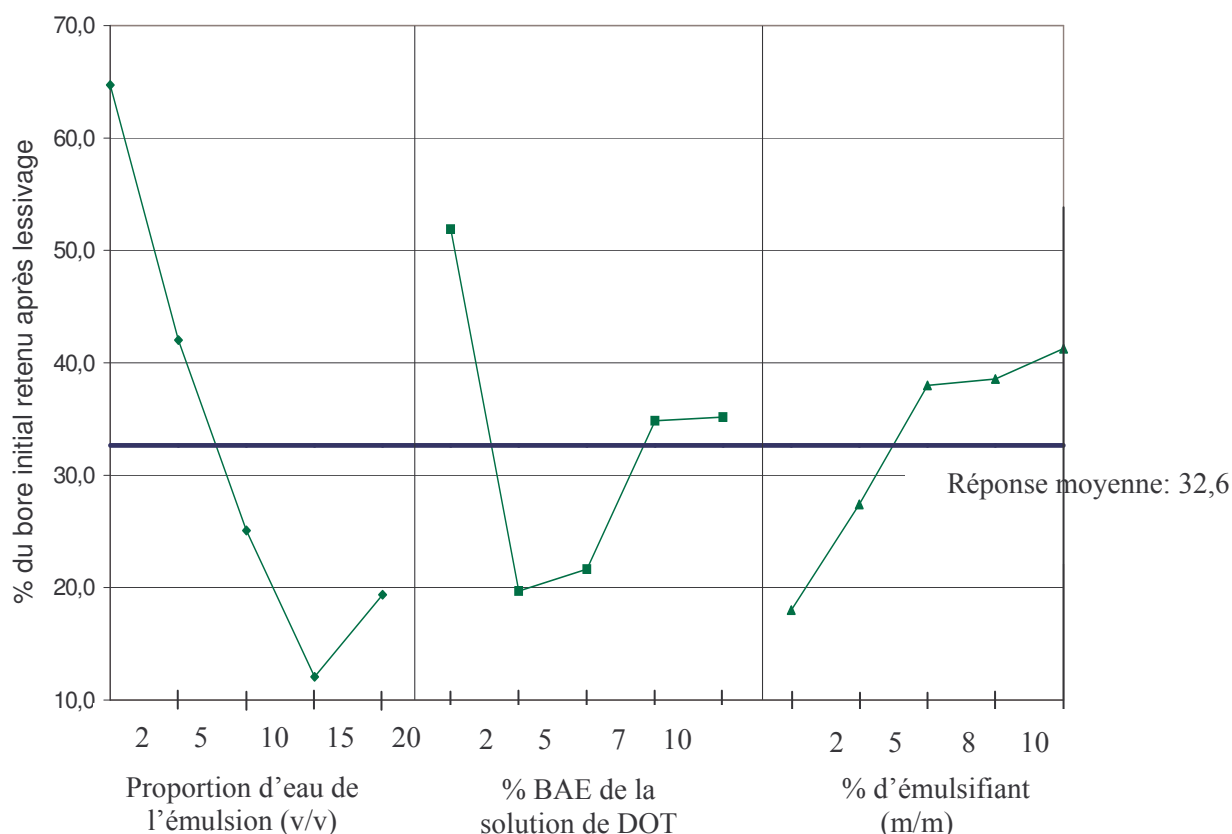


Figure 24. Effet global et effets principaux de la proportion d'eau, au % de bore et du pourcentage massique d'émulsifiant sur la rétention du bore après lessivage d'éprouvettes traitées par des émulsions huile de lin/eau-DOT

Malgré la dispersion des résultats engendrée par l'ajout d'émulsifiant qui perturbe l'analyse, il semble que l'augmentation de la proportion d'émulsifiant améliore la rétention du bore. Le surcroît de rétention étant cependant peu visible pour une addition de sorbitan monooléate supérieure à 8 % en masse.

Niveaux optimaux des facteurs

Facteurs	Niveau retenu	valeur
% eau	1	2%
% BAE	1	2%
% émulsifiant	1 à 5	0 à 10%

L'observation des effets des facteurs et de leur significativité a permis de retenir les niveaux correspondant aux meilleurs taux de rétention du bore. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessus. Afin de valider notre analyse des facteurs, nous avons réalisé une prédiction des résultats optimaux basée sur les essais effectués.

Prédiction

$$\begin{aligned}
 Moy_{prédiction} &= \mu + (Moy_{eau1} - \mu) + (Moy_{\%BAE1} - \mu) \\
 &= 32.6 + (51.9 - 32.6) + (64.7 - 32.6) \\
 &= 84.0
 \end{aligned}$$

La moyenne de rétention prédite pour les niveaux des facteurs retenus est de 84% du bore initial. Nous avons réalisé des essais complémentaires afin de vérifier la validité de nos conclusions.

Essais de confirmation

Tableau 16. Cinétique de lessivage d'éprouvettes de *C. japonica* traitées par des émulsions huile de lin/eau +DOT. Essais de confirmation. Japanese Industrial Standart K 1571 (JIS 2004)

Formulation	Rétention avant lessivage (BAE kg/m ³)	Rétention au cours du lessivage BAE kg/m ³							
		1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	8 jours	10 jours	% rétention
E2D2S5	0.16	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	68.7
E2D12S5	0.96	0.66	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	63.5

La formulation E2D2S5 est celle qui correspond le mieux au modèle de prédiction car elle présente la proportion d'eau et le % BAE à leurs niveaux 1 (tableau 16). La formulation E2D12S5 s'éloigne un peu de ce modèle bien qu'elle présente tout de même une proportion d'eau de 2% qui est le facteur prépondérant à son niveau 1.

On observe un taux de rétention de 68.7% du bore initial pour la formulation E2D2S5. Bien qu'étant assez élevé ce taux est nettement inférieur au taux prédit de 84%. Cette différence laisse entrevoir plusieurs hypothèses:

On doit tout d'abord reconsidérer les interactions entre les facteurs, négligées par soucis d'allègement du plan expérimental mais qui pourraient en réalité avoir un impact. La bibliographie nous indique par exemple que le bore se comporte comme un acide de Lewis et forme facilement des liaisons esters en présence de diols en conformation *-cis* (Lloyd 1998). Or le glycérol issu de l'hydrolyse des huiles présente cette conformation. Les esters borates apparaissent ainsi dans de nombreuses formulations dites épaissies qui ont des caractéristiques de lessivage différentes des borates seuls ce qui pourrait expliquer les différences de rétention observées. Ces formulations ne représentent cependant qu'une amélioration assez médiocre de la résistance au lessivage avec environ 92% de bore perdu par lessivage au lieu de 100% pour les borates seuls, elles ne représentent qu'une très légère amélioration par rapport aux formulations de DOT ou d'acide borique classiques (Mc Cutcheon et al. 1992). La solubilité du bore dans le glycérol (Merck 2006) pourrait également être à l'origine de l'écart de rétention observés.

De plus, l'analyse des résultats n'a pas réellement permis de comprendre l'effet de l'ajout d'un émulsifiant sur le lessivage. Bien qu'étant considéré comme non significatif pour un risque de 0.95, cet effet pourrait avoir faussé la prédiction. Des observations complémentaires des profils de lessivage par formulation devraient permettre de mieux comprendre cet impact.

Bien que nous ayons observé une différence entre la prédiction et les essais de confirmation, ce plan d'expérience a globalement permis de déterminer l'importance des différents facteurs sur la rétention du bore. La proportion d'eau semble ainsi être le facteur prépondérant.

La figure 24 indique que l'augmentation du pourcentage en eau accroît sensiblement le pourcentage de bore lessivé. Inversement, l'ajout de Sorbitan monooléate dans des quantités de plus en plus importantes a un effet positif sur la rétention du bore. L'augmentation du pourcentage en DOT des solutions aqueuses agit également en ce sens. A ces grandes tendances, on note cependant deux exceptions importantes:

La première est la bonne rétention que fournissent les émulsions ayant des solutions aqueuses à 2% de DOT. Ce résultat s'explique par la remarquable stabilité de ces émulsions même après deux semaines à l'inverse de la quasi-totalité des autres formulations qui sont totalement démixées après deux semaines. La présence de DOT à 2% dans l'eau semble jouer le rôle d'émulsifiant.

La seconde exception est la légère amélioration de rétention pour des formulations à 20% d'eau par rapport aux formulations à 15%, ce qui vient perturber une tendance pourtant très nette de baisse de rétention avec l'augmentation de la proportion d'eau. Ce résultat s'explique également par une particularité physique de ces émulsions qui sont particulièrement stables à long terme. Ces émulsions ne fournissent cependant pas globalement de bons résultats en rétention car si elles sont stables *in vitro*, il s'agit d'émulsions huile-dans-eau et non plus eau-dans-huile, l'augmentation du pourcentage en eau a provoqué l'inversion de phase. Or des émulsions dont la phase continue est l'eau sont logiquement plus sensibles au lessivage que des formulations à phase continue huileuse.

L'observation complémentaire de ces émulsions *in vitro* au cours de leur stabilisation nous conduit à la justification de ces résultats de rétention par la texture des émulsions. Les taux de bore, d'eau et d'émulsifiants utilisés conduisent à la formation de trois types de texture de solution au bout de deux semaines de stabilisation.

Premier cas : l'émulsion est totalement démixée. Le traitement dans le bois se résume donc à une forte part d'huile renfermant localement de grande poche d'eau résultant de la coalescence de petites bulles. On distingue alors deux situations :

Soit la proportion d'eau est faible c'est-à-dire entre 2 et 5%. Ces mélanges résistent bien au lessivage car ils comportent alors une phase huileuse presque pure très hydrophobes et des poches d'eau séparées du fait du cloisonnement imposé par la structure du bois, les taux de bore restant sont relativement élevés. C'est le cas par exemple des formulations E5D2S2 (63.4%), E2D7S5 (58.6%) ou encore E2D10S8 (79.1%) (figure 25). On observe alors une cinétique de lessivage que nous appellerons "profil carré" en raison de l'angle presque droit pris par la courbe de lessivage le deuxième jour (figure 29). Seul le bore en parti externe est lessivé, la perte de bore cesse dans les premiers jours du lessivage.

Soit la proportion d'eau est comprise entre 10 et 15% inclus et la rétention est faible. Le lessivage est même parfois total. Le phénomène de démixion est toujours le même mais la forte proportion en eau assure la continuité de la phase aqueuse et donc le lessivage par diffusion de l'ensemble du bore. C'est le cas par exemple des formulations E20D5 (6.30%), E15D7 (0.00%). On observe alors une cinétique de lessivage comportant un "profil arrondi" (figure 28). La présence de l'huile retarde légèrement le lessivage du bore qui est alors reparti tout au long des 10 jours mais la perte de bore est presque totale.

Deuxième cas : L'émulsion est partiellement démixée. C'est le cas par exemple des formulations E15D2S8 (41.0%) ou E10D7S10 (24.4%) (figure 26), le profil de lessivage est également arrondi (figure 28). La proportion d'eau assez forte entraîne un lessivage important mais l'affinité des

mélanges pour l'eau est tout de même plus faible d'où l'amélioration par rapport aux formulations sans émulsifiants et fortes proportions d'eau.

Troisième cas : L'émulsion présente une cohésion identique à sa sortie de préparation après deux semaines. Elle est alors plus ou moins sensible à l'eau. Les phases aqueuse et huileuse sont fortement liées. Le mélange est alors lessivable bien qu'ayant naturellement moins d'affinité pour l'eau que le bore seul. C'est le cas notamment des formulations à 20% d'eau qui retiennent un peu mieux le bore que celles à 15% du fait de leur état mixé persistant. C'est le cas par exemple des formulations E20D12S8 (63.4%), E20D10S5 (58.6%) (figure 27). La cinétique de lessivage est également un profil arrondi (figure 28). Ces formulations retiennent au final moins bien le bore que les formulations totalement démixées à faible proportion d'eau mais elles présentent l'avantage de comporter de forts taux de bore relargués lors des périodes d'humidification c'est-à-dire lors que le risque d'attaque est le plus élevé.

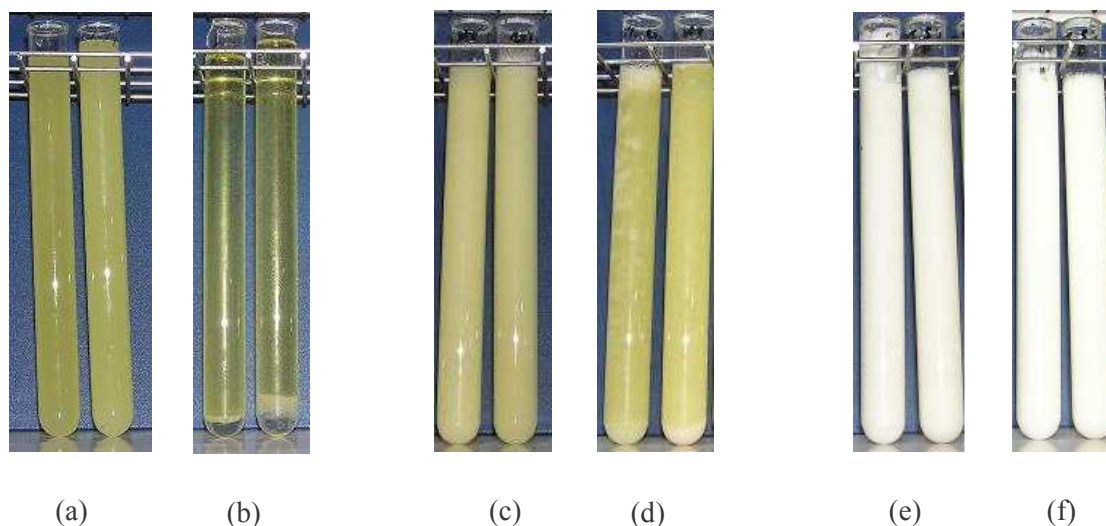


Figure 25.Emulsions E2D7S5 et E5D2S2 juste après production (a) et 48 heures après production (b): Démixion rapide et totale

Figure 26.Emulsions E10D7S10 et E15D2S8 juste après production (c) et 48 heures après production (d): Démixion lente et partielle.

Figure 27.Emulsions E20D12S8 et E20D10S5 juste après production (e) et 48 heures après production (f): Quasi –stabilité.

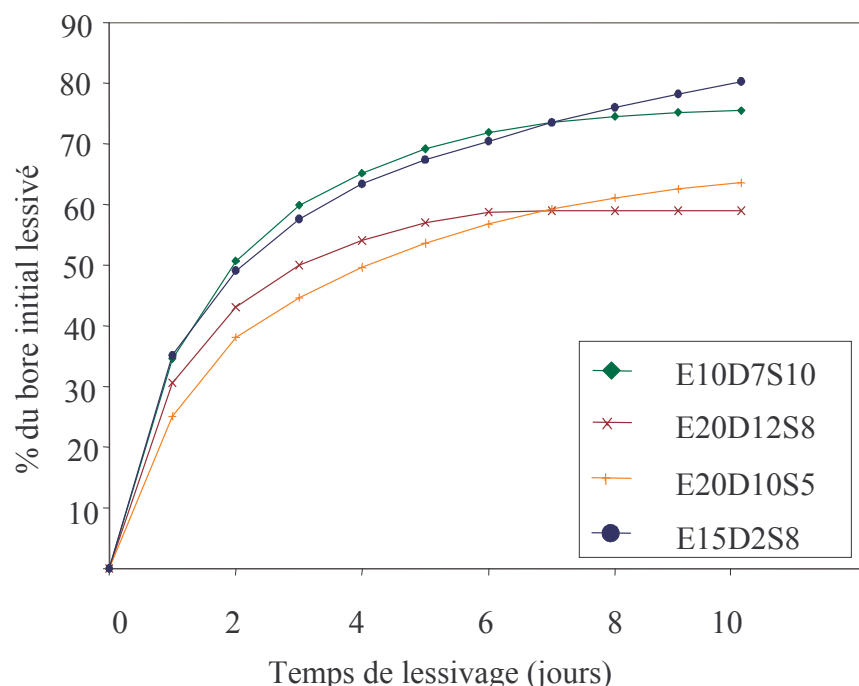


Figure 28. "Profil arrondi" des cinétiques de lessivage du bore de bois traités par des émulsions huile de lin /eau-DOT. Emulsions stables ou partiellement démixées

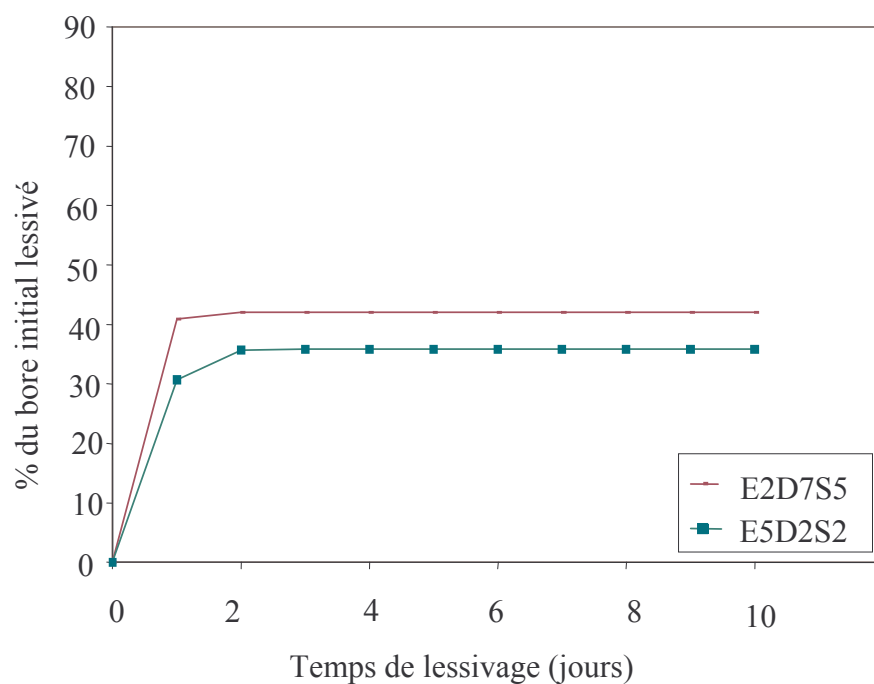


Figure 29. "Profil carré" des cinétiques de lessivage du bore de bois traités par des émulsions huile de lin /eau-DOT. Emulsions totalement démixées

Ces expériences ont globalement montré le bon potentiel de rétention du bore par les émulsions E/H. Alors que le taux d'acide borique est d'environ 30% après lessivage lorsqu'il est utilisé seul dans

les mêmes conditions, les émulsions de DOT ont permis de retenir jusqu'à 85% du bore initial selon les cas.

Des observations complémentaires couplées à des colorations par la méthode colorimétrique au curcumin ont prouvé que le lessivage concerne le bord de l'éprouvette sur 1 cm dans la direction longitudinale selon les formulations. Ce dernier point attire notre attention sur le fait que les émulsions ralentissent le lessivage du bore mais ne permettent pas de le supprimer sur le bord des éprouvettes. Ces émulsions, comme la plupart des agents hydrophobes permettent de ralentir la pénétration de l'eau sans toutefois empêcher le lessivage en surface (Evans et al. 1997). Bien que nous n'ayons aucune estimation du lessivage dans les directions radiales et tangentielles du fait de la redistribution du bore par lessivage, un problème majeur apparaît. Les émulsions sont des formulations très visqueuses et imprègnent donc difficilement le bois. Or si la direction longitudinale présente une "profondeur lessivable", ce doit être également le cas pour les directions tangentielle et radiale. Il faut alors nous assurer que la profondeur de pénétration des émulsions est suffisante par rapport à la profondeur lessivable.

III.3.2. Résistance aux termites

III.3.2.1. Lessivage

On rappelle que deux procédés d'imprégnation ont été retenus afin de faire varier la profondeur de pénétration des émulsions; le trempage simple et l'imprégnation par vide-pression (Cf. III.2.2).

Les taux de rétention sont calculés sur la base du volume de bois moyen imprégné. Les émulsions ne pénétrant pas jusqu'au centre des pièces, il est plus intéressant de rapporter les taux de bore aux parties imprégnées car ces valeurs auront une véritable signification en terme de préservation vis-à-vis des termites. Un lot d'échantillon est donc ouvert dans la direction longitudinale après imprégnation, ce qui permet de visualiser la profondeur de pénétration dans les directions radiale et tangentielle. La profondeur moyenne de pénétration est donc de 0.6 mm pour le trempage simple et de 1.4 mm pour le procédé vide pression. Le tableau 17 résume les résultats des cinétiques de lessivage obtenus.

Tableau 17. Lessivage du bore enregistré sur des éprouvettes d'aulxier de *C. japonica* traitées avec des émulsions huile de lin/eau+DOT par trempage ou vide-pression. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)

Formulation	Rétention avant lessivage (kg/m ³ BAE) ⁽¹⁾	Rétention au cours du lessivage (BAE kg/m ³)							
Trempage		1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	8 jours	10 jours	% rétention
E2D2S5	0.32	0.14	0.12	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	31.2
E2D7S5	1.12	0.49	0.32	0.24	0.13	0.11	0.11	0.11	9.82
E2D12S5	2.06	1.23	0.42	0.29	0.16	0.15	0.15	0.15	7.28
E5D10S5	4.29	2.11	1.31	0.67	0.42	0.38	0.24	0.16	3.73
Vide-pression									
E2D2S5	0.39	0.22	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	51.2
E2D7S5	1.09	0.62	0.58	0.49	0.42	0.41	0.41	0.41	37.6
E2D12S5	2.21	1.34	0.89	0.82	0.77	0.75	0.75	0.75	33.9
E5D10S5	4.40	0.97	0.96	0.94	0.94	0.94	0.94	1.41	32.0

(1) Moyenne sur 20 échantillons

L'utilisation du procédé de vide-pression accroît la profondeur de pénétration ainsi que le taux de bore retenu après lessivage. On peut cependant voir que le taux de bore retenu est peu élevé par rapport aux expériences préliminaires. Ce phénomène est dû aux profondeurs de pénétration nettement plus basses dans les directions radiale et tangentielle que dans la direction longitudinale étudiée précédemment.

III.3.2.2.Efficacité contre les termites

Les pertes de masse des éprouvettes exposées résultats aux termites sont résumés dans la figure 30.

Les résultats des tests d'exposition aux termites confirment les seuils d'efficacité connus du DOT aux alentours de 2 à 3 kg/m³ BAE (Grace & Yamamoto 1994a, Lloyd 1997, Preston et al. 1985) (Annexe A). Ainsi des taux d'environ 2.5 kg/m³ BAE sont suffisants pour assurer une protection efficace comme c'est le cas pour les éprouvettes E5D5S10 non lessivées (figure 30).

Les faibles taux de rétention par rapport à ceux observés lors des tests préliminaires ne permettent cependant pas de conserver suffisamment de bore pour protéger efficacement le bois contre les

termite, les taux de mortalité des termites exposés aux éprouvettes lessivées sont d'ailleurs proches des taux observés pour les éprouvettes uniquement huilées, de l'ordre de 15 à 20 % (tableau 18).

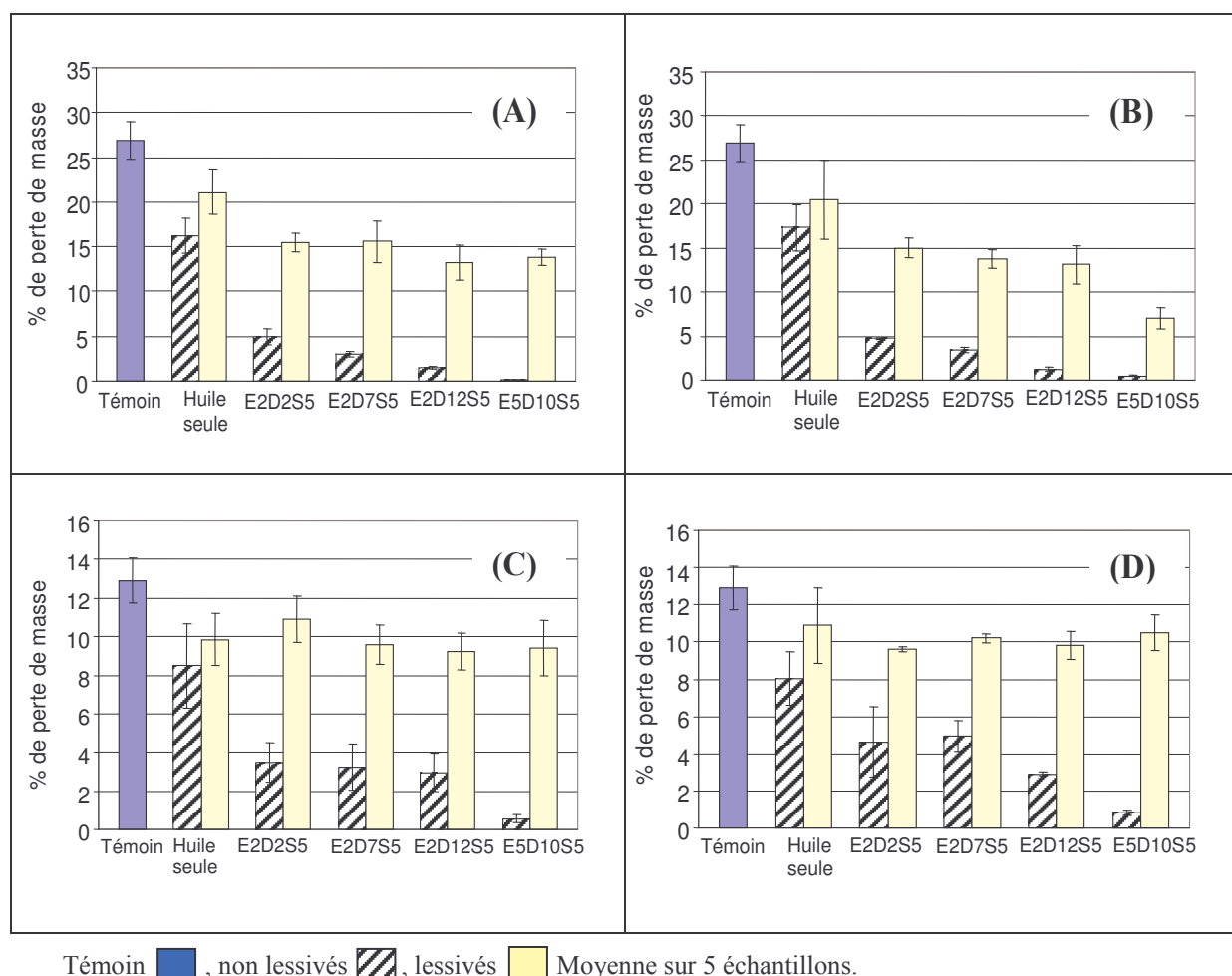


Figure 30. Pertes de masse d'éprouvettes d'ubier de *C. japonica* (A, B) et *F. crenata* (C, D) traitées par des émulsions huile de lin/eau + DOT exposées pendant trois semaines aux termites *Coptotermes formosanus*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)

Seule la formulation E5D10S5 appliquée par vide-pression sur *C. japonica* permet de réduire la perte de masse par rapport aux éprouvettes simplement huilées. La perte de masse d'environ 7% reste cependant trop importante pour pouvoir qualifier ce traitement d'efficace. La diminution de perte de masse enregistrée reste néanmoins encourageante indépendamment du problème de rétention observé. Ces résultats confirment ceux observés sur les formulations épaissies, de constitutions comparables et qui ont prouvé leur efficacité contre les termites comme *Coptotermes formosanus* (Grace & Yamamoto 1992, Su & Scheffrahn 1991a). Certains auteurs suggèrent une synergie potentielle entre le bore et l'agent épaississant que nous n'avons pas observé dans nos expériences, l'efficacité en termes de perte de masse serait alors comparable à celle du bore pur (Toroko & Su 1993a) mais supérieure en ce qui concerne la mortalité des termites (Toroko & Su 1993b). Les avis divergent en revanche sur la

capacité (Palmer 1997) ou l'incapacité (Toroko & Su 1993a) des formulations épaissies au glycol à interdire la simple traversée du bois par les termites. Il semble pour notre part que la traversée par les termites soit impossible lorsque les taux de bore sont assez élevés, ce qui pourrait suggérer que le bore est très disponible lorsqu'il est introduit par émulsions, plus que dans le cas des formulations épaissies.

La solution à notre problème de lessivage pourrait être l'utilisation d'émulsions à plus forts taux de bore. Cela reviendrait cependant à augmenter la proportion d'eau, mais comme nous l'avons vu auparavant l'utilisation de formulations à 10% d'eau ou plus pose des problèmes de lessivage. Quant à l'augmentation de la concentration en bore, elle reste possible jusqu'à environ 15% BAE. La solution pourrait alors se trouver dans l'utilisation d'eau à la limite de saturation en DOT dans des émulsions dont la teneur en eau se situe à une valeur à déterminer entre 5 et 10% en volume. Le taux de bore retenu pourrait alors être suffisant pour abaisser la perte de masse en dessous de 3% après exposition aux termites.

Tableau 18. Rétention des éprouvettes avant exposition aux termites et mortalités des termites à l'issu du test Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)

<i>C.japonica</i>	Rétention avant lessivage (kg/m ³ BAE) ⁽¹⁾	Rétention après lessivage (kg/m ³ BAE) ⁽²⁾	Taux de mortalité des termites (%), moyenne (Ecart-type) ⁽³⁾	
Trempage			Lessivé	Non lessivé
Huile de Lin	-	-	29.7 (3.08)	54.5 (7.05)
E2D2S5	0.32 (0.09)	0.10 (0.06)	33.3 (8.20)	56.3 (5.21)
E2D7S5	1.12 (0.10)	0.11 (0.02)	42.2 (6.52)	55.4 (6.33)
E2D12S5	2.06 (0.26)	0.16 (0.01)	52.1 (3.47)	100 (0.00)
E5D10S5	4.29 (0.47)	0.15 (0.08)	44.8 (4.25)	100 (0.00)
Vide-pression				
Huile de Lin	-	-	25.0 (4.03)	50.6 (5.64)
E2D2S5	0.39 (0.14)	0.2 (0.07)	38.5 (6.21)	55.2 (7.81)
E2D7S5	1.09 (0.25)	0.41 (0.02)	42.9 (5.12)	63.3 (6.28)
E2D12S5	2.21 (0.96)	0.75 (0.26)	42.5 (6.32)	100 (0.00)
E5D10S5	4.4 (0.58)	1.41 (0.43)	73.0 (8.24)	100 (0.00)
Témoins non traités			8.48 (4.09)	

<i>F.crenata</i>	Rétention avant lessivage (kg/m ³ BAE) ⁽¹⁾	Rétention après lessivage (kg/m ³ BAE) ⁽²⁾	Taux de mortalité des termites (%), moyenne (Ecart-type) ⁽³⁾	
Trempage			Lessivé	Non lessivé
Huile de Lin	-	-	13.6 (4.03)	27.2 (6.54)
E2D2S5	0.15 (0.04)	0.10 (0.02)	13.0 (2.91)	17.5 (5.01)
E2D7S5	0.47 (0.21)	0.01 (0.01)	16.3 (3.42)	37.5 (4.52)
E2D12S5	0.96 (0.45)	0.02 (0.01)	15.1 (1.87)	100 (0.00)
E5D10S5	2.37 (0.13)	0.04 (0.02)	15.2 (2.83)	100 (0.00)
Vide-pression				
Huile de Lin	-	-	11.2 (1.45)	25.2 (5.21)
E2D2S5	0.19 (0.11)	0.15 (0.06)	16.5 (6.90)	23.5 (4.33)
E2D7S5	0.51 (0.08)	0.11 (0.02)	20.0 (3.01)	33.5 (4.34)
E2D12S5	1.02 (0.28)	0.25 (0.11)	18.9 (4.06)	45.1 (7.65)
E5D10S5	2.40 (0.47)	0.53 (0.17)	24.4 (5.02)	100 (0.00)
Témoins non traités			12.1 (3.24)	

(1) Moyenne sur 20 échantillons, (2) Moyenne sur 10 échantillons, (3) Moyenne sur 5 échantillons

Nos résultats suggèrent qu'il faut désormais nous concentrer sur une amélioration de la profondeur de pénétration dans les directions radiales et tangentielles. Nous avons souhaité évaluer la possibilité d'imprégner des émulsions à chaud par oléothermie.

III.4. Expériences complémentaires d'imprégnation par oléothermie

Nous avons vu précédemment que la profondeur d'imprégnation des émulsions joue un rôle important en terme de rétention du bore et de fait en terme d'efficacité vis-à-vis des termites. Plus la profondeur de pénétration augmente, plus forte est la probabilité de rétention du bore. Les procédés de trempage simple et de vide-pression ayant montré leur incapacité à apporter une rétention suffisante, nous avons voulu évaluer le potentiel d'un traitement oléothermique incluant une émulsion comme bain de trempage en deuxième phase.

III.4.1. Matériel et méthodes

L'émulsion est produite par agitation mécanique en mélangeant de l'huile de lin et une solution d'acide borique à 10% BAE en proportion volumique 10:1. Les éprouvettes sont soumises au traitement suivant :

- Phase chaude: 1 heure à 130°C dans l'huile.
- Phase froide: 1 heure à 80°C dans l'émulsion décrite ci-dessus.

Pour chacune des éprouvettes, on relève la masse avant et après les différentes phases de traitements.

Après une phase de stabilisation consécutive au traitement oléothermique, les éprouvettes sont tranchées en morceaux de 10 mm d'épaisseur. La profondeur de pénétration du bore est évaluée par la méthode de coloration au curcumin, le bore réagit en effet avec le curcumin en présence d'un acide fort pour donner un complexe de couleur rouge (Edlund 1982, Highley & Ferge 1995) (Cf I.2.2.5). Le front de pénétration de l'huile est repérable à l'œil nu. Une face de cette tranche est consacrée à la coloration du bore (face A) et l'autre à l'évaluation de la pénétration l'huile (face B) (figure 31) en faisant l'hypothèse que la variation de pénétration est négligeable sur 10 millimètres dans la direction longitudinale en dehors de la zone soumise à l'effet de bout.

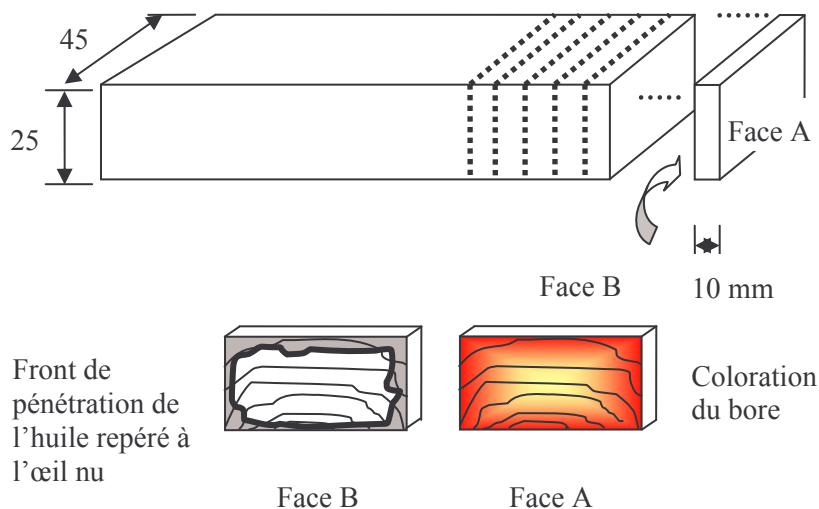


Figure 31. Plan de débit des éprouvettes pour l'évaluation de la pénétration d'une émulsion par oléothermie

III.4.2. Résultats

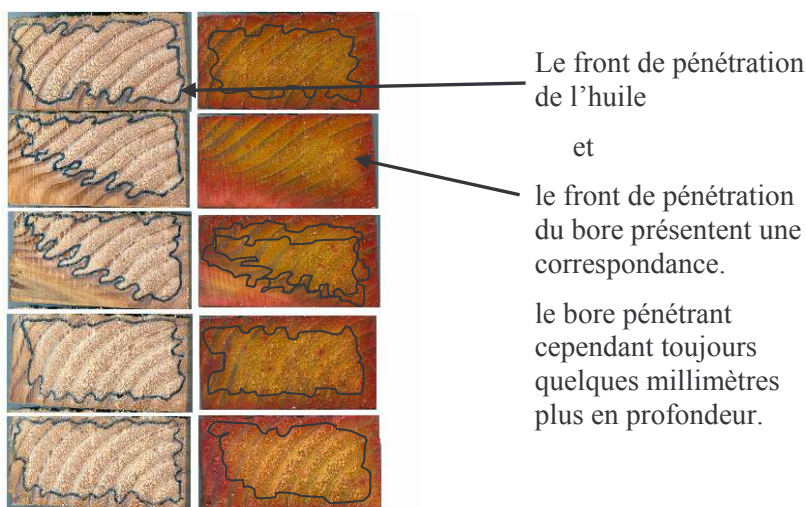


Figure 32. Comparaison des fronts de pénétration du bore et de l'huile d'une émulsion introduite par oléothermie

La figure 32 indique les profondeurs de pénétration de l'huile et du bore lors du traitement par une émulsion à chaud. Les profondeurs de pénétration de l'huile et du bore sont à peu près identiques. Il semble que l'émulsion ait bien gardé sa cohésion pendant le traitement ce qui était une de nos inquiétude principale. Les profondeurs de pénétration atteintes laissent entrevoir la possibilité d'une meilleure résistance du bore au lessivage.

La profondeur de pénétration de l'huile est, comme on pouvait si attendre, bien meilleure de l'ordre de 4 à 7 mm lorsque l'émulsion est introduite à chaud ce qui confirme l'ensemble des travaux sur les traitements à l'huile qui n'envisagent l'introduction d'huile en seconde phase qu'au delà de 60°C.

III.5.Conclusion

Le traitement du bois par des émulsions huile de lin/ eau + DOT a montré autant de potentiel que de complexité. L'introduction du bore en émulsion permet de retenir jusqu'à 80% du bore initial après lessivage selon les formulations. Le mode de rétention du bore est basé sur les caractéristiques de l'huile, c'est-à-dire une limitation de la pénétration de l'eau dans le bois mais aucune fixation chimique en dehors des liaisons esters hydrolysables. Dès lors l'efficacité de rétention du bore dépend fortement de la profondeur de pénétration de l'émulsion. L'obtention d'une profondeur de pénétration correcte s'est avérée problématique dans les directions tangentielle et radiale du fait de la haute viscosité des émulsions. Les émulsions se sont par ailleurs montrées efficaces contre les termites lorsque les taux de bore apportés étaient proches des seuils d'efficacité classiques, ce qui confirme la bonne disponibilité du bore. Les traitements par trempage et vide-pression à froid se sont révélés insuffisants en termes de profondeur de pénétration pour résister au lessivage mais le traitement

oléothermique a montré un bon potentiel d'imprégnation. L'introduction par un procédé de vide-pression à basse pression et moyenne température comme le procédé Royal pourrait constituer une solution intéressante.

Après avoir évalué le potentiel d'une succession de traitements classiques et d'un traitement par émulsions, il paraît évident que bien que l'on parvienne à retenir une partie du bore, l'absence de liaisons chimiques entre le bore et l'huile d'une part, le traitement et le bois d'autre part pénalise la rétention du bore lors du lessivage. Nous avons donc envisagé un traitement combiné bore/huiles passant par une étape préliminaire de synthèse d'un sel formé à partir de bore et d'acides gras afin d'améliorer l'imprégnation, la rétention et l'efficacité biologique.

Partie IV. Synthèse et évaluation d'un sel d'ammonium borate oléate pour la préservation du bois

Nous avons vu dans la revue bibliographique que les composés au bore sont très lessivables ce qui interdit leur utilisation pour des applications, en extérieur, exposées aux intempéries. Les recherches visant à réduire ce lessivage du bore se sont tournées depuis quelques années vers l'utilisation de traitements additionnels consistant en le simple ajout de molécules hydrophobes et présentant des résultats plus ou moins probants (Cf. I.2.3.5). Parallèlement à cette démarche, le bore s'est vu intégré à de nouvelles molécules parfois capables de réagir avec la matrice du bois, le plus souvent sans réduire l'accessibilité de l'eau au matériau (Cf. I.2.3.3) et sans limiter le lessivage de ces liaisons. L'expérience que nous proposons dans cette partie vise à produire une nouvelle molécule comportant une partie biocide apportée par l'acide borique d'une part et une partie hydrophobe par la présence d'un acide gras d'autre part. De cette façon, le composé obtenu pourrait agir comme agent de préservation et bénéficier de la longue chaîne carbonée de l'acide gras ce qui limiterait son lessivage. La synthèse de cette molécule et sa réactivité avec le bois ont été suivis par spectroscopie infrarouge. La lessivabilité et la résistance vis-à-vis des termites ont été évaluées selon les normes japonaises.

IV.1. Matériel et méthodes

IV.1.1. Synthèse d'un N,N Ammonium Borate Oléate

Les acides gras sont des composés stables ne pouvant réagir directement avec l'acide borique. Une première étape de réaction entre l'acide borique (99% Rectapur, Prolabo) et une molécule de liaison est donc nécessaire. L'ammoniaque (28% Rectapur, Prolabo) a été choisie dans ce cas pour réagir avec une solution d'acide borique selon la réaction suivante (figure 33).

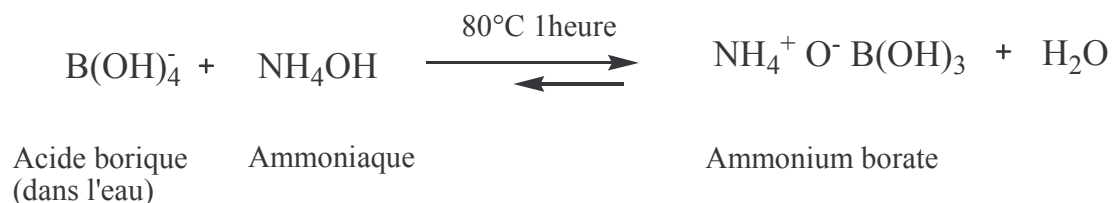


Figure 33. Réaction théorique entre l'acide borique et l'ammoniaque

La première étape de réaction aboutit théoriquement à la formation d'un ammonium borate qui est ensuite mis en présence d'acide oléique (98%, Mosselman) (figure 34). Nous avons choisi l'acide oléique car il est parmi les acides gras les plus courants et donc les moins coûteux. Il est naturellement présent dans un grand nombre d'huiles végétales et, est également un intermédiaire de dégradation

d'acides gras polyinsaturés. L'utilisation de cet acide gras pour la formulation d'un nouveau produit de préservation pourrait donc constituer un débouché pour les huiles usagées.

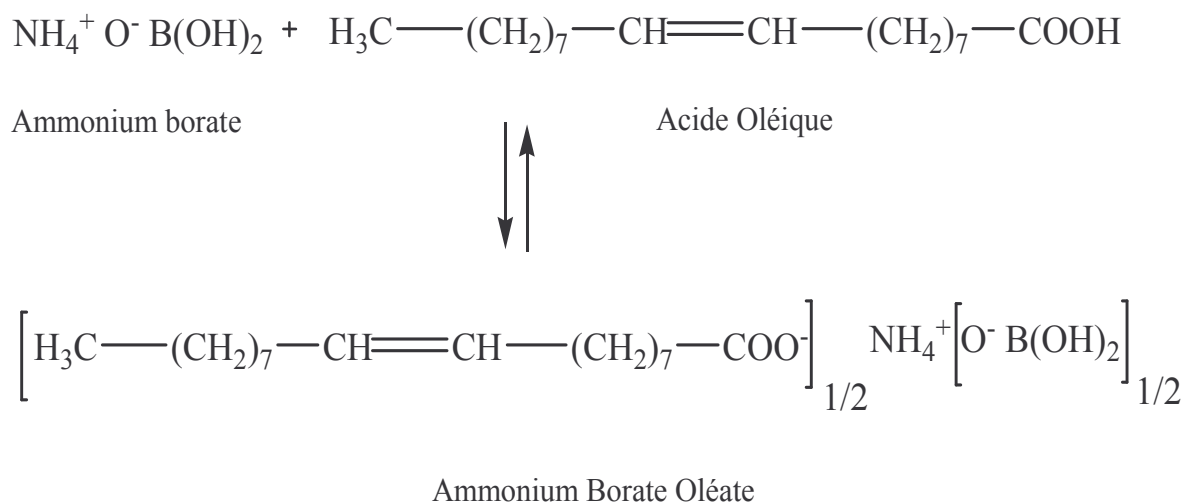


Figure 34. Réaction théorique entre l'ammonium borate et l'acide oléique

La réaction entre l'ammonium borate et l'acide oléique aboutit théoriquement à la formation d'un sel borique d'acide gras que nous nommerons Ammonium Borate Oléate (ABO) (figure 34), la réalisation de ces deux étapes réactionnelles a été suivie par l'analyse des produits intermédiaire et final par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum One.

La synthèse aboutit à la production d'un sel blanc laiteux insoluble dans l'eau. Ce produit est dissous dans l'éthanol pour son application comme produit de préservation du bois.

IV.1.2. Préparation des éprouvettes

On utilise des éprouvettes d'aubier de cèdre japonais (*Cryptomeria japonica* D. Don) et de hêtre japonais (*Fagus crenata* Blume) de dimensions 10 x 20 x 20 mm (L, R, T) qui sont les dimensions réglementaires proposées par la norme japonaise (JIS) K1571 (2004) pour le lessivage et les tests de résistance aux termites. Les éprouvettes sont placées à l'étuve à 60°C pendant 48 heures et pesées à l'état initial avant leur traitement par vide-pression à 20 kPa pendant 30 minutes. On introduit ensuite les solutions sous vide puis on attend 5 minutes. Le vide est ensuite cassé puis on attend 15 minutes avant de retirer les éprouvettes de la solution et de les peser à nouveau à l'état saturé afin de déterminer les taux de rétentions du produit. Les éprouvettes sont reconditionnées à 20°C et 50% d'humidité relative de l'air pendant deux semaines jusqu'à leur stabilisation.

IV.1.3. Formulations de traitement

Les réactions théoriques de synthèse (figure 34) laissent supposer que le sel obtenu est en équilibre avec ses formes dissociées $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{BO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ et $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ car l'acide borique est triprotique ce qui peut s'avérer problématique lors du lessivage. En effet, ces formes dissociées sont solubles dans l'eau et donc très lessivables, l'augmentation de la quantité d'acide oléique mise en jeu permettrait donc de déplacer l'équilibre en faveur de la forme associée. Cependant, l'absence de formes dissociées peut également pénaliser l'action de préservation en rendant le bore indisponible, il est donc nécessaire de trouver un équilibre. Plusieurs ratios Acide borique: Ammoniaque: Acide oléique ont donc été produits et leurs impacts sur le lessivage du bore ainsi que sur la résistance aux termites ont été analysés.

Deux séries distinctes d'éprouvettes sont traitées.

La première est constituée d'éprouvettes traitées par des solutions issues de réactions de ratios molaires différents. Ces solutions contiennent 0.1 mol d'acide borique, 0.1 mol d'ammoniaque et 0.1, 0.2, 0.3 ou 0.4 moles d'acide oléique. Les mélanges sont dissous à chaque fois dans 1200 ml d'éthanol.

La seconde série est traitée par des solutions de concentrations croissantes (C1 à C7) obtenues par des dilutions dans l'éthanol d'une même formulation à 0.1 mole d'acide borique, 0.1 mole d'ammoniaque et 0.4 moles d'acide oléique. Les volumes d'éthanol pour la dilution sont les suivants: C1: 1150 ml, C2: 900 ml, C3: 800 ml, C4: 700 ml, C5: 600 ml, C6: 400 ml, C7: 250 ml.

IV.1.4. Lessivage

Après une nouvelle phase de stabilisation de deux semaines à atmosphère ambiante, la moitié de chaque lot d'éprouvette subit un test de lessivage selon la norme japonaise (JIS) K 1571 (2004) décrit dans le paragraphe II.1.1.2.

IV.1.5. Exposition aux termites

Des éprouvettes de dimensions 10 X 20 X 20 mm (L X R X T) lessivées et non lessivées sont exposées au termite souterrain *Coptotermes formosanus* [Shiraki] lors d'un test à choix unique selon la procédure japonaise standard (JIS) K 1571 (2004) décrite dans le paragraphe II.1.1.6.

IV.1.6. Interactions du traitement avec le bois

Nous avons souhaité effectuer quelques expériences complémentaires afin de comprendre la relation entre le produit formé et le bois. On découpe des copeaux d'éprouvettes traitées et stabilisées auxquels on fait subir un lessivage léger consistant en des trempages répétés dans l'éthanol à 20°C.

Les copeaux extraits et non extraits sont analysés par FTIR à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum One. Cette expérience devrait permettre de déterminer si le sel d'acide gras établit des liaisons chimiques avec les constituants du bois ou encore si son introduction altère le matériau. La spectroscopie infrarouge a déjà été utilisée pour des applications similaires comme l'évaluation de l'action du DDAC sur le bois (Liu & Ruddick 1993) ou encore pour analyser le processus de vieillissement de la cellulose des papiers (Lojewska et al. 2005). Ces données devraient également permettre de mieux appréhender le comportement du traitement au lessivage ainsi que son action vis-à-vis des termites.

IV.1.7. Observations microscopiques

Des éprouvettes d'aubier de *C. japonica* et *F. crenata* traitées par une solution de ABO dans l'éthanol de concentration C1 ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-500 afin de mieux préciser la répartition du produit dans le matériau et peut être d'obtenir quelques informations précisant le comportement du traitement au lessivage ainsi que son action potentielle contre les termites.

IV.2.Résultats

IV.2.1. Synthèse du N,N Ammonium Borate Oléate

Les figures 35 et 36 montrent les spectres FTIR obtenus par l'analyse des produits issus des deux étapes de synthèse de l'Ammonium Borate Oléate.

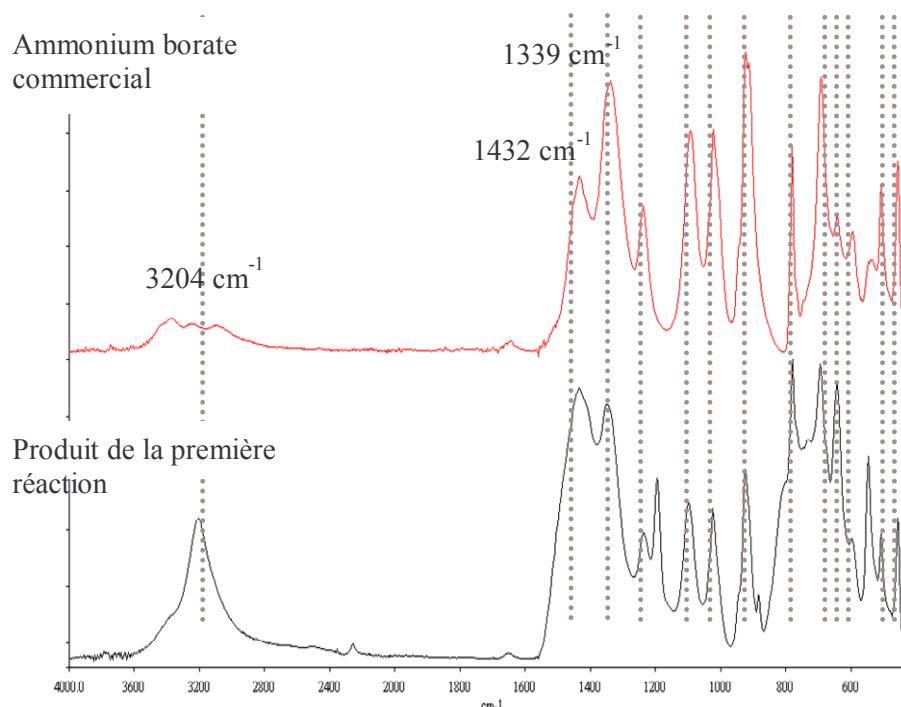


Figure 35. Comparaison des spectres FTIR d'un ammonium borate commercial et du produit de la réaction entre l'acide borique et l'ammoniaque

La figure 35 indique que la réaction entre l'acide borique et l'ammoniaque dans l'eau aboutit à la formation d'ammonium borate. La comparaison des spectres FTIR du produit de cette réaction et de celui d'un ammonium borate commercial montre que l'on retrouve dans notre produit les fonctions principales de l'ammonium borate à savoir les pics caractéristiques des liaisons B-N et B-O (1432 cm^{-1} et 1339 cm^{-1}). Les longueurs d'onde des différents pics sont identiques. Quelques différences peuvent cependant être observées en intensité ou en lisibilité du signal mais elles sont principalement dues aux groupements hydroxyles de l'eau libre comme c'est par exemple le cas pour le pic à 3204 cm^{-1} caractéristiques des liaisons O-H et N-H. La première étape de réaction est réalisée conformément à nos prévisions.

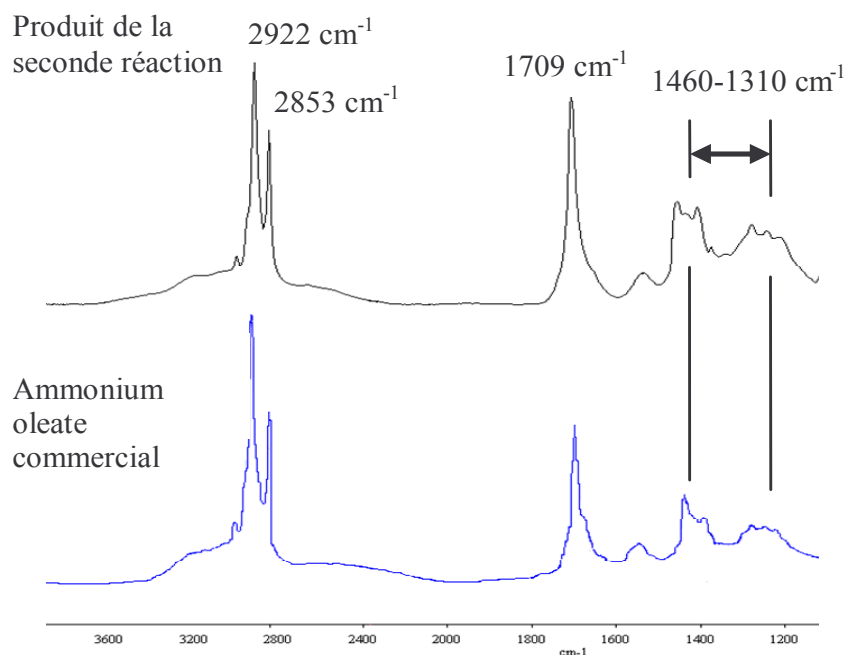


Figure 36. Comparaison des spectres FTIR d'un ammonium oléate commercial et du produit de la réaction entre l'ammonium borate et l'acide oléique

La figure 36 montre les spectres FTIR obtenus par l'analyse d'un ammonium oléate commercial et du produit de la seconde étape de réaction entre l'ammonium borate et l'acide oléique. Ces spectres sont quasiment identiques en ce qui concerne les longueurs d'onde des pics principaux. On retrouve dans le produit de la seconde réaction les pics caractéristiques des fonctions d'un sel d'ammonium oléate comme par exemple le pic de la fonction carbonyle à 1709 cm^{-1} et les deux pics jumeaux à 2853 et 2922 cm^{-1} caractéristiques de la double liaison de l'acide oléique. Seule la partie du spectre dans le domaine du bore entre 1310 et 1460 cm^{-1} (B-N: $1460\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$. B-O: $1370\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$) est différente ce qui prouve que nous sommes bien en présence d'un sel d'ammonium oléate comportant du bore. La seconde étape de réaction est donc bien réalisée et aboutit à la formation d'Ammonium Borate Oléate.

IV.2.2. Lessivage

IV.2.2.1. Impact du ratio molaire

La figure 37 montre l'évolution de la perte de bore au cours du lessivage pour les différents ratios molaires étudiés. Le pourcentage de bore lessivé diminue lorsque la proportion d'acide oléique engagée augmente. Ce résultat suggère une production plus quantitative de l'ammonium borate oléate lorsque la quantité d'acide oléique augmente. L'équilibre réactionnel est donc bien déplacé en faveur de la formation du sel et la quantité de sel sous forme dissociée très lessivable diminue. L'effet de ralentissement du lessivage pourrait également être dû au simple fait que l'on introduit plus d'acide

gras hydrophobe en augmentant le ratio d'acide oléique. La bibliographie a cependant montré qu'en l'absence de liaisons chimiques le simple ajout d'agents hydrophobes n'améliore que très peu la rétention (Cf I.2.3.5).

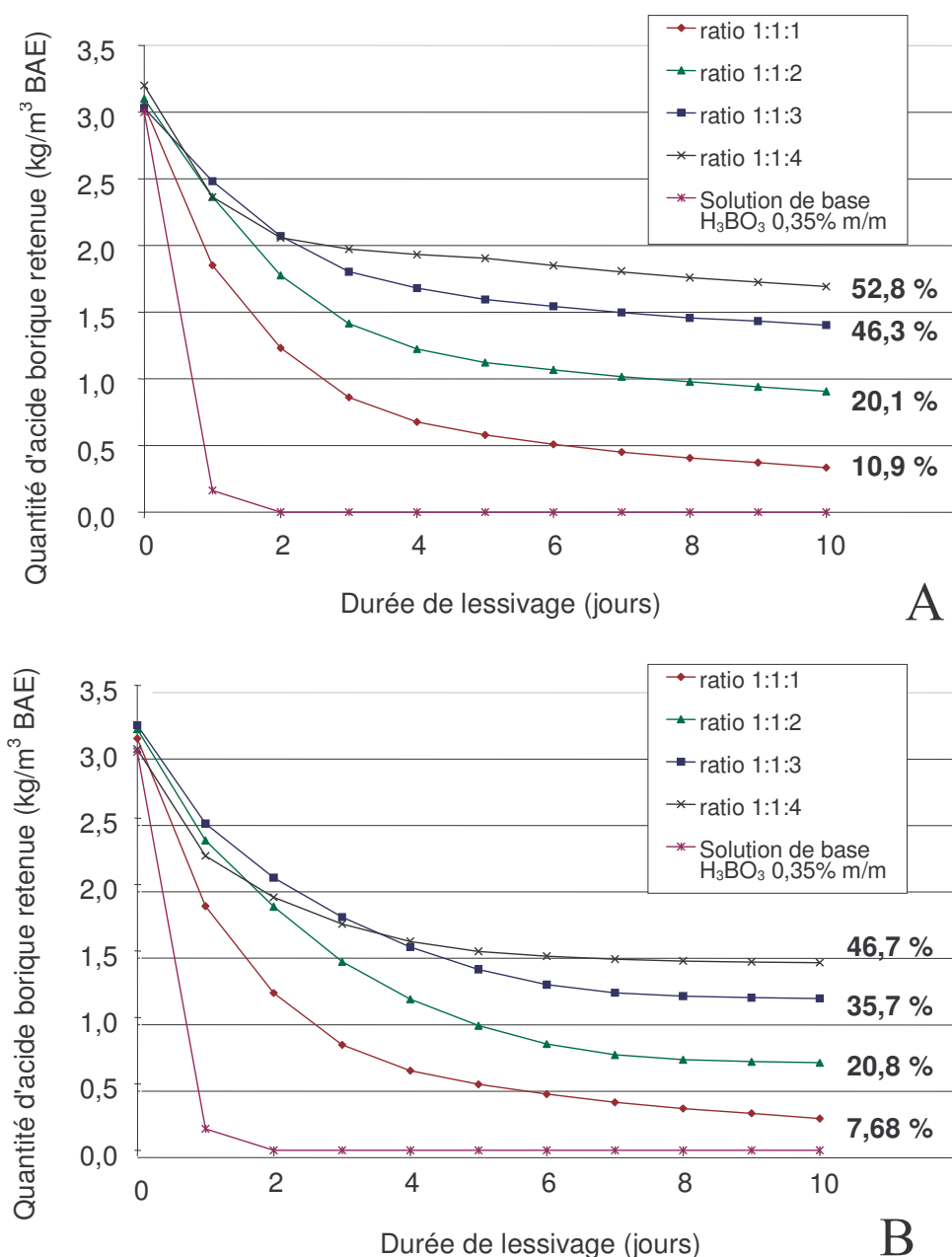


Figure 37. Rétention du bore au cours du lessivage d'éprouvettes d'aubier de *C.japonica* (A) et *F.crenata* (B) traitées par des solutions de ABO de différents ratios molaires

Le ABO est capable dans le meilleur des cas de retenir 52,8% du bore initialement introduit ce qui représente une amélioration certaine comparée à la solution d'acide borique utilisée seule qui ne retient pas de bore dans les mêmes conditions de lessivage.

On remarquera également que le cèdre présente des taux de rétentions plus important que le hêtre après lessivage. Ce fait pourrait s'expliquer par des particularités anatomiques que nous aborderons au paragraphe IV.2.5.

Nous avons estimé que le ratio 1:1:4 constituait la plus haute proportion d'acide oléique incorporable. Au-delà de cette proportion, la quantité d'acide oléique non réagi devient visiblement trop importante. La formulation de ratio 1:1:4 ayant montré les meilleurs résultats en termes de rétention du bore, nous avons gardé cette formulation et produit des solutions de différentes concentrations par dilution du sel dans l'éthanol. L'impact de la concentration de la solution sur le lessivage du bore est analysé dans le paragraphe suivant.

IV.2.2.2.Impact de la concentration

Le tableau 19 indique que les taux de rétention du bore se situent aux alentours de 54% du bore initial pour *C. japonica* et 45% pour *F. crenata*. On remarque également qu'il existe un pallier d'augmentation de rétention pour chacune des deux essences. Pour les plus fortes concentrations en ABO, le taux de rétention augmente de quelques pourcents. Nous expliquons ce résultat par le bouchage aux plus fortes concentrations de certains vaisseaux et trachéides de petits diamètres. Une partie des composés hydrosolubles restent inaccessibles à l'eau car protégés par ce bouchon hydrophobe, ce qui a pour effet d'accroître les taux de rétention.

Tableau 19. Rétention du bore lors d'un lessivage d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* et *F. crenata* traités par des solutions de ABO de différentes concentrations dans l'éthanol. Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)

<i>Cryptomeria japonica</i>		Bore retenu au cours du lessivage (kg/m ³ BAE)							
Traitement	Rétention des éprouvettes non lessivées (kg/m ³ BAE) ⁽¹⁾	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	8 jours	10 jours	% bore retenu
C1	3.51 (0.13)	2.55	2.24	2.15	2.10	2.05	1.96	1.92	54.8
C2	4.00 (0.09)	2.92	2.56	2.46	2.40	2.34	2.24	2.20	54.9
C3	4.57 (0.17)	3.38	2.98	2.85	2.75	2.68	2.54	2.46	53.9
C5	5.81 (0.016)	4.23	3.81	3.66	3.49	3.42	3.25	3.19	54.8
C6	7.93 (0.25)	6.07	5.45	5.22	5.00	4.88	4.65	4.54	57.2
C7	10.2 (0.28)	7.86	7.08	6.81	6.54	6.41	6.14	6.04	59.3

<i>Fagus crenata</i>		Bore retenu au cours du lessivage (kg/m ³ BAE)							
Traitement	Rétention des éprouvettes non lessivées (kg/m ³ BAE) ⁽¹⁾	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	8 jours	10 jours	% retenu
C3	3.46 (0.08)	2.44	1.98	1.76	1.65	1.60	1.56	1.55	44.8
C4	4.20 (0.09)	3.01	2.40	2.14	2.03	1.97	1.93	1.92	45.6
C5	4.52 (0.14)	3.25	2.60	2.32	2.19	2.13	2.08	2.07	45.7
C6	6.08 (0.22)	4.57	3.92	3.53	3.27	3.18	3.09	3.07	50.5
C7	7.64 (0.24)	5.89	4.85	4.22	3.95	3.88	3.85	3.84	50.3

(1) Moyenne sur 20 échantillons

IV.2.3. Résistance aux termites

Les pertes de masses des éprouvettes traitées au ABO suite à une exposition au termite *Coptotermes formosanus* sont indiquées par la figure 38. Pour chacune des deux espèces et pour toutes les concentrations testées, les éprouvettes non lessivées montrent des pertes de masse largement inférieures à 3% qui est le seuil en-dessous duquel les éprouvettes sont considérées comme résistantes selon la norme. Les éprouvettes lessivées sont quant à elle nettement plus sensibles ce qui confirme l'importance du lessivage.

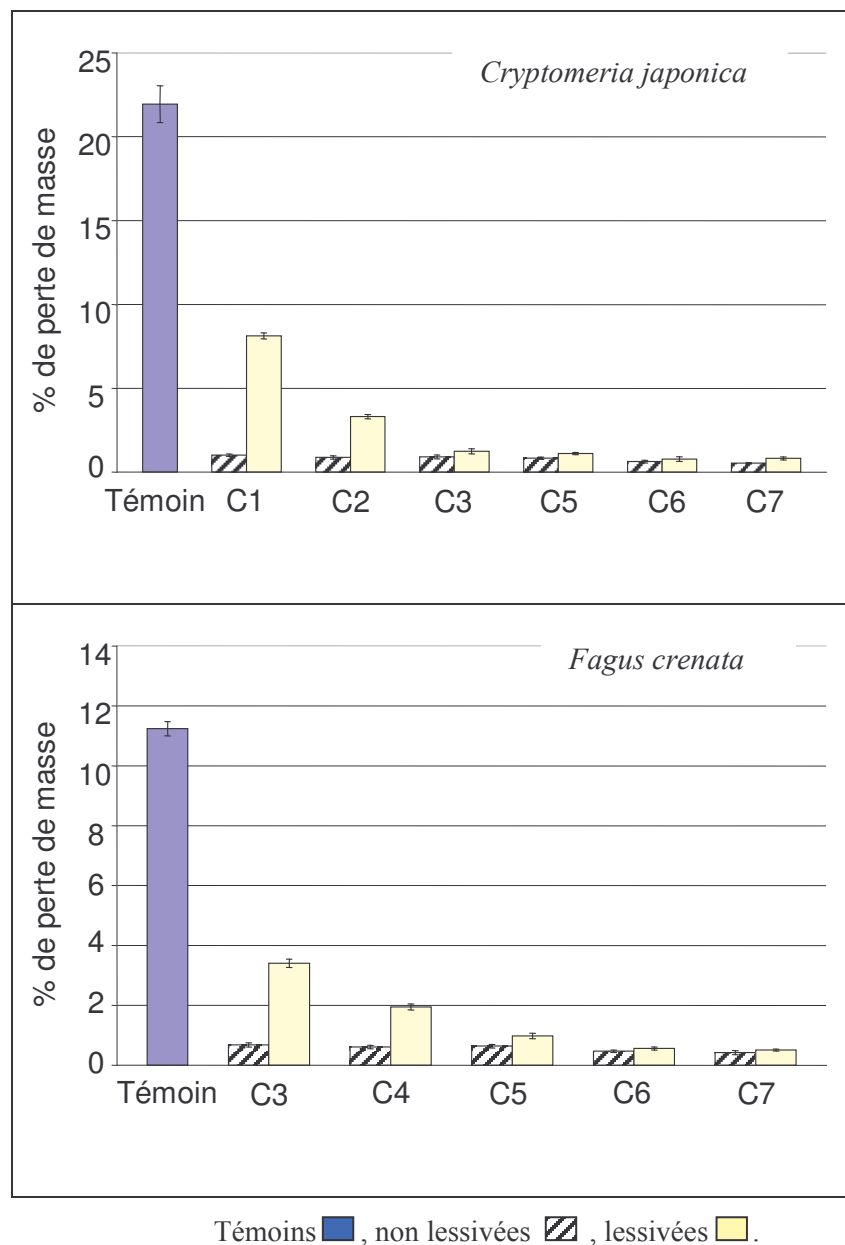


Figure 38. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* et *F. crenata* traitées par des solutions de ABO dans l'éthanol de concentrations croissantes (C1 à C7) et exposées pendant trois semaines au termite *Coptotermes formosanus*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)

Le seuil d'efficacité est situé dans l'utilisation de la solution C2 pour *C. japonica* et C4 pour *F. crenata*, ce qui équivaut dans les deux cas à une rétention initiale avant lessivage d'environ 4.0 à 4.5 kg/m³ BAE, soit 2.4 kg/m³ BAE pour *C. japonica* et 2.0 kg/m³ BAE pour *F. crenata* après lessivage. Ces valeurs correspondent selon la bibliographie aux seuils d'efficacité classiques des borates (Annexe A). Le bore utilisé dans la synthèse de ABO reste donc disponible en tant que biocide.

Les taux de mortalité des termites exposés aux éprouvettes lessivées (figure 39) augmentent lorsque la concentration en ABO augmente.

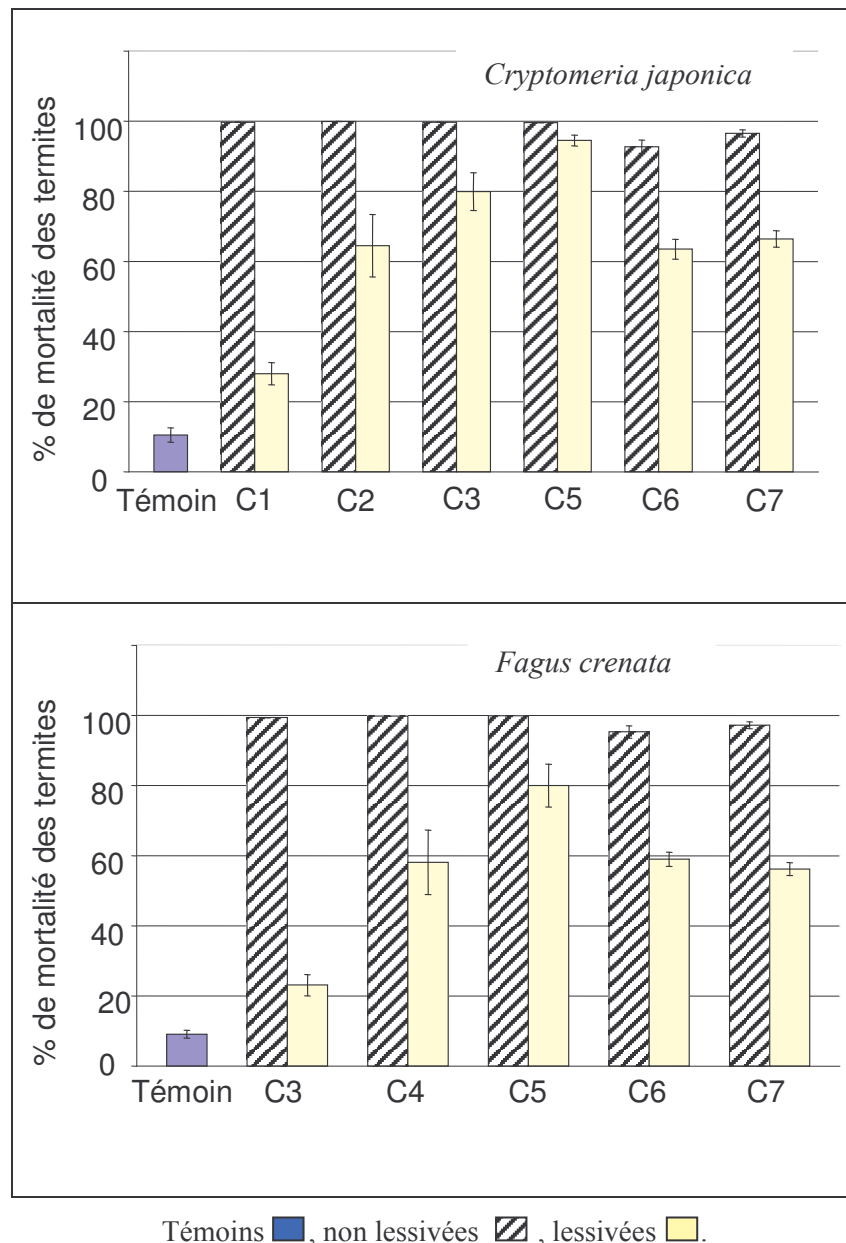


Figure 39. Taux de mortalité de termites *Coptotermes formosanus* exposés à des d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* et *F. crenata* traités par des solutions de ABO de concentration croissante (C1 à C7). Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)

Ce résultat confirme que le bore, bien qu'étant associé à des acides gras, reste disponible et exerce son pouvoir biocide. Les éprouvettes non lessivées entraînent quant à elles la mort de la totalité des termites même pour la concentration en ABO la plus faible. Ces observations ne s'appliquent cependant pas à l'ensemble des conditions de traitement. En effet, on remarque une inflexion des taux de mortalité pour les concentrations les plus fortes C6 et C7. Les éprouvettes lessivées n'entraînent pas la mort que d'environ 60% des termites alors que le traitement par C5 engendre un taux de mortalité de 80%. De même les éprouvettes non lessivées n'entraînent plus la mort de la totalité des termites.

L'analyse de l'évolution des taux de mortalité au cours des trois semaines permet de mieux comprendre ce phénomène (figure 40).

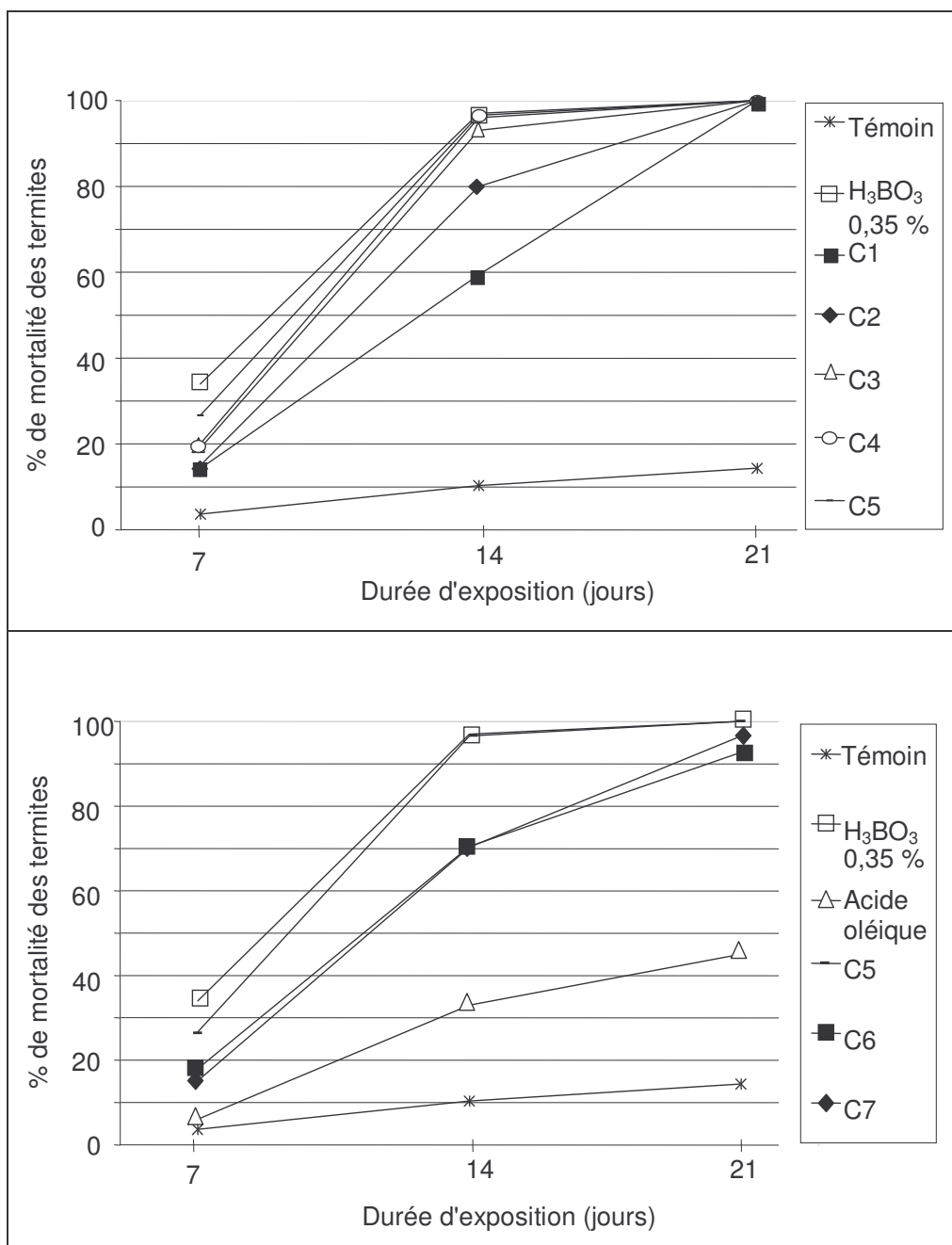


Figure 40. Evolution des taux de mortalité de termites *Coptotermes formosanus* exposés trois semaines à des éprouvettes d'aubier de *C.japonica* traitées à l'acide borique à 0.35%, à l'acide oléique ou par des solutions de ABO dans l'éthanol de concentrations croissantes (C1 à C7). Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)

La figure 40 indique l'évolution des taux de mortalité des termites au cours des trois semaines d'exposition. Nous avons pris la liberté de relier les points du graphique afin d'en faciliter la lecture mais les taux de mortalité n'évoluent évidemment pas de façon linéaire entre ces points. Les

différences entre formulations de traitement sont surtout visibles au bout du quatorzième jour. On peut voir ainsi que plus la concentration en ABO augmente et plus on a tendance à se rapprocher des taux de mortalité des termites exposés à l'acide borique pur. Cette tendance est surtout notable pour les concentrations C1 et C2. Pour les concentrations supérieures, les taux de mortalité à 14 jours sont très similaires et proches de ceux pour l'acide borique pur aux alentours de 95%.

Pour les concentrations supérieures C6 et C7, les taux de mortalité ne correspondent pas à ceux attendus pour de telles concentrations. Les éprouvettes traitées par de fortes concentrations présentent une part huileuse trop importante pour que les termites reconnaissent le matériau comme élément comestible. L'attaque a bien lieu mais elle moins appuyée que pour les concentrations inférieures. Une partie des termites n'est pas intoxiquée par le bore. Le profil du taux de mortalité des termites est dans ce cas intermédiaire entre ceux observés pour l'acide borique d'une part et l'acide oléique d'autre part.

IV.2.4. Interactions chimiques entre le produit de traitement et le bois

Les figures 41, 42 et 43 montrent les spectres FTIR obtenus par analyse de cèdre japonais traité au ABO puis extrait ou non extrait ainsi que le spectre du bois non traité

Le protocole d'extraction à l'éthanol à froid permet d'éliminer les résidus aqueux et huileux excédentaires se trouvant dans le lumen mais doit théoriquement laisser intact les liaisons covalentes entre le bois et le ABO à l'exception des éventuels liaisons esters sensibles à l'éthanololyse.

Les pics d'absorption de longueurs d'onde 2922 et 2853 cm^{-1} caractéristiques de la double liaison présente sur l'acide oléique disparaissent après lessivage à l'éthanol. Il en est de même du pic très marqué à 1709 cm^{-1} correspondant à la fonction carbonyle de l'acide gras ainsi que de la partie comprise entre 1460 et 1310 cm^{-1} qui est identique pour le bois traité lessivé et le bois non traité. Tous ces éléments indiquent que l'extraction à l'éthanol même très légère a entraîné le lessivage total du ABO, ce qui nous laisse supposer que le produit ne forme pas de liaisons covalentes avec le bois en dehors des probables liaisons esters entre le bore et les groupements hydroxyles du bois.

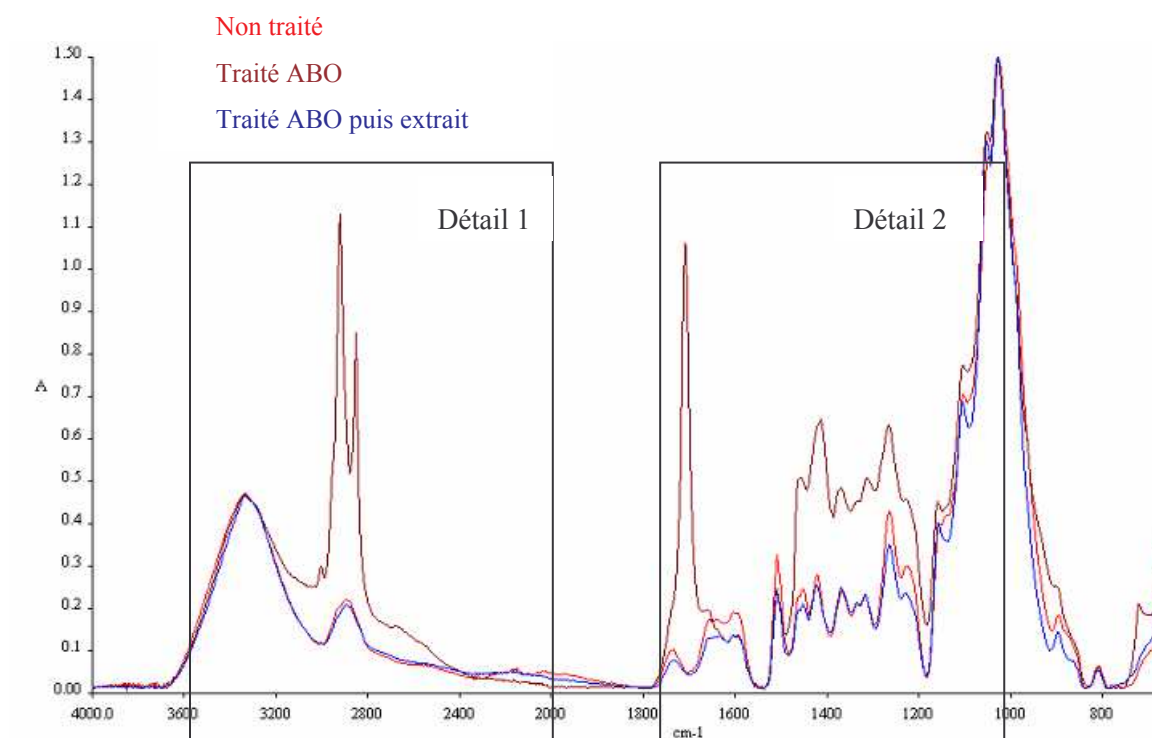


Figure 41. Spectres FTIR comparés de bois non traités — , traités au ABO — et traités au ABO puis extrait à l'éthanol —

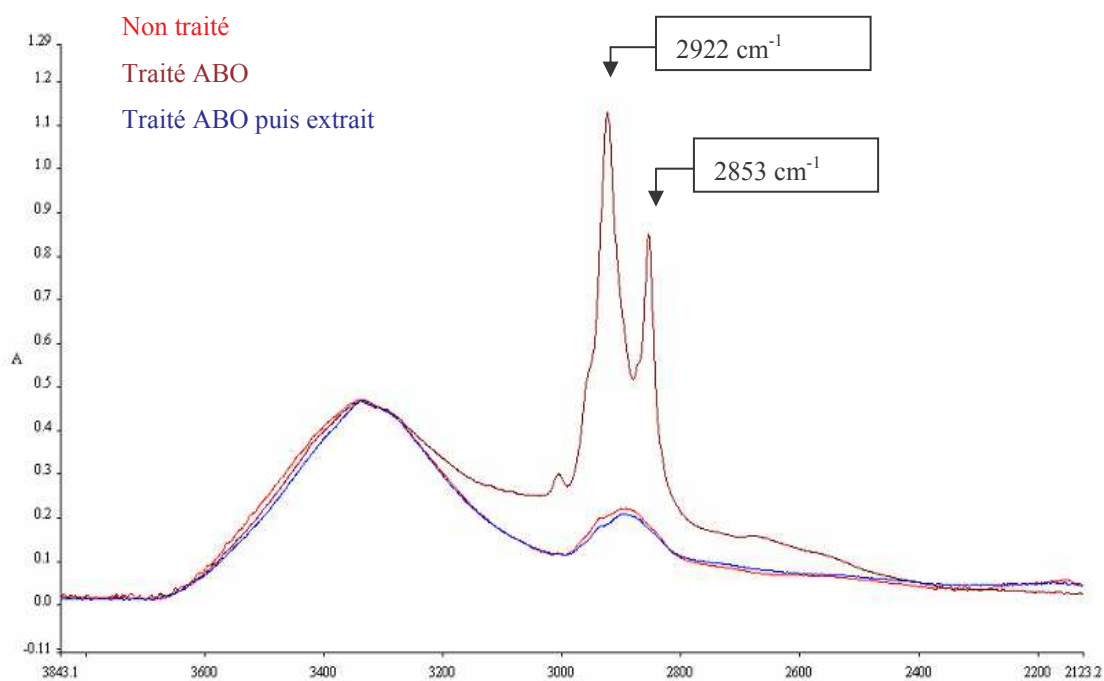


Figure 42. Spectres FTIR comparés de bois non traités — , traités au ABO — et traités au ABO puis extrait à l'éthanol —. (Détail 1. figure 41)

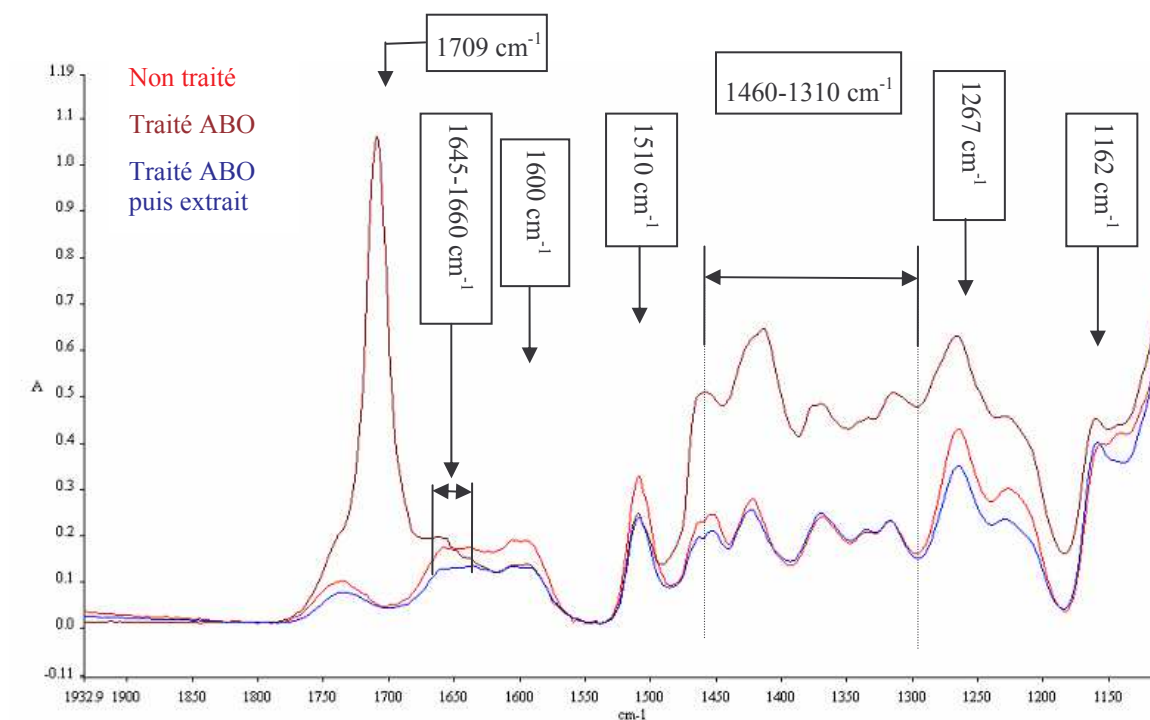


Figure 43. Spectres FTIR comparés de bois non traités —, traités au ABO — et traités au ABO puis extrait à l'éthanol —. (Détail 2. figure 41)

Le traitement du bois par le ABO semble néanmoins avoir un impact sur la structure chimique du bois.

Les bandes d'absorption aux alentours de 1600 et 1510 cm^{-1} ont été identifiées comme caractéristiques de la vibration des noyaux aromatiques c'est-à-dire, dans notre cas, de la lignine (Costa e Silva et al. 1999, Liu & Ruddick 1993). La diminution de ces pics tant pour les éprouvettes traitées et lessivées que pour les éprouvettes traitées et non lessivées signifie qu'une réaction intervient entre le produit de traitement et la lignine. La baisse d'absorbance sur le pic à 1267 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation des liaisons C-O en rapport avec les unités guaiacyl de la lignine, vient corroborer cette hypothèse bien que cette diminution ne soit pas visible sur les éprouvettes non extraites du fait de l'absorbance propre de la solution de traitement. Cette réaction pourrait notamment être une ammonolyse conduisant à la destruction d'une partie des cycles aromatiques de la lignine déclenchée par le contact avec de l'ammoniaque résiduel provenant de ABO (Hartley & Jones 1978). Nous savons également que la lignine peut être altérée par éthanolyse mais cette hypothèse est ici écartée par comparaison avec le bois extrait à l'éthanol non traité au ABO qui n'indique aucune différence notable.

La bande d'absorption située entre 1645-1660 cm^{-1} est caractéristique des liaisons $\alpha\text{-C=O}$ conjuguées ainsi que des groupements éthylène (C=C) non conjugués et de l'eau (Liu & Ruddick 1993). Cette bande d'absorption semble diminuer suite au traitement du bois par le ABO et après

lessivage ce qui voudrait dire qu'une partie de ces liaisons est modifiée par le traitement. Ces données restent cependant peu fiables car les liaisons chimiques caractéristiques de cette zone sont réputées sensibles au lessivage.

Le pic d'absorption à 1162 cm^{-1} caractéristique de l'élongation dissymétrique des ponts C-O-C de la cellulose reste quant à lui absolument inchangé ce qui signifie que le traitement par ABO n'altère pas la structure chimique des fibrilles de cellulose.

IV.2.5. Observations au microscope électronique à balayage

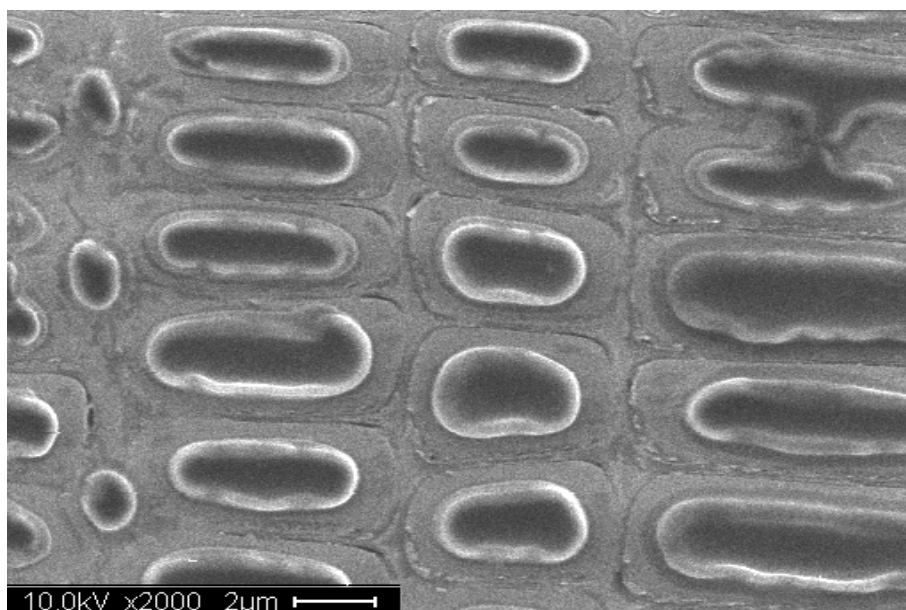


Figure 44. Coupe transversale de bois d'été de *C.japonica* traité au ABO (MEB $\times 2000$)

La figure 44 montrant une coupe transversale de *C.japonica* traitée au ABO illustre bien le phénomène de bouchage évoqué dans le paragraphe sur la rétention du bore (Cf IV.2.2.2). Les trachéides de petits diamètres et donc principalement celles du bois d'été peuvent se boucher suite à l'accumulation du ABO dans les lumens et au manque d'évaporation de l'éthanol. Ce phénomène serait à l'origine des légères améliorations de rétention observées pour les fortes concentrations en ABO.

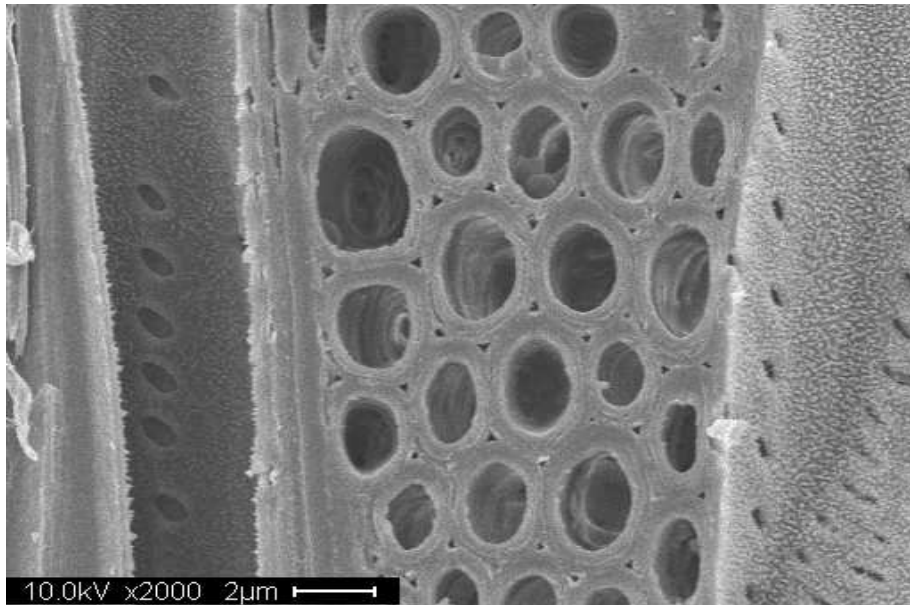


Figure 45. Coupe tangentielle de *F. crenata* non traité (MEB $\times 2000$)

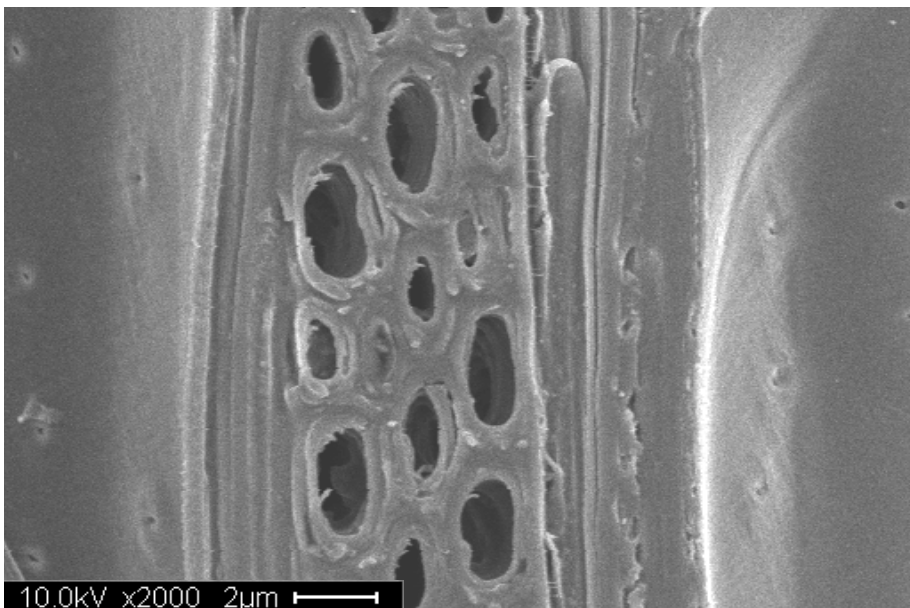


Figure 46. Coupe tangentielle de *F. crenata* traité au ABO (MEB $\times 2000$)

Les figures 45 et 46 montrent les différences entre deux éprouvettes de *F.crenata* l'une traitée au ABO (figure 45) et l'autre non traitée vue en coupe tangentielle (figure 46). L'une des principales différences se situe au niveau des interstices des vaisseaux des rayons ligneux. En effet, les vides présents dans le bois non traité semblent avoir été comblés par le ABO. Une autre différence notable se situe dans l'aspect de la paroi cellulaire. Plutôt rugueux dans le cas du bois non traité, la paroi prend un aspect lisse après traitement. Le ABO se dépose également sur les parois et agit donc comme un

revêtement intérieur hydrophobe isolant le bois. Ce type de répartition a déjà été observé pour des résines phénol formaldéhyde et méthacrylates de hauts poids moléculaire (Imamura et al. 1998).

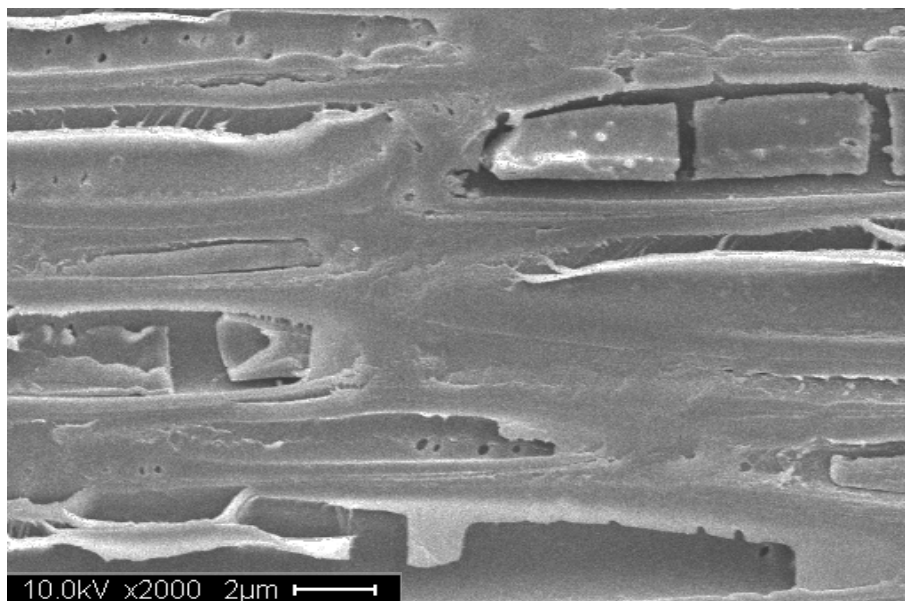


Figure 47. Coupe radiale de *F. crenata* traité au ABO (MEB $\times 5000$)

La figure 47 confirme cette répartition en montrant le produit de traitement qui forme des tubes parallèles aux vaisseaux suite à son dépôt sur la paroi.

Les résultats des tests de lessivage et d'exposition aux termites ont démontré le bon potentiel de l'Ammonium Borate Oléate comme produit de préservation du bois. Nous nous devons cependant de rappeler la dimension environnementale essentielle de notre étude dont le but est la synthèse d'un produit efficace et à faible impact sur l'environnement. Nous avons donc souhaité évaluer l'écotoxicité de notre produit de préservation.

IV.3.Evaluation de l'écotoxicité de l'Ammonium Borate Oléate

Des études précédentes menées sur l'acide borique indiquent que sa toxicité aiguë (48-hr LC50s) déterminée sur *Daphnia magna* est supérieure à 120 mg/l (Maier & Knight 1991) et permet à l'acide borique d'être classé comme non toxique selon le standard européen OECD 202 (Avril 2004) (tableau 20). Si la bibliographie a montré que le bore (Cf I.2.2.3) et les acides gras (Cf I.3.1.3) ont une faible toxicité, ce n'est pas le cas de l'ammoniaque, intermédiaire de notre réaction et hautement toxique. La première étape de la synthèse devrait en théorie avoir consommé la plus grande partie de cette ammoniaque mais nous préférons nous en assurer par un test d'écotoxicité.

IV.3.1. Matériel et méthodes

IV.3.1.1.Préparation des solutions d'essais

L'Ammonium Borate Oléate étant très peu soluble dans l'eau, on peut s'attendre à ce que sa partie hydrophobe soit retenue dans le bois lors du lessivage. Il est donc intéressant de tester en priorité la toxicité de la fraction assimilable par l'eau. La préparation des solutions est donc réalisée selon la méthode des Water Accomodated Fraction (WAF) dont nous détaillons le protocole ci-dessous.

Une solution de sel d'Ammonium Borate Oléate de ratio molaire 1:1:4 est produite suivant la méthode décrite dans le paragraphe IV.1.1 puis mise en agitation dans des erlens-meyer contenant chacun 1 litre d'eau de la solution utilisée pour l'essai de mise en présence des daphnies. L'agitation des solutions est réalisée à l'aide d'un barreau aimanté, à l'obscurité et à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 24 heures.

On produit les mélanges suivants :

Concentration des solutions (mg/l)	3	10	100	*La solution de BAO initialement sous forme d'émulsion a été prélevée après agitation vigoureuse du flacon afin de bien l'homogénéiser
Quantité d'élément d'essai* (en mg par erlen)	3.08	10.02	100.09	

Les solutions obtenues sont ensuite filtrées sur des filtres d'acétate de cellulose à $0.45 \mu\text{m}$ pour obtenir les WAFs.

On réalise une mesure de la quantité de Carbone Organique Dissous (COD) au moyen d'un analyseur de Carbone Organique SHIMADZU 5050A afin d'avoir une idée de l'efficacité du procédé d'agitation.

On obtient les valeurs de COD suivantes :

Témoin milieu d'essai : 0.02 mg/l

WAF 3mg/l : 0.31 mg/l

WAF 10 mg/l : 1.18 mg/l

WAF 100 mg/l : 1.56 mg/l

Le ABO est un produit comportant 14% de carbone en masse environ. Les valeurs de COD enregistrée dans les WAF pour 3 et 10 mg/l sous agitation sont de 0.31 et 1.18 mg/l ce qui est cohérent. La quasi-totalité du carbone introduit passe donc dans la fraction aqueuse étudiée. L'agitation d'une solution à 100 mg/l indique en revanche un COD assez bas par rapport à celui attendu. Il semble donc que la filtration ait éliminé une grande partie du carbone. Ce processus risque de fausser la mesure de toxicité mais on peut estimer qu'il se rapproche finalement des conditions réelles de lessivage, le bois servant lui-même de filtre lors du ruissellement.

IV.3.1.2.Exposition aux daphnies

L'évaluation de l'écotoxicité de l'Ammonium Borate Oléate est réalisée suivant les conditions de la ligne directrice OCDE 202 d'avril 2004. Ce test propose une évaluation de l'écotoxicité d'un produit par la détermination de la concentration d'essai immobilisant 50% de daphnies du genre *Daphnia magna* au bout de 48 heures. Cette "Concentration Estimée" est notée CE50-48h.

L'essai est réalisé sur les 3 concentrations de WAF (3, 10 et 100mg/l) avec un témoin milieu d'essai et un témoin milieu d'essai filtré, chaque concentration comprenant trois réplicas. L'exposition est effectuée dans des tubes à essais comportant chacun 5 daphnies et 10 ml de solution soit un total de 15 daphnies par concentration.

IV.3.2. Résultats

Le tableau 20 indique que la totalité des daphnies sont mobiles après 48h d'exposition quelque soit la concentration utilisée. Le CE50-48h de l'Ammonium Borate Oléate est donc supérieur à 100 mg/l et ce produit peut être considéré comme non toxique vis-à-vis de *Daphnia magna*.

Tableau 20. Ecotoxicité de l'Ammonium Borate Oléate vis-à-vis de *Daphnia magna*. Selon la méthode WAF/OCDE 202 (Avril 2004)

Concentration (mg/l)	Témoin	Témoin filtré	3	10	100
Nombre de daphnies au départ	15	15	15	15	15
Nombre de daphnies immobilisées après 48h	0	0	0	0	0

Tableau 21. Classes de toxicité définies selon OCDE 202 (2004)

Toxicité aquatique aigüe	Très toxique	Toxique	Nocif	Non toxique
CE 50- 48h <i>Daphnia magna</i>	≤1.0 mg/l	> 1.0 et ≤10 mg/l	>10 et <100 mg/l	>100 mg/l

Ce test n'est naturellement pas suffisant pour conclure définitivement à la non-toxicité de ABO mais il constitue une première étape en ce sens. La non-toxicité vis-à-vis des daphnies indique que la quantité d'ammoniaque libre résiduelle est acceptable d'un point de vue environnemental. Des essais sur des espèces plus sensibles à l'ammoniaque comme les poissons doivent cependant être menés. Ce type de test ne donne pas non plus d'indication sur la toxicité chronique.

IV.4.Conclusion

L'Ammonium Borate Oléate s'est révélé être très prometteur en tant que produit de préservation du bois. Le taux de rétention du bore aux alentours de 50% du bore initial est parmi les meilleurs proposés à l'heure actuelle. Ce produit agissant par dépôt sur les parois permet une bonne protection vis-à-vis des termites par son effet biocide du au bore et une résistance correcte au lessivage par sa partie hydrophobe constituée d'acides gras. De plus, sa très faible écotoxicité évaluée sur les daphnies est un premier pas vers sa classification en tant que produit à faible impact environnemental. Ce produit est donc en bonne voie pour répondre au cahier des charges de la préservation moderne. Des expériences complémentaires d'exposition aux champignons xylophages sont cependant nécessaires afin de conclure définitivement à l'efficacité de l'Ammonium Borate Oléate.

Malgré ces résultats encourageant, nous pensons qu'il est possible d'améliorer encore la rétention du bore par traitement combiné avec l'huile. Un des points faibles de l'huile est son incapacité à empêcher une reprise d'humidité des éprouvettes à long terme (Cf. I.3.2.4). Cette caractéristique n'est pas forcément pénalisante du point de vue de la préservation tant que l'humidité du bois ne dépasse pas trop rapidement le seuil d'attaque par les champignons. Une stabilisation dimensionnelle du bois permettrait cependant de limiter la pénétration d'eau liquide et de limiter encore le lessivage du bore. Les taux de bore à introduire pourraient ainsi être abaissés. Nous avons donc voulu évaluer les possibilités de fixer un corps gras sur le bois soit directement soit par l'intermédiaire d'un anhydride d'acide réputé plus réactif.

Partie V. Evaluation des possibilités de fixation chimique des huiles végétales sur le bois

V.1.Problématique

Les travaux portant sur les traitements du bois par friture ont mis en lumière l'effet retardant de l'huile sur la prise en eau et donc la stabilisation dimensionnelle du bois apportée à moyen terme (Cf I.3.2.4). Les modifications thermiques des constituants du bois permettent également un léger abaissement du PSF (Hakkou et al. 2003). Les traitements à l'huile restent cependant incapables d'apporter une stabilisation définitive au bois puisque l'huile remplit les lumens sans pénétrer la paroi des cellules trop hydrophiles et sans se fixer sur la matrice du bois par liaisons covalentes (Rosenquist 2000). Des recherches sont actuellement en cours pour tenter de fixer l'huile sur le bois ou de limiter son lessivage par polymérisation. On utilise alors des huiles végétales modifiées (Tjeerdsma et al. 2005).

On observe également depuis quelques années un regain d'intérêt pour les traitements par acétylation. Ces traitements, connus depuis une quarantaine d'années, consistent en un greffage d'un produit par estérification du bois. Ils sont le plus souvent réalisés par utilisation d'anhydrides d'acide très réactifs tels que les anhydrides acétique, phtalique ou maléique qui pénètrent dans la paroi et confèrent une bonne stabilisation au bois (Obataya et al. 2003, Rosenquist 2000). Les ASE peuvent atteindre jusqu'à 70% pour les traitements à forts gain de masse (Rowell & Banks 1985). Ces traitements ont également prouvés leur bonne efficacité contre les organismes de dégradation du bois (Larsson Brelid et al. 2000) notamment par la substitution des groupements hydroxyles qui à un effet déterminant sur la protection vis-à-vis des pourritures molles (Hill et al. 2003). L'acétylation permettrait même d'obtenir une bonne résistance aux térébrants marins (Westin et al. 2007) et d'améliorer la résistance au feu (Mohebbi et al. 2006). Un grand nombre d'études souligne également le fait que l'acétylation permet d'accroître la stabilisation dimensionnelle et la résistance biologique du bois sans engendrer de pertes de propriétés mécaniques notables (Epmeier & Kliger 2005, Epmeier et al. 2003, Gril & Norimoto 1990, Norimoto et al. 1992).

Le fait que la fixation ait lieu par estérification pose cependant le problème du lessivage car la liaison ester est très sensible à l'hydrolyse. Le traitement par acétylation perd donc une partie de son efficacité au cours du lessivage d'où l'idée de protéger cette liaison par ajout d'huile. Plusieurs solutions ont été étudiées en ce sens allant du simple ajout d'huile par friture à la production d'un anhydride mixte lors d'une étape préliminaire au traitement (Magne et al. 2006). On cherche alors à fixer chimiquement un produit huileux sur l'anhydride sans modifier la fonction anhydride que l'on souhaite conserver afin de réagir avec le bois (Jones et al. 2005, Tjeerdsma et al. 2005). Nous

proposons dans cette partie d'étudier les possibilités de fixation d'acides gras et d'esters d'acides gras sur le bois soit directement, soit par l'intermédiaire d'un anhydride d'acide.

V.2. Matériel et méthodes

V.2.1. Fixation d'un acide gras sur le bois

Les réactions ci-dessous ont été effectuées afin d'évaluer la possibilité de fixer un corps gras sur le bois. Nous avons choisi le glucose comme modèle simplifié des hydrates de carbone du bois car cette molécule constitue l'unité de base des chaînes de cellulose présentes à plus de 70% dans le bois. Le glucose a été introduit soit sous la forme d'une solution aqueuse afin de favoriser au maximum la réaction en se plaçant entièrement en phase liquide, soit sous sa forme poudreuse anhydre car la présence d'eau engendre l'hydrolyse des esters, réaction concurrente de l'estérification. Les possibilités de transesterification ont également été évaluées entre le glucose et l'éthyle oléate, ester éthylique de l'acide oléique. Toutes les réactions sont réalisées dans des ballons de 250 ml équipés de réfrigérants à boules placés dans des chauffe ballons si nécessaire.

Réactions

Glucose en solution aqueuse + acide oléique (1:1 molaire). 20°C, 1 heure.

Glucose en solution aqueuse + acide oléique (1:1 molaire). 140°C, 30 minutes.

Glucose en poudre anhydre + acide oléique (1:1 molaire). 20°C, 1 heure.

Glucose en poudre anhydre + acide oléique (1:1 molaire). 140°C, 30 minutes.

Glucose en solution aqueuse + éthyl oléate (1:1 molaire). 20°C, 1 heure.

Glucose en solution aqueuse + éthyl oléate (1:1 molaire). 140°C, 30 minutes.

Glucose en poudre anhydre + éthyl oléate (1:1 molaire). 20°C, 1 heure.

Glucose en poudre anhydre + éthyl oléate (1:1 molaire). 140°C, 30 minutes.

La fixation de corps gras directement sur le bois étant à priori défavorisée d'un point de vue chimique, nous avons envisagé une fixation par l'intermédiaire d'un anhydride d'acide plus réactif.

V.2.2. Passage par un anhydride d'acide

V.2.2.1. Production d'un anhydride mixte

Sur la base de travaux récents, il semble possible de former des anhydrides mixtes lors de la réaction entre un anhydride d'acide et un acide gras (Magne et al. 2006). On mélange de l'anhydride maléique et de l'acide oléique en proportion molaire 1:1. La réaction attendue est l'ouverture du cycle et la fixation de l'acide gras pour former une unique chaîne linéaire (figure 48).

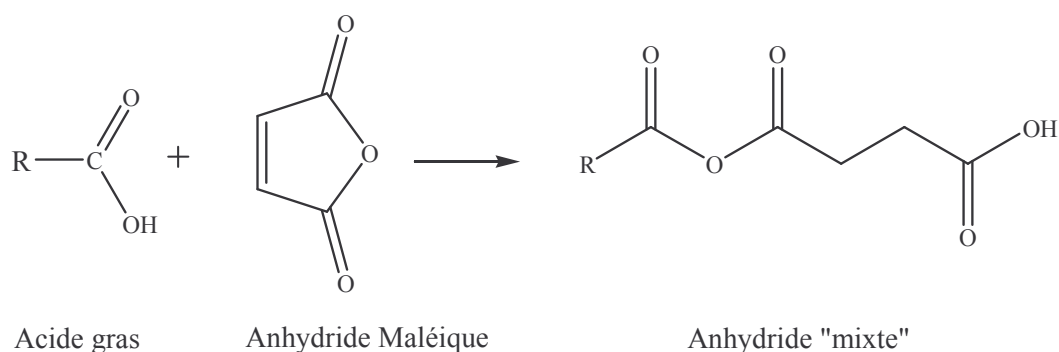


Figure 48. Réaction théorique entre l'anhydride maléique et un acide gras

Le fait d'utiliser un anhydride cyclique permet d'éviter la formation de sous-produits lors de la réaction avec l'acide gras, à l'inverse des anhydrides linéaires. La réactivité de ces anhydrides est cependant moindre comparée aux anhydrides linéaires. De plus, la température de fusion de l'anhydride maléique qui est d'environ 53°C nécessite une étape de préchauffage pendant la formation de l'anhydride mixte, ce que l'anhydride acétique, liquide à température ambiante, permet d'éviter. La formation d'un anhydride mixte à partir de l'anhydride acétique suit la réaction théorique ci-dessous (figure 49). On notera que cette réaction donne lieu à un dégagement d'acide acétique.

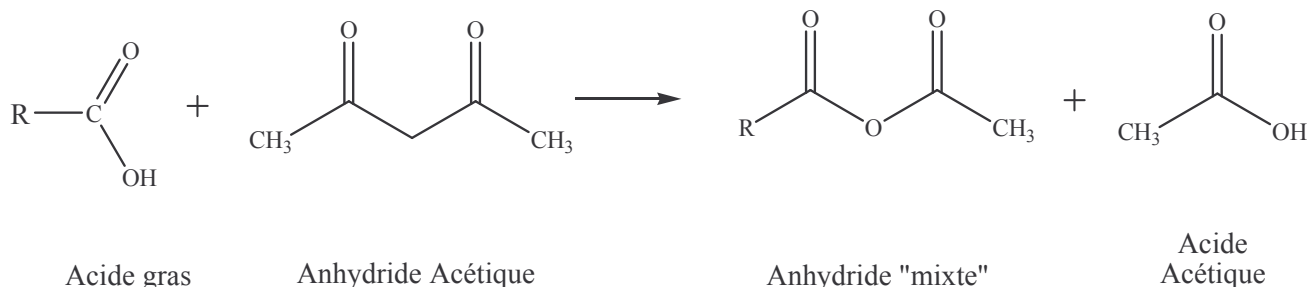


Figure 49. Réaction théorique entre l'anhydride acétique et un acide gras

Nous avons comparé la formation de l'anhydride mixte et des sous-produits lors des réactions entre l'anhydride maléique ou l'anhydride acétique (99%, Acros Organics) d'une part et l'acide oléique

(98%, Mosselman) d'autre part (figure 48 et 49) en faisant varier la température et le temps de réaction ou encore l'ajout d'acide sulfurique concentré ou de pyridine comme catalyseurs de la réaction.

Les réactions effectuées sont les suivantes :

Anhydride maléique

1. Acide oléique + anhydride maléique (1 :1 molaire): 60°C. 1 heure
2. Acide oléique + anhydride maléique (1 :1 molaire): 140°C. 30 minutes
3. Acide oléique + anhydride maléique (1 :1 molaire): 60°C. 1 heure + H₂SO₄
4. Acide oléique + anhydride maléique (1 :1 molaire): 140°C. 30 minutes + H₂SO₄
5. Acide oléique + anhydride maléique (1 :1 molaire): 60°C. 1 heure + pyridine
6. Acide oléique + anhydride maléique (1 :1 molaire) : 140 °C. 30 minutes + pyridine

Anhydride acétique

7. Acide oléique + anhydride acétique (1 :1 molaire): 20°C. 1 heure
8. Acide oléique + anhydride acétique (1 :1 molaire): 140°C. 30 minutes
9. Acide oléique + anhydride acétique (1 :1 molaire): 20°C. 1 heure + H₂SO₄
10. Acide oléique + anhydride acétique (1 :1 molaire): 140°C. 30 minutes + H₂SO₄
11. Acide oléique + anhydride acétique (1 :1 molaire): 20°C. 1 heure + pyridine
12. Acide oléique + anhydride acétique (1 :1 molaire) : 140 °C. 30 minutes + pyridine

Toutes les réactions sont effectuées dans des ballons de 250 ml équipés de réfrigérants à boules et placés au besoin dans des chauffe ballons. Les catalyseurs sont ajoutés à la pipette pasteur à raison de trois gouttes pour un mélange comportant 0.1 mol d'anhydride et 0.1 mole d'acide gras.

V.2.2.2.Traitement

Des éprouvettes d'aubier de Pin sylvestre de dimensions 5 x 10 x 10 mm (L, R, T) sont traitées en deux phases successives. Une première phase consiste en l'imprégnation des éprouvettes anhydres par vide-pression par le produit de la réaction 6 anhydride maléique/acide oléique ou par de l'huile de lin pure. Lors de la seconde phase, un lot d'éprouvettes est laissé à 20°C alors qu'un autre subit une

deuxième phase de traitement dans l'huile de lin à 120°C pendant 30 minutes. Une réaction d'acétylation par l'anhydride mixte est attendue. Le fait de tremper les éprouvettes imprégnées d'anhydride dans l'huile à 120°C permet de favoriser la réaction de fixation tout en conservant un aspect extérieur de l'éprouvette propre.

V.2.2.3. Lessivage

Afin d'évaluer la réalité de la fixation de l'acide gras ainsi que la part d'efficacité de stabilisation dimensionnelle due à cette fixation, nous avons lessivé un lot d'éprouvettes traitées par trempage dans du tétrachlorure de carbone (CCl₄). Ce solvant non polaire est utilisé pour la solubilisation des corps gras lors de leurs analyses biochimiques. Le tétrachlorure de carbone est donc censé lessiver les acides gras libres présents dans le bois traité sans pour autant affecter les liaisons esters fixant l'anhydride mixte au bois. Le lessivage est constitué d'une imprégnation des éprouvettes par du CCl₄ après un vide de 20 minutes. Le solvant est changé deux fois au bout de 24 heures puis de 48 heures.

V.2.2.4. Stabilisation dimensionnelle

Les éprouvettes lessivées et non lessivées sont soumises à un test d'évaluation de la stabilité dimensionnelle. Les éprouvettes sont conditionnées dans une atmosphère à 20°C et 30% d'humidité relative pendant 6 semaines. Après avoir relevé leurs masses et dimensions dans les directions radiales et tangentielles, les éprouvettes sont à nouveau conditionnées mais dans une atmosphère à 20°C et 90% d'humidité relative pendant 6 semaines. Les différences de masses sont calculées avant et après lessivage. On calcule ainsi un pourcentage de perte du traitement par lessivage. On relève également les dimensions des échantillons aux deux conditionnements. Ces dimensions comparées aux éprouvettes témoins non traitées indiquent la stabilisation fournie par le traitement: c'est l'Anti Swelling Efficiency (ASE). La stabilisation volumique est décrite par le coefficient de stabilisation dimensionnelle notée γ dont le calcul est réalisé selon l'équation ci-dessous (Gril & Norimoto 1990).

$$\gamma = \frac{(S_u - S)}{S_u} \times 100 \quad S = \frac{(R_{90} - R_{30})}{R_0} + \frac{(T_{90} - T_{30})}{T_0}$$

Où S_u : Coefficient de gonflement du bois non traité

S : Coefficient de gonflement

R : Dimension dans la direction radiale

T : Dimension dans la direction tangentielle

V.2.2.5.Fixation de l'anhydride mixte sur le bois

Le produit d'un mélange à 20°C pendant 60 minutes anhydride acétique/acide oléique (1:1) est réagi avec du glucose solide (99%, Copper) ou en solution aqueuse utilisé comme modèle simplifié des hydrates de carbones du bois ainsi qu'avec du guaiacol (99% Rectapur, Prolabo), dérivé phénolique liquide à 20°C servant de modèle simplifié de la lignine dans cette réaction. Ces réactions permettent d'évaluer les rendements de l'acétylation du bois par l'anhydride mixte ainsi que la composition du milieu après réaction. Seuls les anhydrides mixtes obtenus à partir de l'anhydride acétique sont réagis. Des résultats intermédiaires ont montré la très faible formation de l'anhydride mixte avec l'anhydride maléique (figure 50). On évalue également les possibilités de transestérification après acétylation.

Les réactions effectuées sont les suivantes

13. (a) Anhydride acétique + acide oléique (1:1 molaire) 20°C, 1 heure.
(b) Produit de réaction (a) + solution aqueuse de glucose (1mol (a): 1 mol glucose).
80-100°C, 30 minutes.
14. (a) Anhydride acétique + acide oléique (1:1 molaire) 140°C, 30 minutes + pyridine.
(b) Produit de réaction (a) + solution aqueuse de glucose (1mol (a): 1 mol glucose).
80-100°C, 30 minutes.
15. (a) Anhydride acétique + acide oléique (1:1 molaire) 20°C, 1 heure.
(b) Produit de réaction (a) + glucose solide (1mol (a): 1 mol glucose).
80-100°C, 30 minutes.
16. (a) Anhydride acétique + acide oléique (1:1 molaire) 140°C, 30 minutes + pyridine.
(b) Produit de réaction (a) + glucose solide (1mol (a): 1 mol glucose).
80-100°C, 30 minutes.
17. (a) Anhydride acétique + acide oléique (1:1 molaire) 20°C, 1 heure.
(b) Produit de réaction (a) + guaiacol (1mol (a): 1 mol guaiacol). 80-100°C, 30 minutes
18. (a) Anhydride acétique + acide oléique (1:1 molaire) 140°C, 30 minutes + pyridine.
(b) Produit de réaction (a) + guaiacol (1mol (a): 1 mol guaiacol). 80-100°C, 30 minutes.

Transesterification

19. (a) Anhydride acétique + solution aqueuse de glucose (1:1 molaire) 20°C, 1 heure.
(b) produit de réaction de (a) + éthyle oléate (1mol (a): 1 mol éthyle oléate).
80-100°C, 30 minutes.
20. (a) Anhydride acétique + guaiacol (1:1 molaire) 20°C, 1 heure.
(b) produit de réaction de (a) + éthyle oléate (1mol (a): 1 mol éthyle oléate).
80-100°C, 30 minutes.

V.2.3. Analyse des rendements réactionnels

Tous les mélanges réactionnels sont analysés qualitativement et quantitativement par Résonnance Magnétique Nucléaire de l'isotope ^{13}C (RMN ^{13}C). Le spectromètre utilisé est un Brüker MSL 400 à Transformée de Fourier (MSL 400 FT-NMR). Les déplacements chimiques ont été calculés par comparaison avec le sodium thiotriméthylsilane dissous dans de l'oxyde de deutérium. Les spectres ont été obtenus à une fréquence de 62.90 MHz. Le temps d'acquisition est de 5 secondes pour un nombre d'accumulation de 1000. La précision des spectres est de 1 ppm. Cette procédure a été utilisée pour l'analyse des phases liquides.

L'analyse des phases solides a été réalisée par RMN ^{13}C en phase solide MAS-DEC (Proton découplé). On utilise un spectromètre Bruker MSL 300 FT-NMR à une fréquence de 75.47 MHz avec un simple spin de 4.0 kHz. La durée d'impulsion à 90° est de 4.2 ms. Le temps d'acquisition est de 1 ms avec un nombre d'accumulation de 1000. La fréquence de découplage est de 59.5 kHz, $d1=60$ s. Les déplacements chimiques sont déterminés par comparaison avec le tétraméthylsilane. La précision des spectres est de 1 ppm.

V.3.Résultats

V.3.1. Lessivage et stabilisation dimensionnelle

Les pertes de masse par lessivage et les données de reprises d'humidité des éprouvettes traitées avec un mélange anhydride maléique/acide oléique sont résumées dans le tableau 22.

Tableau 22. Pertes de masse par lessivage, reprise d'humidité et stabilisation dimensionnelle des éprouvettes traitées à l'huile ou par mélange anhydride maléique/acide oléique

Traitement	Perte de masse par lessivage (%)	% humidité du bois (pour $H_{\text{air}} = 90\%$ et $T=20^\circ\text{C}$)	Coefficient de stabilisation dimensionnelle (γ)
Non traité	-	27,0	0
Huile pure	-	25,6	2,4
Huile pure lessivée	97	24,6	0,5
Mélange 6 - 20°C	-	25,6	6,2
Mélange 6 - 20°C lessivé	72	22,5	5,9
Mélange 6- 120°C	-	11,5	47
Mélange 6- 120°C lessivé	64	12,2	46

Les pertes de masse suite au lessivage des éprouvettes ont montré des valeurs élevées. La géométrie des éprouvettes, très courtes dans la direction longitudinale permet d'expliquer un lessivage quasiment total de l'huile (97%) par le tétrachlorure de carbone dans le cas des éprouvettes traitées à l'huile de lin uniquement. Les pertes enregistrées par les éprouvettes traitées avec des mélanges acide oléique/anhydride maléique sont également très importantes ce qui pourrait signifier que l'acide oléique se fixe très peu au bois.

La comparaison entre les éprouvettes traitées différemment en seconde phase indique, comme on pouvait le prévoir, qu'une seconde phase à chaud favorise largement l'acétylation et donc la stabilisation dimensionnelle qui est de l'ordre de 47% contre 5 à 6 % pour les éprouvettes n'ayant pas eu de seconde phase. De même les éprouvettes traitées à chaud reprennent moins d'humidité que les éprouvettes sans seconde phase. Les pertes par lessivage sont cependant identiques pour l'ensemble des lots traités par ces mélanges et assez élevées, de l'ordre de 64 à 72 %. Ce résultat suggère que la perte d'huile n'influe que très peu sur la stabilisation dimensionnelle.

Tout porte à croire que nous sommes en présence d'un traitement classique par acétylation. L'anhydride maléique se fixe à la matrice du bois mais l'acide oléique n'est pas fixé et peut donc être lessivé par le tétrachlorure de carbone sans effet notable sur les propriétés de stabilisation finales.

Nous avons souhaité vérifier la formation de l'anhydride mixte à partir de l'anhydride maléique et de l'acide oléique par un moyen plus précis qu'est l'analyse RMN ¹³C.

V.3.2. Réactions glucose/ acides gras-esters

Les mélanges impliquant des acides gras ou des esters avec du glucose solide ont donné lieu à des analyses par RMN des phases solides et liquides séparées. De même, les mélanges avec le glucose sous forme de solution aqueuse ont abouti après équilibre à des systèmes à deux phases superposées l'une aqueuse l'autre lipidique, analysées séparément.

Les analyses de chacune de ces phases ont invariablement montré qu'elles étaient quasiment pures de tout autre produit. Ce résultat indique que le glucose qu'il soit sous forme solide ou dissous dans l'eau réagit très peu avec les acides gras et les esters. Ce très mauvais rendement peut être le fait du manque de réactivité des molécules. Le glucose en phase solide est peu réactif. Cela peut également être dû à la prédominance d'une réaction concurrente qui abaisse le rendement. Le glucose sous forme aqueuse est plus réactif que sous forme solide mais la présence d'eau favorise l'hydrolyse des esters nouvellement formés.

La fixation d'acides gras ou d'esters à du glucose de structure proche de la cellulose est très peu quantitative *in vitro* dans des conditions de température et de catalyse à *priori* favorables. Ce résultat suggère une accroche encore moins quantitative dans le cas d'un traitement du bois. La fixation serait alors pratiquement inexistante.

V.3.3. Réactions de formation des anhydrides mixtes

Anhydride maléique

Le mélange entre l'anhydride maléique et l'acide oléique aboutit à un changement de couleur global. Le mélange tend vers le brun, d'autant plus que l'on se situe à une température élevée et en présence d'un catalyseur, ce qui semble indiquer qu'une réaction se produit. Après refroidissement, le mélange comporte deux phases, une phase liquide surnagant dont l'analyse RMN a révélée qu'elle ne contenait que de l'acide oléique et une autre phase solide dont le spectre RMN ^{13}C MAS-DEC est le suivant (figure 50):

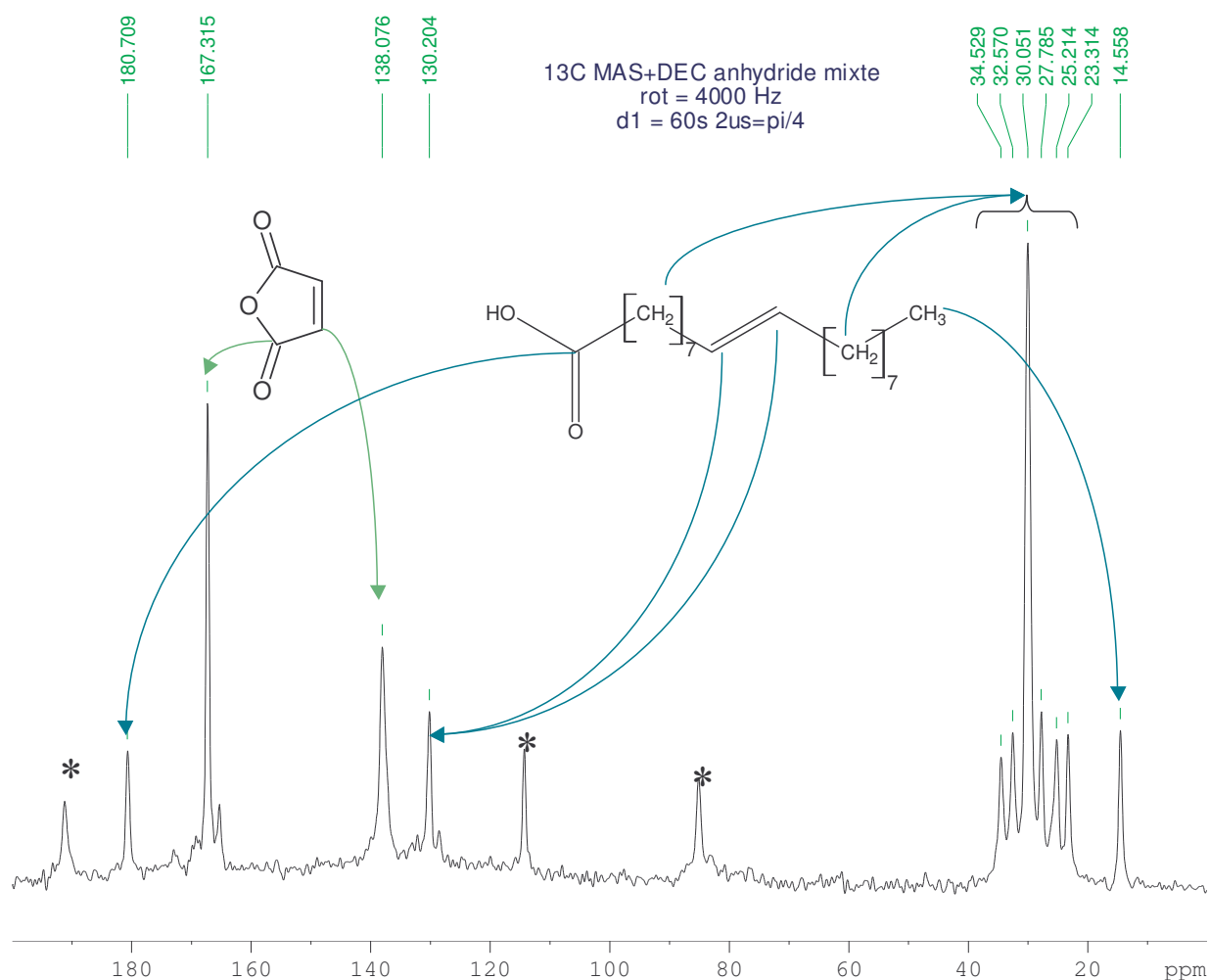


Figure 50. Spectre RMN ^{13}C MAS-DEC en phase solide du produit du mélange 6 entre l'anhydride maléique et l'acide oléique 140°C -30 minutes)

Le spectre du produit de la réaction 6 (figure 50) indique que l'on retrouve les caractéristiques de l'anhydride maléique d'une part et celle de l'acide oléique d'autre part. Les pics à 138 et 167 ppm correspondant aux carbones des fonctions carbonyle du cycle de l'anhydride maléique et le pic à 180 ppm de la fonction acide carboxylique de l'acide oléique restent inchangés. La réaction théorique

d'ouverture du cycle de l'anhydride par réaction avec l'acide gras (figure 48) aurait du donné lieu à des changements de déplacements chimiques de ces carbones ce qui n'a pas été le cas. Ces données confirment notre intuition lors du test de stabilisation dimensionnelle. La réaction de formation d'un anhydride mixte à partir de l'anhydride maléique et de l'acide oléique à haute ou basse température, avec ou sans catalyseur est inexistante.

Ces observations ne permettent cependant pas une généralisation à l'ensemble des mélanges anhydrides-acides gras. L'anhydride maléique étant relativement peu réactif du fait de la stabilité de son cycle, nous avons effectué les mêmes réactions en remplaçant l'anhydride maléique par l'anhydride acétique linéaire, plus réactif. Cet anhydride est à l'heure actuelle exploité dans un brevet de traitement industriel du bois par acétylation au moyen d'un anhydride mixte (Magne et al. 2006).

Anhydride acétique

Les figures 51 et 52 représentent respectivement les spectres RMN ^{13}C de l'anhydride acétique et de l'acide oléique purs avant réaction. La figure 53 montre le spectre du produit de réaction obtenu par le mélange de ces deux molécules à 140°C pendant 30 minutes.

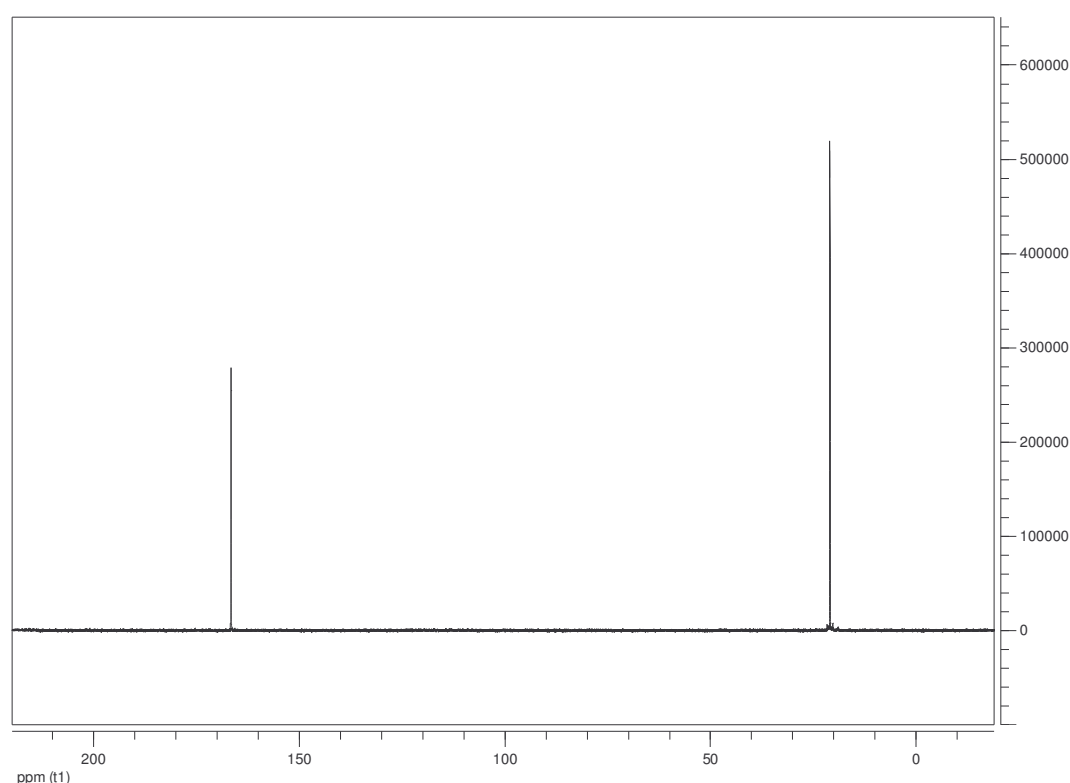


Figure 51. Spectre RMN ^{13}C de l'anhydride acétique

Les résultats étant qualitativement identiques dans tous les mélanges, nous ne montrons ici que le spectre le plus représentatif de ces réactions, celui de la réaction à 140°C pendant 30 minutes sans catalyseur. On utilise pour l'analyse des spectres RMN ^{13}C une table de correspondance entre les pics d'absorption et leurs fonctions chimiques associées (tableau 23) (Pretsch et al. 1989).

Tableau 23. Correspondance entre pics d'absorption RMN ^{13}C et fonctions chimiques pour les réactions impliquant l'anhydride acétique, l'acide oléique, le guaiacol et le glucose.

Groupements	Shift (ppm)
-COOH acide oléique	178.7-179.1
COOH acide acétique	175.2-176.5
-COO- ester glucose oléate, ester glucose acétate, oléate d'éthyle	172.0-172.9
C=O anhydride acétique	168.2-170.2
C=O ester guaiacyl acétate	167.2-167.5
C=O anhydride mixte acéto/oléique	165.4-165.5
Ester guaiacyl acétate, aromatique C2(-OCH ₃)	150.5
Guaiacol aromatique non réagi C1 (-OH) and C2(-OCH ₃)	145.3-145.5
Ester guaiacyl acétate, aromatique C1(-OOC-)	139.2
HC=CH- acide oléique	128.3-129.1 et 127.1-127.3
Glucose -CH- et -CH ₂ -	59.9-95
Acide oléique -CH ₂ -	19.5 -35
Acide oléique -CH ₃	13.0-13.2

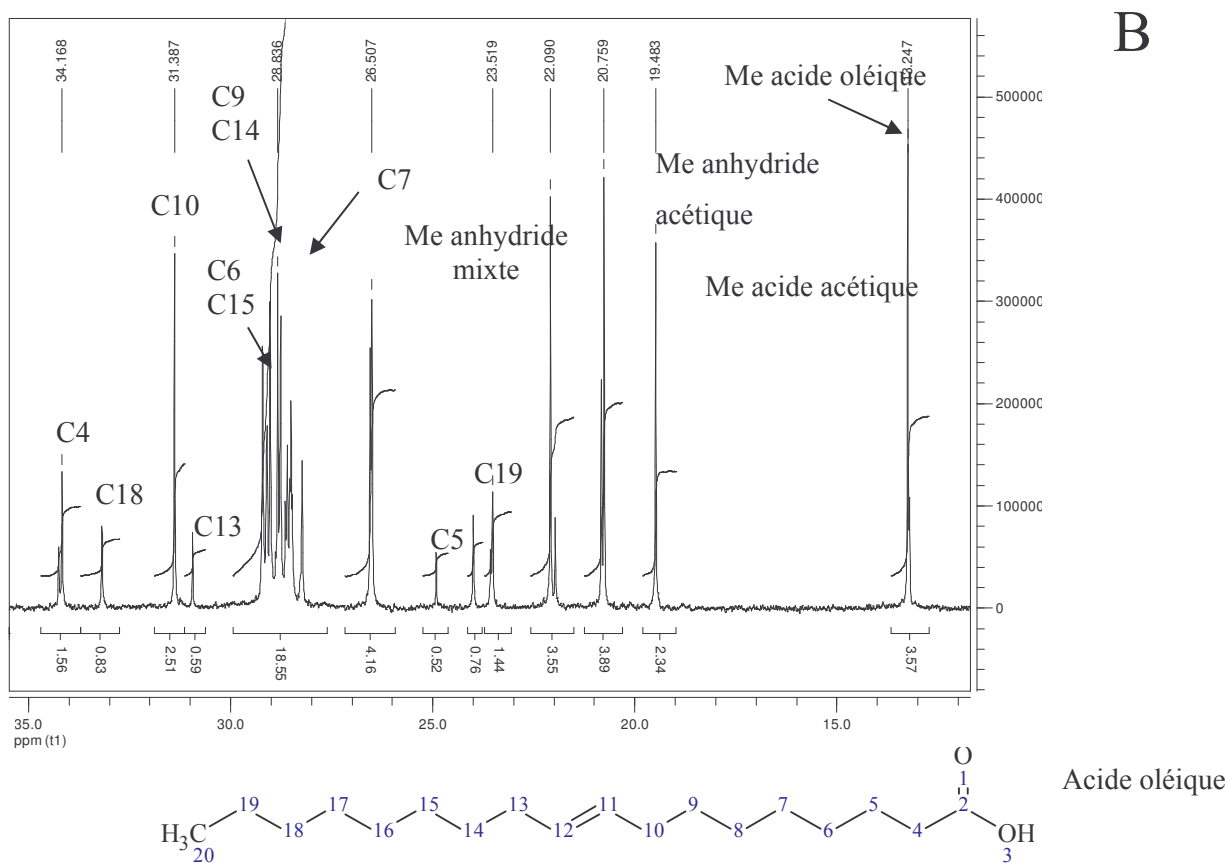
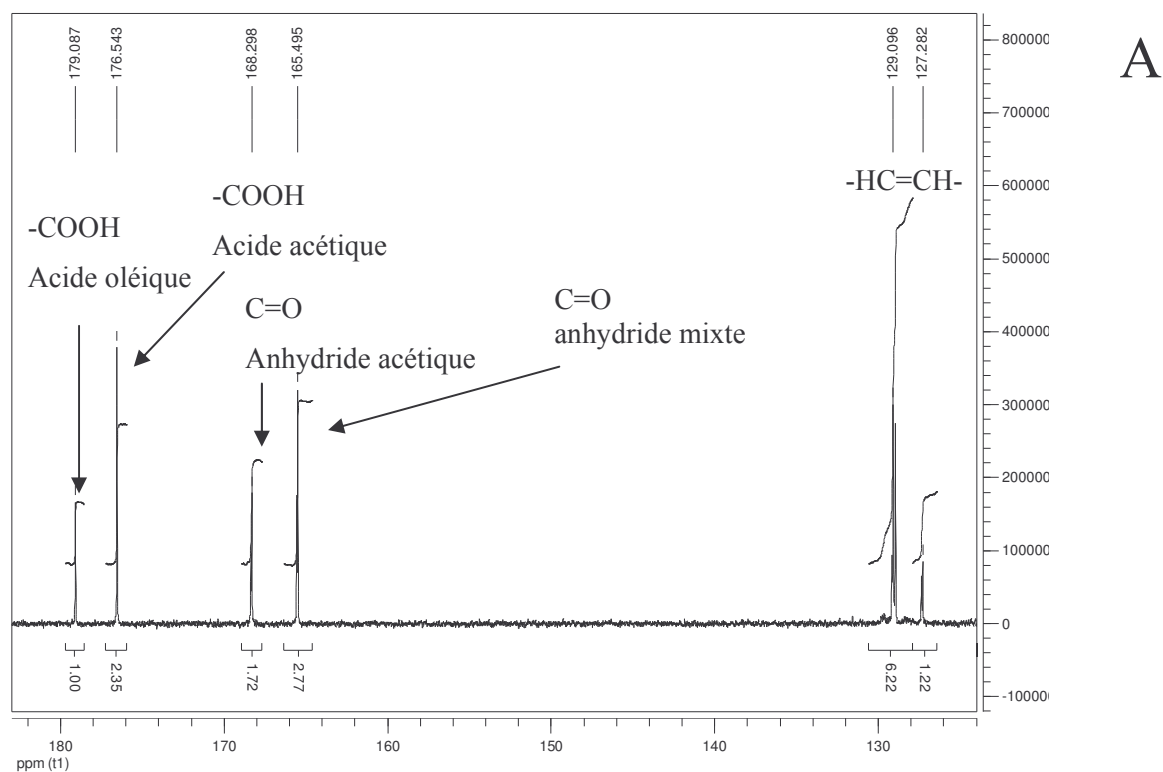


Figure 54. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 140°C 30 minutes. (A) Détail de l'intervalle 124–183 ppm. (B) Détail de l'intervalle 12–35 ppm.

L'analyse qualitative et quantitative de ces spectres nous permet de déterminer les molécules présentes dans le mélange et leurs proportions dans ce mélange. Ainsi, la comparaison entre les spectres de l'acide oléique et de l'anhydride acétique d'une part, du mélange d'autre part indique qu'une réaction a bien lieu. La figure 53 et ses agrandissements (figure 54 A et B) présentent toujours les pics correspondant à la fonction acide carboxylique de l'acide oléique (179.1 ppm), et celui du groupement carbonyle de l'anhydride acétique (entre 168.2 et 170.2 ppm). On y voit également apparaître un pic de l'acide acétique (176.5 ppm) ainsi qu'un nouveau pic à 165.5 ppm correspondant au C=O de l'ester oléate mixte issue de la réaction entre l'acide oléique et l'anhydride acétique (Cf réaction figure 49). La double liaison C=C de l'acide oléique est toujours visible à 19 et 127.3 ppm. Les bandes d'absorption correspondant aux groupements $-CH_2-$ de l'acide oléique sont visibles entre 20 et 34 ppm, la figure 54 B en montre le détail.

Ces observations indiquent plusieurs phénomènes. On peut tout d'abord constater que la réaction de formation de l'anhydride mixte à partir de l'anhydride acétique a effectivement lieu ce qui n'était pas le cas en utilisant l'anhydride maléique. Le mélange semble cependant contenir une grande quantité d'acide oléique non réagi et on assiste également à une production d'acide acétique. Il semble que le rendement de la réaction de formation de l'anhydride mixte soit assez faible. L'intégration des différents pics d'absorption nous donne accès à l'importance quantitative de ces pics et donc aux proportions des différentes molécules dans les mélanges. Les résultats sont résumés dans le tableau 24.

Tableau 24. Intégrales des pics C=O des acides et anhydrides dans le mélange anhydride acétique/acide oléique. Valeurs en ppm et proportions en pourcentage.

	140°C + H ₂ SO ₄ 30 minutes	140° + pyridine 30 minutes	140°C 30 min, sans catalyseur	20°C 1h, sans catalyseur
Acide oléique	1.00 (13%)	1.00 (13%)	1.00 (11%)	1.00 (14%)
Acide acétique	2.25 (30%)	2.35 (30%)	2.50 (28%)	2.40 (33%)
Anhydride acétique	1.43 (22%)	1.72 (22%)	1.91 (21%)	1.49 (21%)
Anhydride mixte acéto/oléique	2.37 (35%)	2.77 (35%)	3.48 (39%)	2.34 (32 %)

Le tableau 24 confirme notre intuition concernant le rendement réactionnel. L'anhydride mixte est dans le meilleur des cas (140°C 30 minutes) formé à hauteur de 39 %. Le reste du mélange se compose d'acide acétique (28-33%), d'anhydride acétique non réagi (21-22%) et d'acide oléique non réagi (11-14 %). Ce faible rendement peut s'expliquer par la probable hydrolyse de l'anhydride mixte par l'eau de l'anhydride acétique d'une part, et d'autre part à cause de la non miscibilité de l'acide oléique et de

l'anhydride acétique. La réaction a alors uniquement lieu à l'interface des deux phases, l'augmentation de l'interface par agitation ne permet qu'une légère amélioration (Pizzi 1978).

V.3.4. Réactions entre les mélanges anhydrides/acides et des modèles simplifiés des molécules du bois

On fait réagir des mélanges anhydride acétique/acide oléique avec du glucose solide ou liquide utilisé comme modèle simplifié des hydrates de carbones du bois (réactions 13 à 16) ou du guaiacol (réactions 17 et 18), modèle simplifié à un cycle de la lignine. Les possibilités de transestérification sont également évaluées par réaction avec l'oléate d'éthyle après réaction avec du glucose ou du guaiacol (réactions 19 et 20).

Réaction avec le guaiacol

Le spectre RMN ^{13}C du produit de réaction avec le guaiacol (figure 55) montre un grand nombre de pics inchangés comme par exemple le pic des acides carboxyliques $-\text{COOH}$ de l'acide oléique (179.1 ppm) et de l'acide acétique (176.5 ppm), la liaison $\text{C}=\text{C}$ de l'acide oléique (129 et 127.3 ppm) ou encore la chaîne saturée de l'acide oléique entre 13 et 33 ppm. D'autres pics de fortes intensités ont varié comme par exemple celui des $\text{C}=\text{O}$ de l'anhydride acétique non réagi (170.1 et 167.5 ppm) ou simplement disparus, c'est le cas du pic des $\text{C}=\text{O}$ de l'anhydride mixte (165.5 ppm) qui était présent dans le mélange avant réaction avec le guaiacol (figure 74). Ces résultats indiquent qu'une partie de l'anhydride acétique et la totalité l'anhydride mixte sont consommées par la réaction avec le guaiacol. Ces variations coïncident avec l'apparition d'un pic à 167.5 ppm identifié comme celui du $\text{C}=\text{O}$ d'un ester guaiacol et plus précisément de l'ester acétate. L'analyse RMN du produit de la réaction 20 entre l'anhydride acétique et le guaiacol a confirmé cette observation, le pic de l'ester acétate, seul ester possible, apparaît à 167.3 ppm (figure 56).

Quatre nouvelles bandes apparaissent entre 139.2 et 150.5 ppm. Les deux plus petites à 145.3 et 145.5 ppm correspondent aux carbones des cycles aromatiques liés aux $-\text{OH}$ et $-\text{OCH}_3$ du guaiacol non réagi. Les bandes à 150.5 ppm et 139.2 ppm correspondent à ces mêmes carbones C1 et C2 (figure 55) mais liés à un groupe methoxy issu de l'acétylation du cycle aromatique. Ces bandes confirment que l'acétylation du guaiacol a bien lieu. On obtient un mélange de guaiacol non réagi et de guaiacol estérifié.

Nous pouvons donc en conclure que les unités guaiacyl de la lignine sont probablement estérifiées lors d'un traitement par ce mélange, un résultat par ailleurs déjà mis en évidence lors de travaux antérieurs sur la lignine. L'estérification aboutit en revanche exclusivement à l'ester acétate formé aussi bien à partir de la réaction avec l'anhydride mixte qu'avec l'anhydride acétique. L'anhydride mixte peu quantitatif au départ et très instable disparaît complètement. La partie la plus réactive de

l'anhydride mixte est donc la partie acétate qui est la seule impliquée dans l'estérification. Le peu d'acide oléique initialement fixé lors de la faible formation de l'anhydride mixte retourne à son état libre non fixé après réaction avec un modèle simplifié de la lignine.

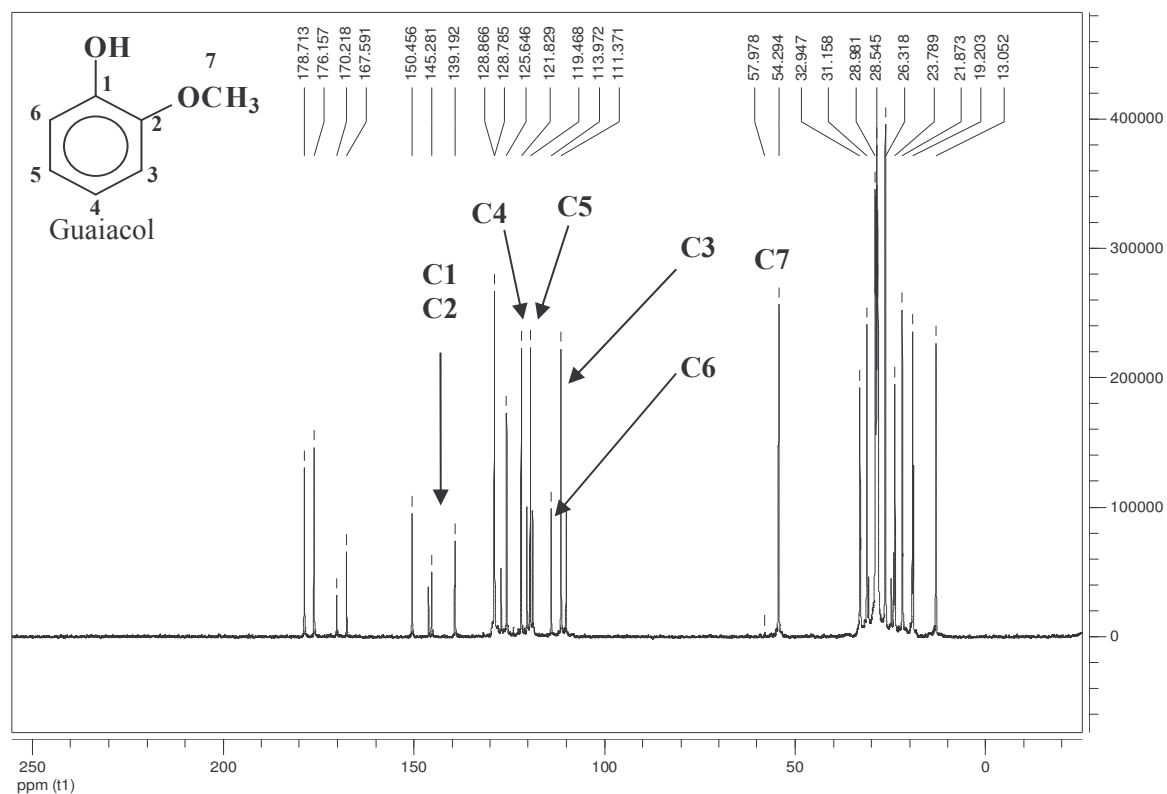


Figure 55. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagi à 140°C 30 minutes, suivi de la réaction avec le guaiacol (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes.

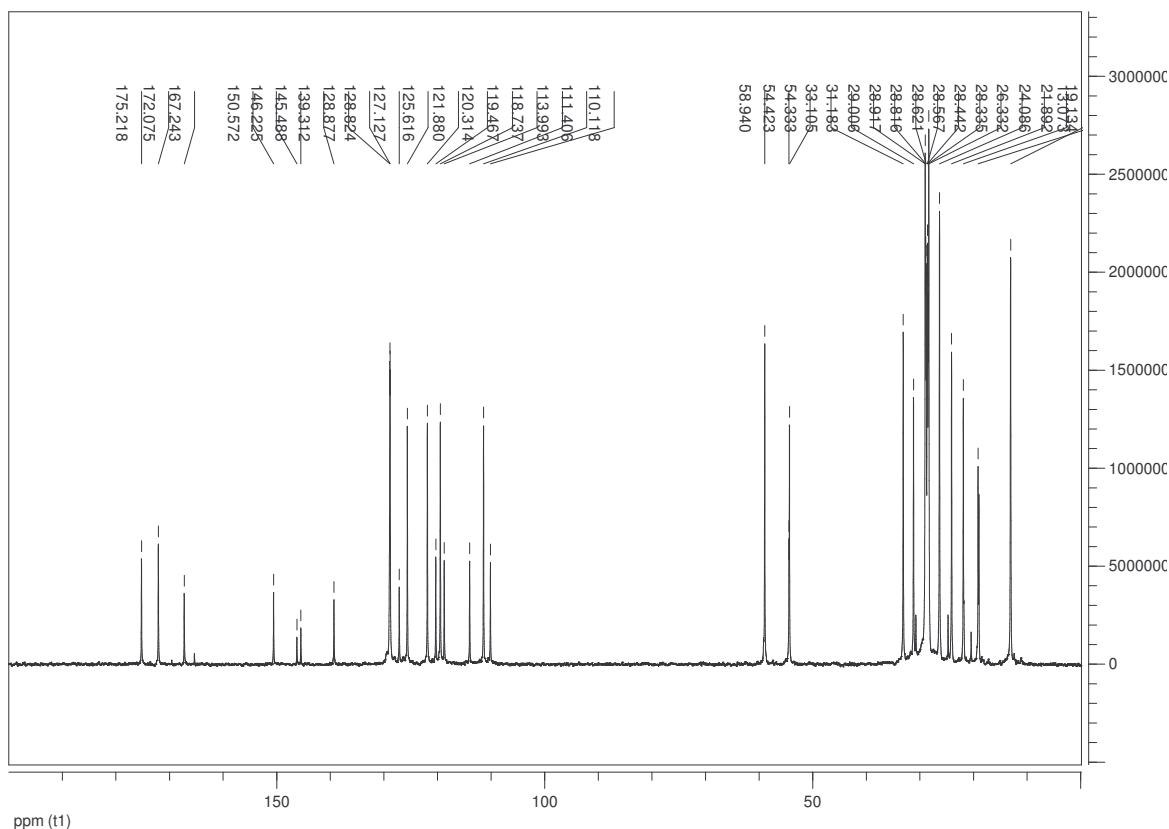


Figure 56. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et du guaiacol (ratio molaire 1:1) réagi à 20°C-1 heure, suivi de la réaction avec l'oléate d'éthyle (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes.

Le spectre du produit obtenu par la pre-réaction entre l'anhydride acétique et le guaiacol (23°C -1h) suivie de la réaction avec l'éthyle oléate (figure 56) montre qu'aucun processus de transestérification ne semble intervenir avec l'éthyle oléate. Le spectre montre une majorité d'acide acétique (175.2 ppm) et d'éthyle oléate non réagi (172.0 ppm) ainsi que du guaiacol acétate (167.2 , 150 et 139 ppm). L'anhydride acétique est entièrement consommé.

Réaction avec le glucose

On fait réagir le mélange obtenu lors de l'étape de formation de l'anhydride mixte avec du glucose en solution. Le mélange après réaction comporte deux phases analysées séparément par RMN ^{13}C : une phase aqueuse (figure 57) et une phase lipidique (figure 58).

Le spectre de la phase aqueuse (figure 57) indique la présence massive de la fonction carbonyle de l'acide acétique dont le pic se situe à 175.5 ppm, sa fonction méthyle apparaît à 19.6 ppm. On remarque également deux pics caractéristiques de carbo-hydrates, donc du glucose à 59.9 et 95 ppm. Le pic des C=O à 172.9 ppm indique la présence de traces d'esters pouvant être aussi bien des esters acétate ou oléate. On observe également dans cette phase la présence de traces d'acide oléique par le pic des C=C à 128.5 ppm. La série de pics aux alentours de 30 ppm témoigne de la présence de traces

d'un squelette carboné pouvant être celui de l'acide oléique comme celui d'un ester oléate. La petitesse du pic ne permet pas de conclure. La réaction se déroulant dans l'eau, il paraît plus probable qu'il s'agisse de traces d'acide oléique, les esters formés étant plutôt des esters oléate. La phase aqueuse ne contient pas de quantité notable d'anhydride.

Le spectre de la phase lipidique (figure 58) indique uniquement la présence abondante d'acide oléique et d'acide acétique dont les C=O apparaissent à 172.8 ppm.

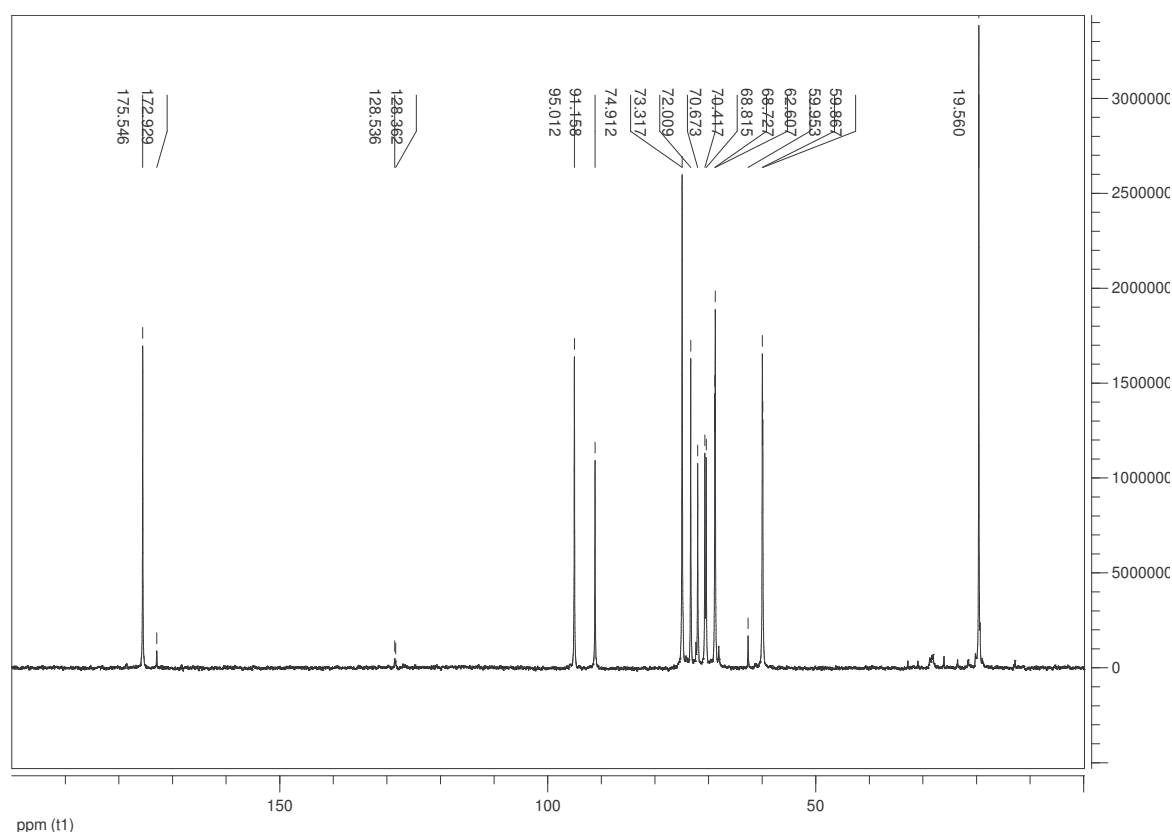


Figure 57. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose en solution aqueuse (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase aqueuse.

Les figures 56 et 57 indiquent donc qu'il se produit une très légère estérification du glucose formant des esters oléate. Cette estérification qui concerne donc en traitement la cellulose et les hémicelluloses est très peu quantitative. L'estérification de l'holocellulose est de plus reconnu comme moins quantitative que celle de la lignine (Boonstra et al. 1996). Les faibles traces d'esters oléate peuvent être attribuées à l'incompatibilité des phases aqueuses et lipidiques qui limite le rendement de la réaction. L'absence d'esters acétate est en revanche plus surprenante étant donné que notre mélange contient de l'anhydride acétique libre, la réaction d'acétylation de la cellulose par l'anhydride acétique ayant été prouvée (Rowell 1986, Rowell et al. 1986). Bien que l'acétylation soit réalisée en présence d'eau, une trop grande quantité d'eau a pu provoquer l'hydrolyse des esters nouvellement formés. Dans ces conditions, les esters acétate ont entièrement disparu ce qui explique la présence très

abondante d'acide acétique (175.5 ppm) (figure 57), seules demeurent quelques traces d'esters oléate plus résistants à l'hydrolyse mais de toute façon moins formés que les esters acétate.

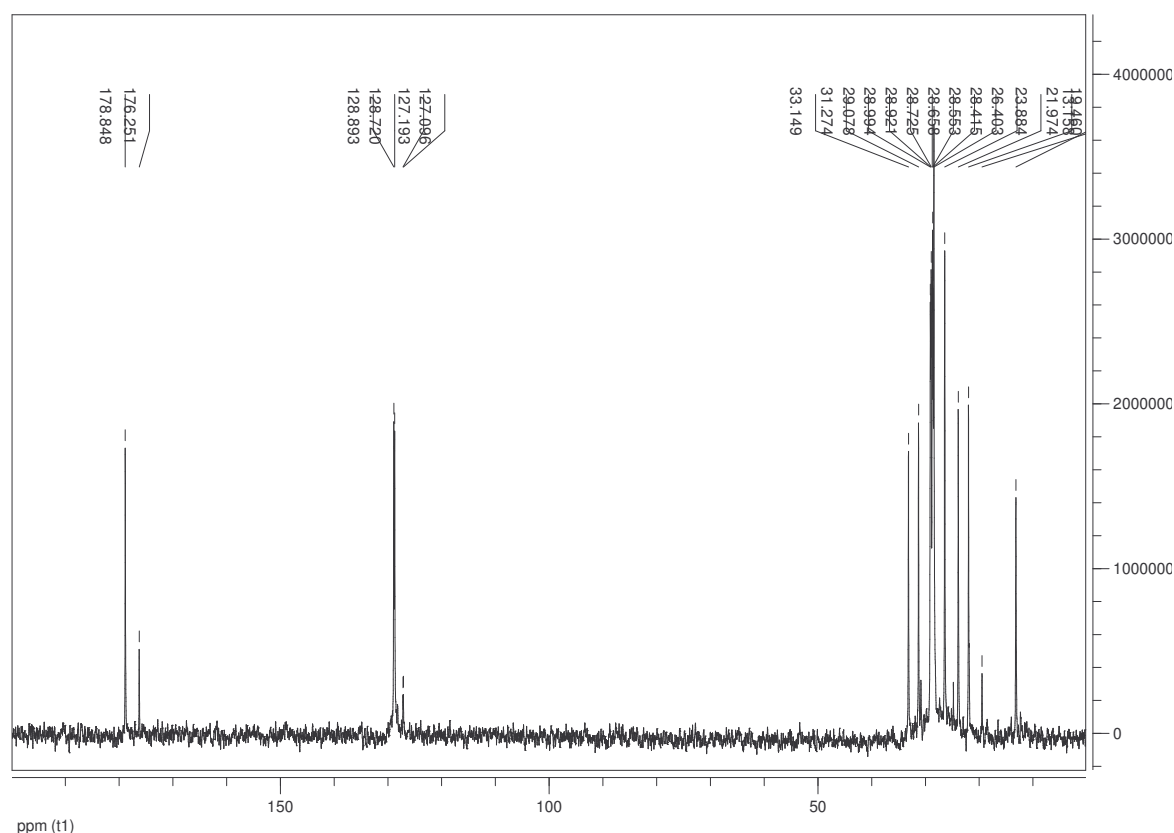


Figure 58. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose en solution aqueuse (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase lipidique.

Afin d'éviter ce problème d'hydrolyse, des réactions identiques ont été effectuées mais en remplaçant les solutions de glucose par du glucose solide anhydre. Les phases liquide et solide sont analysées séparément par RMN ^{13}C respectivement par RMN en phase liquide et RMN du solide MAS-DEC. Le spectre de la phase liquide (figure 59) indique la présence d'acides oléique et acétique en quantités importantes ($\text{C}=\text{O}$ à 179 et 176.5 ppm) et de deux anhydrides ($\text{C}=\text{O}$ à 168.5 et 165.4 ppm). Aucune trace de glucose n'est visible dans la phase liquide le glucose n'étant pas solubilisé en l'absence d'eau. L'analyse de la phase hétérogène solide (figure 60) montre la présence de glucose et d'acide oléique. De très légères traces d'esters acétate et oléate sont visibles ($\text{C}=\text{O}$ à 171 et 173 ppm) mais sont presque masqués par les bruits du signal.

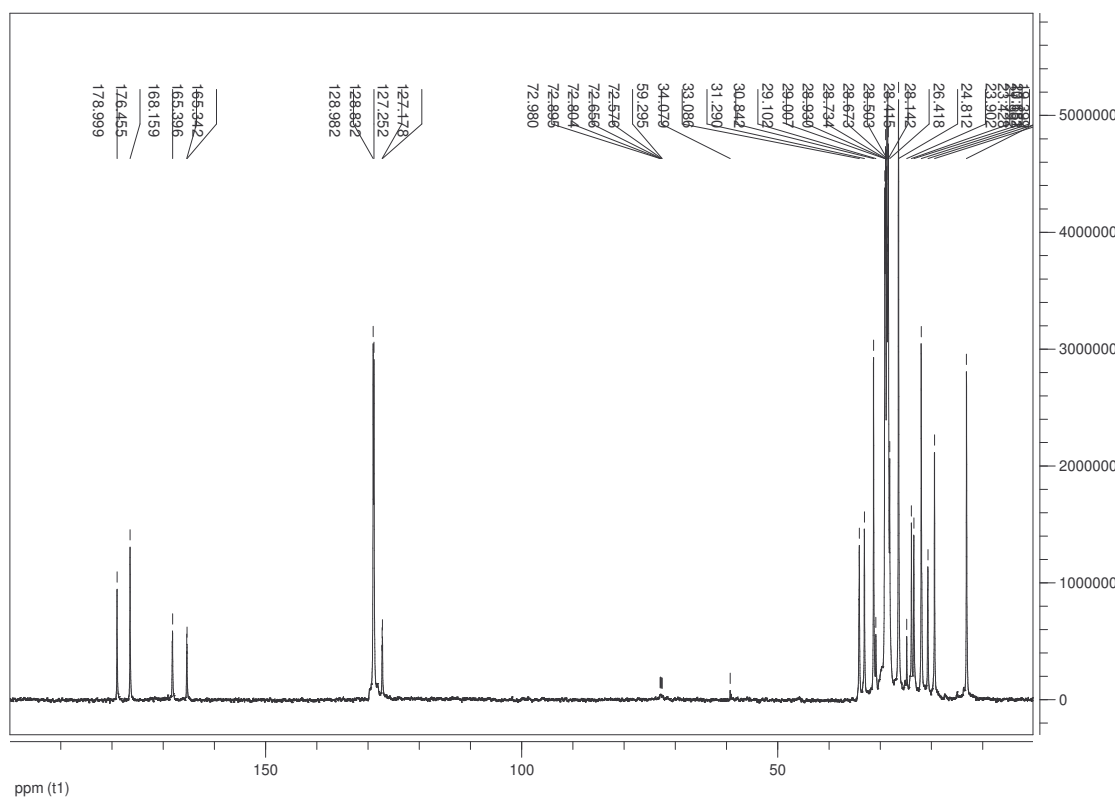


Figure 59. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose solide (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase liquide.

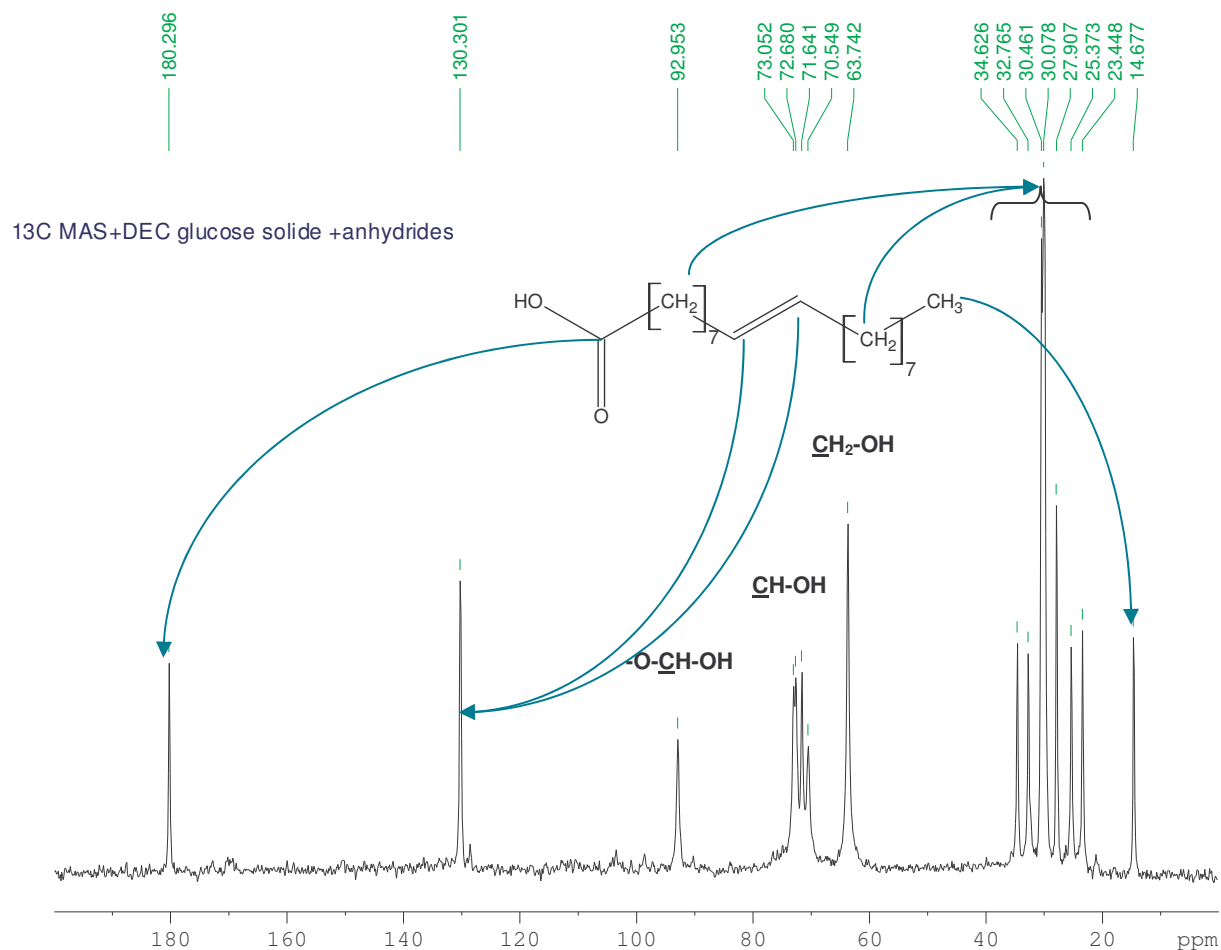


Figure 60. Spectre RMN ^{13}C MAS+DEC du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose solide (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase solide filtrée.

V.4.Conclusion

La fixation des acides gras ou des esters issus d'acides gras sur le bois semblent irréalisable de façon directe. Le passage par un anhydride mixte synthétisé à partir de l'anhydride maléique et de l'acide oléique a semblé dans un premier temps donner satisfaction. La stabilité dimensionnelle atteinte par le bois traité était alors plus que convenable avec des coefficients de stabilisation dimensionnelle de l'ordre de 50%.

Des analyses RMN ^{13}C des mélanges réactionnels conduisant à l'anhydride mixte ont cependant prouvé que la formation d'un anhydride mixte est quantitativement très réduite, inexistante avec l'anhydride maléique et de l'ordre de 35 % environ avec l'anhydride acétique. Les propriétés de stabilisation atteintes résultent uniquement de la réaction classique d'acétylation entre l'anhydride et le bois

La non-miscibilité des phases du mélange réduit largement le rendement des réactions anhydride acétique/acide oléique. Les mélanges obtenus contiennent de l'anhydride mixte mais également une part égale d'acide acétique ainsi que de l'anhydride acétique et de l'acide oléique non réagis. Le traitement du bois par ces mélanges entraîne l'estérification peu quantitative des lignines très majoritairement par la réaction de la partie acétique plus réactive, les esters oléates n'apparaissant qu'à l'état de traces. L'acide oléique fixé par l'anhydride mixte retourne donc à l'état libre lors du traitement du bois. Cette réaction consomme la totalité de l'anhydride mixte qui s'est révélé instable et labile. L'estérification des carbo hydrates comme les celluloses et les hémicelluloses est encore plus faible que celle des lignines, leur polarité réduisant encore le rendement de l'estérification.

Le traitement par un anhydride mixte revient donc plus ou moins à traiter le bois par l'anhydride acétique puis par l'acide oléique. La synthèse de l'anhydride mixte est inutile, le traitement ne fait donc que combiner des traitements connus. Les anhydrides d'acides et leurs produits d'hydrolyse sont par ailleurs hautement toxiques (INRS 2004a, 2004b), ces traitements ne sauraient donc se développer dans les années à venir. La combinaison d'un traitement par acétylation suivi d'un traitement à l'huile présente néanmoins l'avantage de limiter l'hydrolyse des esters du bois acétylé.

Ce traitement pose d'autres problèmes comme celui du lessivage potentiel des acides gras libres peu siccatifs. Le même type de traitement devrait être envisagé avec des acides gras plus siccatifs comme l'acide linoléique mais le prix de ces acides gras est nettement plus élevé. L'ajout d'oxydant comme le peroxyde de méthyle éthyle cétone pourrait également améliorer l'imperméabilité et la stabilisation dimensionnelle à long terme par formation d'un réseau de liaisons covalentes à partir des insaturations des acides gras.

Un autre problème de ce traitement est son aspect huileux qui ne permet à priori pas l'application d'une finition dont les bases sont de plus en plus souvent aqueuses et ce pour des problèmes d'impact

environnemental. L'application d'une finition nécessiterait alors le nettoyage préalable de la surface ou l'application d'une finition liposoluble ce qui est un surcroît de contraintes.

Ce traitement ne semble pas réellement constituer une solution intéressante pour limiter le lessivage du bore. On pourrait en effet envisager un traitement au bore suivi d'un traitement par acétylation puis ajout d'huile mais cette séquence de traitement apparaît comme assez lourde et coûteuse. Il est de plus à craindre que l'estérification du bois avec le bore ne diminue le rendement de l'acétylation. L'anhydride non réagi et toxique serait alors extrêmement lessivable.

Les combinaisons bore/huiles végétales par succession de traitements (Partie II), utilisation d'émulsions (Partie III) ou d'ammonium borate oléate (Partie IV) ont souvent engendré le développement de moisissures en surfaces des bois traités. Ce développement assez peu visible pour le ABO s'est révélé assez préoccupant pour la succession de traitements classiques. Les moisissures semblent s'attaquer principalement aux huiles elles-mêmes, et plus particulièrement aux huiles vieilles car elles apparaissent après quelques années d'exposition (Grenier 2006). Les huiles végétales ont par ailleurs montré des propriétés de rétention du bore différentes selon leur composition et leurs siccativités.

La partie suivante propose une analyse de l'impact du vieillissement et de la composition d'une huile sur son comportement à l'eau et sa résistance au développement des moisissures. Différentes formulations huileuses et des combinaisons avec le bore sont envisagées afin d'améliorer la résistance aux moisissures.

Partie VI. Composition et vieillissement des huiles végétales.

Impact sur les propriétés des bois traités

La dégradation des huiles de traitement est un des problèmes majeurs posés à l'industrie du traitement à l'huile. Les huiles végétales évoluent au fur et à mesure des cycles de chauffe modifiant ainsi leurs propriétés physico-chimiques. Ces dégradations peuvent perturber le déroulement du traitement voire se répercuter sur les propriétés du bois traité. Nous avons voulu en savoir plus sur la dégradation causée par la friture, les moyens de la mesurer et les différences de propriétés qu'elle engendre ainsi que les moyens d'y remédier. L'expérience que nous proposons consiste à faire vieillir de l'huile de lin dans des conditions comparables à celles des traitements oléothermiques classiques. Des prélèvements sont effectués à différents stades du traitement et le degré de dégradation de l'huile est évalué par des méthodes de dosages chimiques. Parallèlement, une partie de chaque prélèvement est utilisée pour la caractérisation de l'huile en tant que produit de préservation vis-à-vis des moisissures. On étudie également la prise d'huile pendant le traitement et la mouillabilité des surfaces huilées.

Nous comptons, par cette démarche, déterminer l'impact du vieillissement de l'huile sur l'efficacité du traitement oléothermique. Cette expérience a été motivée par la découverte récente de bois huilés infestés par la moisissure *Aspergillus niger* semblant se développer à partir de l'huile elle-même (Grenier 2006).

Nous proposons également d'évaluer la viscosimétrie et la densitométrie comme outils pour la caractérisation du processus de vieillissement des huiles. Une bonne corrélation entre ces données physiques et les indices d'altération des huiles permettraient de s'affranchir des dosages chimiques et de développer une mesure indirecte mais rapide de la dégradation.

VI.1. Rappels théoriques: Altération des huiles végétales

On appelle altération d'une huile la dégradation chimique qu'elle subit au cours de son vieillissement. Il existe deux mécanismes principaux de dégradation; l'hydrolyse et l'oxydation.

VI.1.1. Hydrolyse des huiles végétales

L'hydrolyse est la rupture des liaisons esters des triglycérides en présence d'eau liquide ou vapeur pour former des diglycérides, des mono-glycérides (acides gras libres) et du glycérol (figure 61).

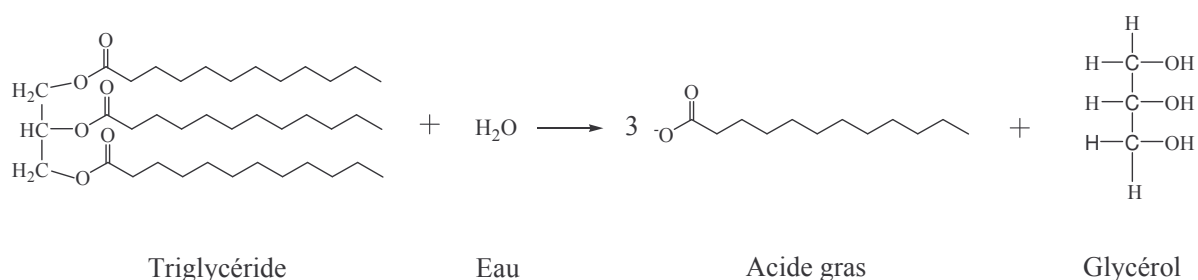


Figure 61. Hydrolyse des triglycérides des huiles végétales

Le degré d'hydrolyse d'une huile peut être mesuré par plusieurs indices:

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras. La quantité d'acides gras libres étant directement reliée au degré d'hydrolyse de l'huile. Plus l'indice d'acide est grand et plus l'huile est hydrolysée.

L'indice de saponification est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier 1g de corps gras. La saponification étant la réaction entre un ester et un alcool, le dosage de l'hydroxyde de potassium restant après saponification donne accès à la quantité d'esters présents dans le corps gras. L'hydroxyde de potassium saponifie les triglycérides et neutralise les acides gras, il est donc nécessaire de calculer un autre indice: l'indice d'ester, défini comme la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide et qui donne accès à la quantité de triglycérides d'une huile et donc également au degré d'hydrolyse.

VI.1.2. Oxydation des huiles végétales

L'auto-oxydation des huiles végétales est un processus initié par l'oxygène atmosphérique qui est capté lors de l'ouverture des doubles liaisons. L'initiation et la propagation de cette réaction nécessitent une très petite quantité d'oxygène et certains facteurs extérieurs comme l'eau, le rayonnement ultra violet, des traces de métaux comme le zinc et le cobalt ou certaines enzymes qui catalysent la réaction de formation des épipéroxydes et hydroperoxydes (figure 62) (Mallégol et al. 2000).

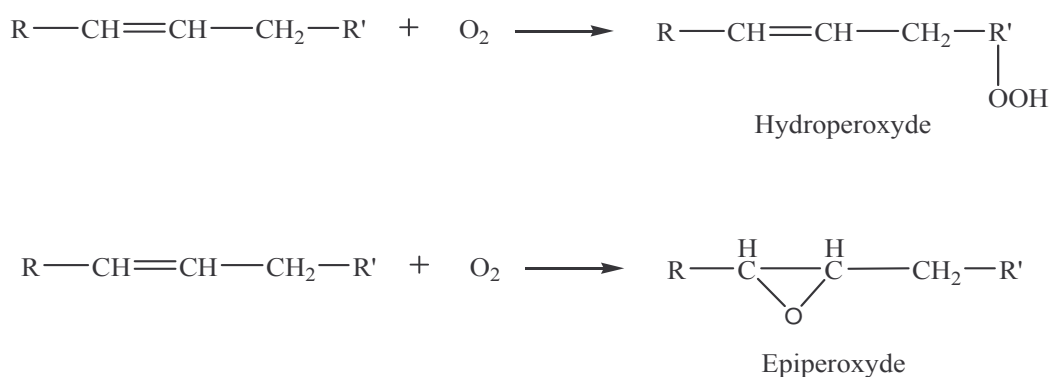


Figure 62. Oxydation des acides gras en épipéroxydes et hydroperoxydes

L'oxydation en présence d'eau vapeur aboutit à l'hydrogénation des doubles liaisons qui transforme les acides gras insaturés en leurs équivalents moins insaturés voire saturés. Ainsi, l'hydrogénation de l'acide linolénique tri-insaturé (C18:3) conduit à l'acide linoléique di-insaturé (C18:2) puis à l'acide oléique mono-insaturé (C18:1) et enfin à l'acide stéarique saturé (C18:0). Seul le degré de saturation change, le nombre d'atome de carbone est inchangé (figure 63).

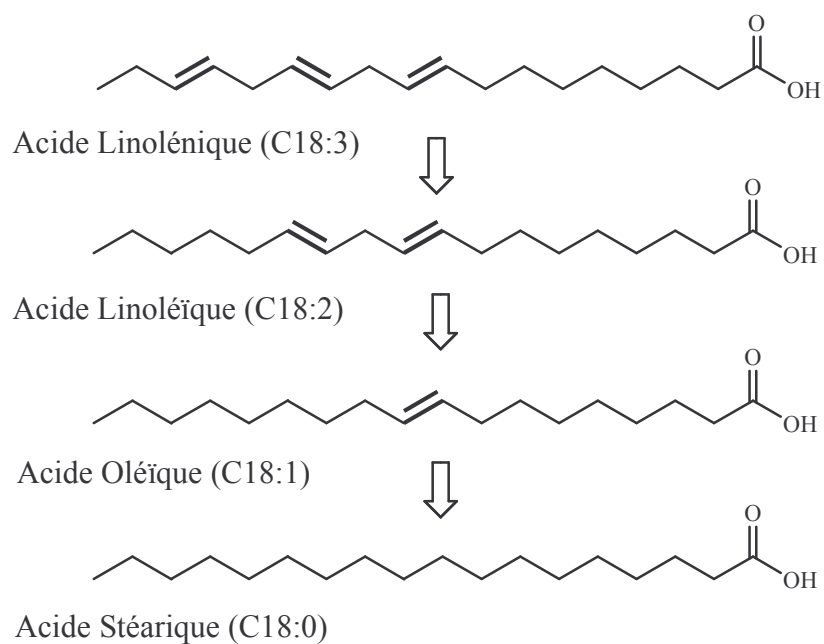


Figure 63. Processus d'hydrogénation d'un acide gras en C18

L'auto-oxydation des corps gras est plus connue sous le nom de rancissement. Ce phénomène conduit au jaunissement des huiles végétales et à la libération d'acides gras volatiles nauséabonds.

Le degré d'oxydation d'une huile peut également être mesuré par deux indices :

L'oxydation de l'huile conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes qui peuvent être dosés; c'est l'indice de peroxyde qui est exprimé en oxygène actif oxydant l'iodure de potassium. L'indice de peroxyde augmente lors du vieillissement de l'huile par oxydation (Ulusoy et al. 2004). Cette réaction est notamment catalysée par une montée en température supérieure à 180°C (Chatzilazarou et al. 2006). La mesure de la quantité de peroxyde reste cependant relativement peu indicative du degré d'oxydation d'une huile car ces composés sont instables et se transforment en dérivés carbonylés, aldéhydes et hydrocétone responsables de l'odeur de rance.

L'indice d'iode est la masse d'halogène exprimée en cg d'iode absorbée par 100 mg de corps gras. Les doubles liaisons des acides gras insaturés s'ouvrent et fixent des atomes d'halogène. Le titrage de la quantité restante d'halogène dans une solution de concentration connue permet donc de remonter jusqu'au degré d'insaturation de l'huile et donc également à son niveau d'oxydation.

VI.2. Matériel et méthodes

VI.2.1. Modalités du traitement

La dégradation de l'huile végétale engendrée par le traitement oléothermique est reproduite artificiellement dans une cuve de traitement. L'huile utilisée est de l'huile de lin pure et initialement vierge. Le traitement consiste en une phase de chauffe de 1h à 130°C suivie d'une phase de 1h à environ 80°C. On effectue neuf cycles à deux phases sans introduire de bois puis un lot de bois constitué de 15 éprouvettes de Douglas *Pseudotsuga menziesii* de dimensions 400 x 30 x 30 mm (L, R, T) est mis à traiter lors du dixième cycle de chauffe.

L'action hydrolytique de l'eau contenue dans le bois est recrée artificiellement lors des cycles sans bois par l'ajout d'eau au goutte à goutte à un débit d'environ 6 ml par minute. Ce débit correspond à la perte d'eau estimée pour le lot d'éprouvettes de Douglas à $\rho = 450 \text{ kg/m}^3$ et humidité relative initiale de 15% dans les conditions de traitement imposées. Cette opération est répétée jusqu'à un total de 60 cycles. L'ajout d'eau au goutte à goutte permet de soumettre l'huile à un processus accéléré d'hydrolyse mais ne saurait en aucun cas être considéré comme équivalent à l'action de la vapeur sortant du bois, la surface de contact entre l'eau et l'huile est beaucoup plus faible en l'absence de bois. Un prélèvement d'huile est effectué pour analyse de son niveau d'altération après chacun des cycles comportant du bois.

VI.2.2. Analyse de la dégradation par dosage chimique

VI.2.2.1. Hydrolyse

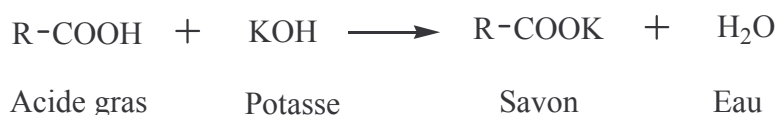
La mesure de l'hydrolyse est réalisée par la détermination des indices d'acide et de saponification

Indice d'acide

L'indice d'acide est déterminé selon les recommandations de la norme NF EN ISO 660 (Juillet 1999) « Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité ».

Définition : L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras présents dans 1 gramme de corps gras. Il est donc exprimé en mg/g.

On réalise un dosage en retour. Le corps gras dissous dans un alcool est neutralisé par un excès connu de potasse alcoolique selon la réaction suivante:



La potasse restante est dosée par une solution d'acide chlorhydrique étalonée. On réalise parallèlement un essai "à blanc" c'est à dire un témoin sans corps gras qui permet d'établir une comparaison, la normalité précise de la solution de potasse étant inconnue. On calcule l'indice d'acide par la formule suivante :

$$\text{IA} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V_B - V_E) \times \text{MM}(\text{KOH})}{m_{\text{huile}}}$$

Où IA = Indice d'acide (mg/g)

C_{HCl} = Molarité de la solution d'acide chlorhydrique (mol.L⁻¹)

V_B = Volume de solution d'acide sulfurique à l'équivalence pour l'essai à blanc (ml)

V_E = Volume de solution d'acide sulfurique à l'équivalence pour l'essai avec le corps gras (ml)

$\text{MM}(\text{KOH})$ = Masse molaire de l'hydroxyde de potassium (57 g.mol⁻¹)

m_{huile} = Masse d'huile introduite (g)

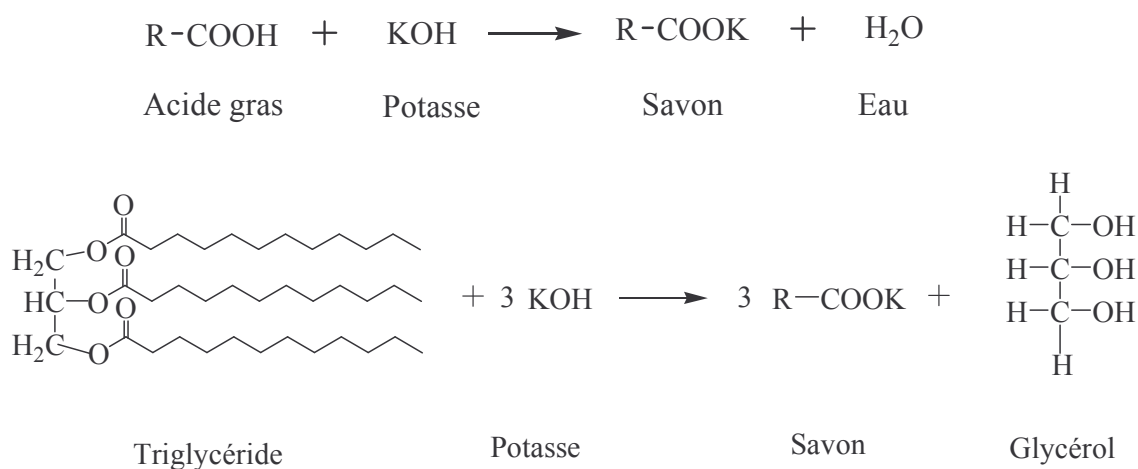
Cet indice représente la qualité de conservation d'un corps gras, un fort taux d'acide est un facteur d'accélération du rancissement.

Indice de saponification

L'indice de saponification est déterminé selon les recommandations de la norme NF EN ISO 3657 (Décembre 2003). « Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice de saponification ».

Définition : L'indice de saponification est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1 gramme de matière grasse.

On fait réagir à chaud une quantité connue de corps gras avec un excès connu de potasse alcoolique. Les esters sont saponifiés (obtention de savons) selon les réactions suivantes:



On réalise un dosage en retour: le corps gras dissous est saponifié par un excès connu de potasse alcoolique et la potasse restante est dosée par une solution d'acide sulfurique étalonée. On réalise parallèlement un essai "à blanc", c'est à dire un témoin sans corps gras qui permet d'établir une comparaison, la normalité précise de la solution de potasse étant inconnue. On calcul l'indice de saponification par la formule suivante :

$$\text{IS} = \frac{1}{2} \times \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times (V_B - V_E) \times \text{MM}(\text{KOH})}{m_{\text{huile}}}$$

Où IS = Indice de saponification (mg/g)

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = Molarité de la solution d'acide chlorhydrique (mol.l^{-1})

V_B = Volume de solution d'acide sulfurique à l'équivalence pour l'essai à blanc (ml)

V_E = Volume de solution d'acide sulfurique à l'équivalence pour l'essai avec le corps gras (ml)

$\text{MM}(\text{KOH})$ = Masse molaire de l'hydroxyde de potassium (57 g.mol^{-1})

m_{huile} = Masse d'huile introduite (g)

La détermination de l'indice de saponification donne accès à un troisième indice: l'indice d'ester (IE) calculé selon la formule suivante :

$$IE = IS - IA$$

Cet indice est la différence entre indice de saponification et indice d'acide. Il indique donc la quantité de potasse nécessaire à la saponification de l'échantillon en excluant les acides gras libres. L'indice d'ester indique donc la quantité de triglycérides présents dans l'huile.

VI.2.2.2.Oxydation

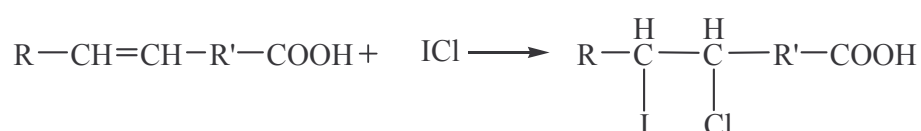
La mesure de l'oxydation est réalisée par la détermination de l'indice d'iode. Nous laisserons de côté dans notre cas l'indice de peroxyde plus adapté aux applications alimentaires.

Indice d'iode

L'indice d'iode est déterminé selon les recommandations de la norme NF EN ISO 3961 (Juillet 1999) « Corps gras d'origines animale et végétale - Détermination de l'indice d'iode ».

Définition : L'indice d'iode (II) est la masse d'halogène, exprimée en cg d'iode absorbée par 100 mg de corps gras.

On réalise un dosage en retour. Le corps gras dissous dans le cyclohexane est mis en présence d'un volume précis de réactif de Wijs (0.1mol/l, Panreac) contenant du chlorure d'iode. Les doubles liaisons du corps s'ouvrent alors et fixent une partie de l'iode selon la réaction suivante:



Les ions iodure restant sont réagis avec de l'iodure de potassium en excès pour former du diiode. On réalise parallèlement un essai "à blanc", c'est à dire un témoin sans corps gras pour établir une comparaison, la concentration du réactif de Wijs étant susceptible de varier notamment à cause de l'effet de la lumière. Le diiode est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue. On calcule l'indice d'iode par la formule suivante :

$$II = \frac{1}{2} \times \frac{C_{Na_2S_2O_3} \times (V_B - V_E) \times MM(I_2)}{m_{huile}}$$

Où II = Indice d'iode (cg/100mg)

$C_{Na_2S_2O_3}$ = Molarité de la solution de thiosulfate de sodium (mol.l^{-1})

V_B = Volume de solution de thiosulfate de sodium à l'équivalence pour l'essai à blanc (ml)

V_E = Volume de solution de thiosulfate de sodium à l'équivalence pour l'essai avec le corps gras (ml)

$MM(I_2)$ = Masse molaire du diiode (57 g.mol.l^{-1})

VI.2.3. Pénétration de l'huile en fonction du degré de vieillissement

Nous avons voulu observer l'impact du vieillissement de l'huile sur l'importance de la prise d'huile par les pièces de bois. La prise des éprouvettes de Douglas de dimensions 400 x 30 x 30 mm (L, R, T) est examinée par pesées successives. Afin d'obtenir une meilleure précision des résultats on distingue la provenance des éprouvettes. On traite donc, chaque dixième traitement de chaque cycle, quatre lots d'éprouvettes provenant de pièces identifiées de A à D.

VI.2.4. Mouillabilité des surfaces traitées à l'huile

Les surfaces traitées à l'huile se caractérisent par une forte hydrophobie dans laquelle réside leur efficacité. L'affinité à l'eau d'une finition peut être caractérisée de manière rapide et directe par la mesure de l'angle que forme une goutte d'eau au contact de cette surface. De même la détermination de l'énergie de surface d'une surface huilée, ou encore de l'évolution de l'angle de contact d'une goutte au cours du temps permet d'apporter des informations sur la mouillabilité d'une surface à l'eau. La mesure de l'angle de contact devrait permettre de préciser l'impact du vieillissement de l'huile sur l'hydrophobie de la finition ainsi que l'apport de différents acides gras dans des mélanges huileux vis-à-vis de cette propriété.

VI.2.4.1. Définition

On désigne par mouillabilité la capacité d'une goutte de liquide à s'étaler sur un solide. L'équilibre est atteint par la goutte sur la surface lorsque le système atteint son énergie minimale. L'angle de contact formé par la goutte sur la surface du solide est alors caractéristique des forces d'interactions entre le liquide et le solide et donc de leurs tensions superficielles respectives.

Young fut un des premiers à proposer un modèle d'interface solide-liquide dans lequel l'équilibre de la goutte est exprimé par une équation impliquant les tensions superficielles du liquide et du solide et l'angle de goutte sur le solide (Figure 64) (Kwok & Neumann 2000, Simon 2001). Cette équation est établie sur la supposition faite que le solide est parfaitement propre et plan et en négligeant l'effet de la pesanteur sur la goutte (Equation 1).

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{Equation 1})$$

γ_{lv} : Tension superficielle du liquide.

γ_{sv} : Tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide.

γ_{sl} : Energie d'interaction solide-liquide.

θ : Angle de goutte sur le solide.

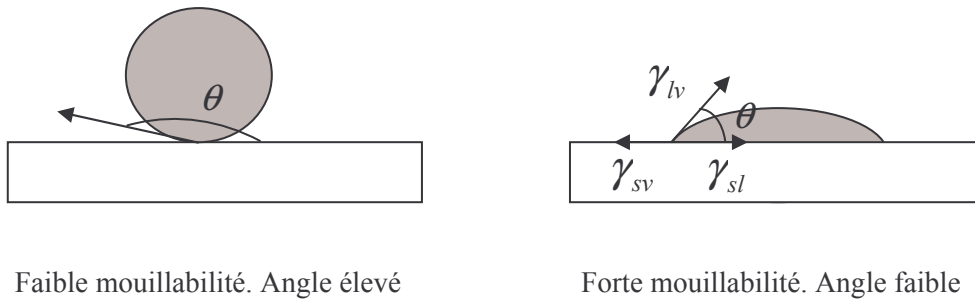


Figure 64. Modèle d'Young de l'interface solide-liquide (Simon 2001)

Dupré définit quelques années plus tard l'expression de l'énergie d'interaction thermodynamique appelée également travail d'adhésion (Kwok & Neumann 2000) (Equation 2).

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (\text{Equation 2})$$

La combinaison de cette équation avec celle d'Young (1) donne l'équation 3 ci-dessous :

$$W_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Equation 3})$$

Cette équation établit une relation directe entre la tension de surface du liquide et l'angle d'une goutte de ce liquide sur une surface. Elle reste cependant insuffisante pour expliquer la totalité du phénomène de contact entre le liquide et le solide. En effet, un angle de contact différent est mesuré pour deux liquides ayant une même tension de surface élevée mais présentant des interactions polaires en proportions différentes.

Un grand nombre d'auteurs parmi lesquels Fowkes, Owens, Wendt, Rabel et Kaelble ont apporté depuis les années 1960 un complément d'explication reposant sur la division de la tension superficielle en deux parties. Ainsi, les interactions liquide-solide sont soit dispersives soit polaires, les deux types d'interactions peuvent cohabiter dans le même système (Kwok & Neumann 1999).

Il en découle une nouvelle expression du travail d'adhésion :

$$W_{sl} = I_{sl}^D + I_{sl}^P \quad (\text{Equation 4})$$

Avec I_{sl}^D : interactions solide-liquide dispersives

I_{sl}^P : interactions solide-liquide polaires

Partant de ces deux équations, un grand nombre d'auteurs proposent des expressions des interactions solide-liquide adaptées à chaque type de système.

Ainsi pour le bois, matériau fortement polaire, Fowkes, Owens, Wendt, Rabel et Kaelble proposent d'exprimer les interactions solide-liquide dispersives de la manière suivante :

$$I_{sl}^D = 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_l^D} \quad (\text{Equation 5})$$

D'où en remplaçant dans l'équation 4 par les termes issus des équations 3 et 5, on obtient :

$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^D} \frac{\sqrt{\gamma_l^D}}{\gamma_l} + \frac{I_{sl}^P}{\gamma_l} - 1 \quad (\text{Equation 6})$$

La méthode de Fowkes permet la détermination de l'énergie de surface du solide et de ses proportions polaires et dispersives par une méthode de double régression linéaire impliquant au minimum deux liquides.

Liquide non polaire

Pour un liquide très faiblement dispersif comme le diiodométhane de tension superficielle connue, on a :

$$I_{sl}^P = 0 \quad (\text{absence d'interactions polaires car le liquide est quasiment exclusivement dispersif})$$

$$\text{Et } \gamma_l \approx \gamma_l^D$$

La valeur de la composante dispersive de la tension superficielle du solide $\sqrt{\gamma_s^D}$ est donc la pente de la droite $\cos \theta$ en fonction de $\frac{\sqrt{\gamma_l^D}}{\gamma_l}$ passant par le point d'ordonnée à l'origine -1 et par le point caractéristique du liquide (figure 65. Droite b) (Equation 7).

$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^D} \frac{\sqrt{\gamma_l^D}}{\gamma_l} - 1 \quad (\text{Equation 7})$$

Liquide polaire

L'utilisation d'un liquide supplémentaire comportant des interactions polaires et dispersives de répartition plus équilibrée comme l'eau permet de tracer la droite des liquides ayant des interactions polaires et dispersives (Figure 65. Droite a.). Un troisième liquide ayant également les deux types d'interactions mais de viscosité différente comme l'éthylène glycol permet d'avoir une meilleure précision.

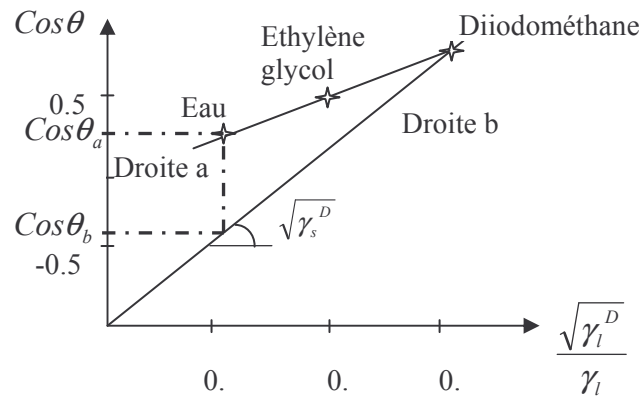


Figure 65. Graphique récapitulatif du calcul de l'énergie de surface d'un solide par la méthode de Fowkes

Donc pour un liquide donné comportant des interactions polaires et dispersives on a :

$$\cos \theta_a - \cos \theta_b = \frac{I_{sl}^P}{\gamma_l} \quad (\text{Equation 8}) = (6) - (7)$$

On connaissait déjà la composante dispersive de l'énergie du solide γ_s^D , on peut à présent déduire l'interaction polaire solide-liquide I_{sl}^P .

Cette méthode de Fowkes dite de double régression linéaire permet donc à partir des mesures d'angles de contact réalisées sur un solide pour trois liquides dont un purement dispersif de calculer l'énergie de surface du solide ainsi que les composantes polaires et dispersives de cette énergie.

VI.2.4.2. Matériel et méthodes

Préparation des éprouvettes

Des éprouvettes d'aubier de pin sylvestre de dimensions 50 x 40 x 10 mm (L, R, T) sont imprégnées par un procédé de vide-pression consistant en un vide de 20 mbar pendant 15 minutes puis l'introduction du produit de traitement à température ambiante. Les traitements sont les suivants :

- Huile de lin vierge
- Huile de lin vieillie 40 heures
- Huile de lin vieillie 80 heures
- Huile de lin vieillie 120 heures
- Huile de soja vierge
- Huile de colza vierge
- Acide oléique
- Acide linoléique

Les éprouvettes sont ensuite mises à sécher pendant 4 semaines en les retournant fréquemment pendant les premiers jours afin d'homogénéiser la surface traitée puis elles sont reconditionnées à 26°C et 75 % d'humidité relative pendant 2 semaines.

Essai de mouillabilité

On utilise un goniomètre DSA 100 Krüss pour la mesure de l'angle de contact. Une goutte de liquide pure de volume connu est déposée à l'aide d'une micro-seringue sur la surface du solide. Une source lumineuse rasante par rapport à la surface du solide permet de contraster et donc de faire apparaître nettement le contour de la goutte. Ce contour est alors capturé par une caméra placée à l'opposée de la source lumineuse. Le logiciel DAS permet ensuite de déterminer l'angle de contact soit par la méthode de la tangente où l'angle est défini comme celui de l'intersection du contour de la goutte avec la ligne de base (généralement la zone de contact solide-liquide), soit par la méthode du segment circulaire qui utilise l'arc de cercle le plus proche du profil réel de la goutte. Cette dernière méthode est particulièrement adaptée aux gouttes ayant une forme sphérique prononcée, c'est-à-dire celles formant un angle de contact élevé avec le matériau.

L'utilisation de trois liquides permet de calculer l'énergie de surface du solide (Cf VI.2.4.1). Nous utilisons les liquides de référence définis par Ström (tableau 25).

Tableau 25. Liquides de référence d'un essai de mouillabilité (Ström et al. 1987)

Nom du liquide	Tension superficielle totale (mN.m ⁻¹)	Dispersif (mN.m ⁻¹)	Polaire (mN.m ⁻¹)	Densité	Viscosité à 20°C (mPa.s)
Eau	72.8	21.8	51	0.998	1.002
Diiodo-Methane	50.8	50.8	0	3.325	2.762
Ethylene glycol	47.7	30.9	16.8	1.109	21.81

L'eau est recommandée car elle possède la valeur de la tension superficielle la plus haute. Le diiodométhane qui est considéré comme purement dispersif permet d'accéder à la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface puis d'en déduire la composante polaire. Enfin, l'éthylène glycol a été choisi car il présente une forte viscosité et une répartition relativement équilibrée de ses composantes polaires et dispersives.

Chaque liquide doit, selon ses caractéristiques, être appliqué dans un volume et à une vitesse déterminée afin de s'affranchir de l'effet de la pesanteur sur la goutte et de réussir à déposer cette goutte à volume constant. Ces paramètres sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Liquide	Vitesse de dépose (μl/min)	Volume de la goutte (μl)
Eau	< 50	< 3
Diiodo-méthane	< 20	< 1.5
Ethylène glycol	< 10	< 1.2

L'angle de contact des gouttes de diiodo-méthane et d'éthylène glycol est calculé après dépose et stabilisation de quelques secondes. Pour les tests avec l'eau, l'angle initial est calculé mais on s'intéresse également aux aspects cinétiques du contact entre l'eau et le solide. L'angle et le volume de la goutte sont donc suivis pendant 30 secondes après dépose, temps jugé nécessaire pour observer un changement sans que l'évaporation n'interfère trop fortement.

VI.2.5. Résistance des bois huilés aux moisissures

VI.2.5.1. Préparation des éprouvettes

La méthode employée pour évaluer la résistance des bois huilés aux moisissures est inspirée de la norme EN 152-2 « Méthode de laboratoire pour déterminer l'efficacité préventive d'un traitement de protection du bois ouvré contre le bleuissement fongique. »

Des éprouvettes d'aubier de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) de dimensions 40 (L) X 40 (R) mm sont découpées dans des tranches de placage sciées de 1 mm d'épaisseur. Les éprouvettes sont séchées à l'étuve à 70°C pendant 48 heures puis pesées à l'état initial avant d'être traitées par différents produits huileux.

VI.2.5.2.Traitement

Les éprouvettes sont traitées par un procédé de vide-pression consistant en un vide à 20 kPa de 15 minutes suivi d'une introduction des solutions sous vide pendant 5 minutes. Le vide est ensuite cassé puis on attend 15 minutes avant de retirer les éprouvettes de la solution.

Des séries d'éprouvettes sont traitées par des solutions aqueuses d'acide borique de concentrations 0.5%, 1.0%, 2.0% et 5.0% m/m. Après avoir été pesées afin de déterminer la rétention de bore, les éprouvettes sont reconditionnées à 26°C et 75% d'humidité relative pendant deux semaines.

Ces éprouvettes et d'autres non traitées au bore sont alors imprégnées par des solutions huileuses à 60°C selon le même procédé de vide-pression utilisé précédemment puis mises à sécher pendant trois semaines et reconditionnées à 26°C et 75% d'humidité relative. On effectue les traitements suivants:

Huiles vierges

- Huile de Soja
- Huile de Colza
- Huile de Lin

Huiles de lin dégradées

- Huile de Lin vieillie – 40 heures
- Huile de Lin vieillie – 80 heures
- Huile de Lin vieillie – 120 heures

Acides gras purs

- Acide linoléique
- Acide oléique
- Acide ricinoléique

Combinaisons Huile de Lin/Acide borique

- Acide borique 0.5% m/m / Huile de Lin vierge
- Acide borique 1.0% m/m / Huile de Lin vierge
- Acide borique 2.0% m/m / Huile de Lin vierge
- Acide borique 5.0% m/m / Huile de Lin vierge

Le choix d'effectuer ces traitements couvre différents objectifs. On souhaite tout d'abord évaluer l'impact du vieillissement d'une huile sur la croissance des moisissures afin de déterminer par exemple s'il existe un seuil au-delà duquel l'huile présente un risque accru de développement des moisissures ou si au contraire le vieillissement améliore la résistance des huiles aux moisissures. La bibliographie indique en effet que la moisissure *Aspergillus niger* utilisée dans ce test pourrait réaliser son métabolisme à partir des triglycérides d'une huile (Rakotonirainy 2000). Le vieillissement représenterait alors une protection supplémentaire car le taux de triglycérides des huiles vieilles est plus faible qu'à l'état vierge. L'utilisation d'acide linoléique et oléique purs variant uniquement par leurs degrés d'insaturation devrait également permettre de voir si l'insaturation ou les propriétés en découlant telle la siccativité ont un impact sur la croissance d'*Aspergillus niger*. Nous testons également un autre acide gras pur: l'acide ricinoléique (C18) qui est mono-insaturé et présente un groupement hydroxyle additionnel sur sa chaîne carbonée. Nous comparons aussi des huiles commerciales variant par leurs compositions en acides gras telles que l'huile de colza, l'huile de soja et l'huile de lin vierges. Ces huiles ont par ailleurs montré leur sensibilité aux moisissures lors de tests précédant (Grenier 2006, Treu et al. 2004), nous proposons des combinaisons avec des traitements à l'acide borique pour tenter d'améliorer la résistance aux moisissures.

VI.2.5.3.Exposition aux moisissures

Les éprouvettes de pin sylvestre traitées et les témoins sont exposées à la moisissure *Aspergillus niger*. Un milieu de culture est préparé par la dissolution à chaud de 40 g d'extrait de malt et de 20 g d'agar pour 1000 ml d'eau distillée. 3 à 4 mm de milieu sont ainsi coulés à chaud dans des flacons bouchés puis stérilisés à l'autoclave à 121°C pendant 20 minutes.

Les milieux gélifiés sont inoculés après refroidissement par l'introduction de pièces de 1cm² environ de milieu de culture inoculés deux semaines auparavant par la moisissure *Aspergillus niger*.

Après inoculation des milieux de culture et recouvrement total du milieu par la moisissure, les éprouvettes et leurs supports stérilisés respectivement par rayonnement gamma et autoclave sont introduits simultanément.

On introduit dans chaque bocal deux éprouvettes disposées sur des supports métalliques afin de d'éviter l'absorption massive d'eau des éprouvettes sur le milieu de culture. On met en place pour chaque traitement deux bocaux contenant deux éprouvettes de même traitement et deux autres comportant une éprouvette traitée et une non traitée.

Les flacons sont ensuite placés dans une enceinte de conditionnement obscure à 20°C et 70% d'humidité relative pendant 10 semaines. Les éprouvettes sont retirées des bocaux à l'issue du test et on observe le degré de développement de la moisissure sur les faces inférieure et supérieure selon deux barèmes distincts. Le barème issu de la norme EN 152-2 ne peut être utilisé directement car il repose sur un pourcentage de surface contaminée uniquement. Ce barème est pratique lorsque la moisissure progresse sur la surface mais il est difficilement applicable lorsque la contamination démarre en plusieurs endroits ou que l'on doit tenir compte de la traversée de la moisissure de la face inférieure à la face supérieure. Le problème de la cotation des attaques de moisissures sur le bois est encore débattu à l'heure actuelle. Chaque cas d'exposition étant différent selon l'essence, la forme de l'éprouvette ou le type de moisissures, les auteurs préfèrent généralement s'en remettre à un barème de cotation élaboré eux-mêmes pour l'occasion (Cofta et al. 2007). Nous avons déterminé notre propre barème basé sur les observations des éprouvettes en fin de test. Le barème de cotation est le suivant (tableau 26).

Tableau 26. Barème de cotation du développement d'*Aspergillus niger* sur des bois huilés. Face inférieure et supérieure

Face inférieure

Cotation	Observation
0	Aucune trace de moisissures
1	Moisissures présentes sur la surface de contact avec le milieu uniquement (<25 % de la surface)
2	Moisissures présentes sur la surface de contact avec le milieu a. + développement à partir des surfaces de contact (25 % < surface totale < 50 %) ou b. + développement de spores éparses (25 % < surface totale < 50 %) ou combinaison de a et b mais surface totale toujours comprise entre 25 et 50 %
3	Même critères que 2 mais surface infestée comprise entre 50 et 75 %
4	Même critères que 2 mais surface infestée supérieure à 75 %

Face supérieure

Cotation	Observation
0	Aucune trace de moisissures
1	a. Traversée depuis la face inférieure et développement sur une surface incluse dans la surface de contact avec le milieu. (surface infestée inférieure à 25%). ou b. Développement de spores éparses sans traversée (surface infestée inférieure à 25%) ou combinaison de a et b mais surface infestée toujours inférieure à 25%.
2	Même critères que 1 mais surface compris entre 25 et 50%.
3	Même critères que 1 mais surface compris entre 50 et 75%.
4	Même critères que 1 mais surface supérieure à 75%.

Chaque éprouvette est cotée suivant le barème sur ses deux faces et on calcule la cotation moyenne par lot.

VI.2.6. Développement de mesures indirectes de l'altération des huiles

La procédure de mesure de l'altération par dosage chimique est relativement lourde et nécessite un minimum d'équipement chimique de laboratoire. Il nous donc paru intéressant de développer des outils d'analyses de l'altération des huiles rapides et peu contraignant. La bibliographie indique que des mesures de la viscosité ou de la densité pourraient être intéressantes (Cf I.3.1.3).

VI.2.6.1. Viscosimétrie

L'hydrolyse de certaines liaisons des huiles et leur perte de siccativité peuvent être à l'origine de modification de la viscosité et donc de la prise d'huile des pièces de bois traitées. Une mesure de viscosité est relativement facile et rapide à effectuer en comparaison d'un dosage chimique et présente l'avantage de pouvoir être réalisée *in situ* pendant un traitement. L'établissement d'une correspondance entre viscosité et analyse chimique des huiles pourrait à terme déboucher sur une mesure en continue de l'altération des huiles au cours des traitements.

On mesure la viscosité entre 10 et 80 °C qui est une fourchette potentielle de température pour la phase froide du traitement. La mesure est réalisée grâce à un viscosimètre à mesure continue Rheolab MC1 PAAR. La vitesse de rotation est maintenue constante à 10.0 rpm. Une mesure de viscosité (en Pa.s) et de température est relevée toute les 60 secondes par le logiciel RheoSOLVE 2.0.

VI.2.6.2.Densitométrie

De même, la bibliographie (Graille 1998, Wolff 1968a) nous a montré que la densité d'une huile évolue en fonction de l'hydrolyse et de l'oxydation de l'huile. L'existence d'une corrélation entre densité et vieillissement pourrait à terme permettre d'évaluer le vieillissement de l'huile rapidement en se passant des méthodes chimiques. La densité de l'huile à 20 °C est mesurée par picnométrie c'est-à-dire par la comparaison des masses d'un même volume très précis d'eau distillée de densité connue et d'huile à analyser.

VI.3.Résultats

VI.3.1. Indicateurs du vieillissement

VI.3.1.1.Hydrolyse

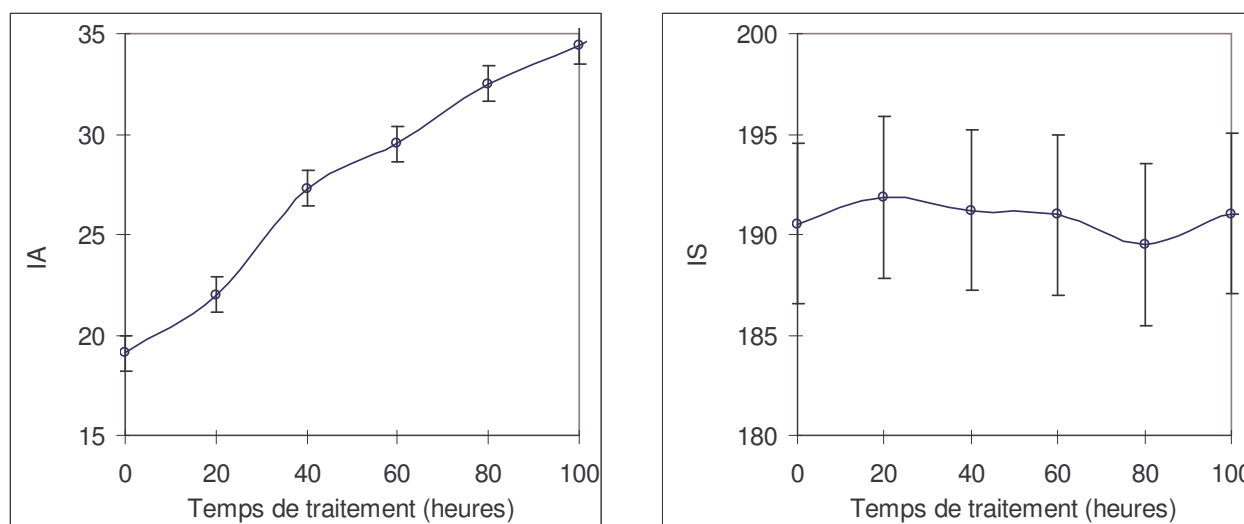


Figure 66. Evolutions des indices d'acide (IA) et de saponification (IS) de l'huile de lin au cours de son altération

La figure 66 indique une augmentation de l'indice d'acide au cours du traitement ce qui est conforme aux prévisions concernant l'hydrolyse des huiles végétales. Le courant d'eau couplé à un fort apport de chaleur a catalysé l'hydrolyse. L'augmentation quasiment linéaire de l'indice d'acide nous indique que le processus d'acidification de l'huile est loin d'être achevé même si un léger ralentissement est observable pour les temps de traitement les plus longs. L'indice de saponification reste par ailleurs à peu près constant au cours de la dégradation, nous avons la confirmation que le processus de vieillissement induit donc la production d'acides gras libres au détriment des triglycérides et diglycérides. L'indice d'ester diminue linéairement du fait de l'augmentation de l'indice d'acide.

VI.3.1.2.Oxydation

La figure 67 montre l'évolution de l'indice d'iode au cours du vieillissement de l'huile. Cet indice diminue de façon quasi-linéaire au cours du temps. La signification physique de cette baisse est une augmentation du degré de saturation de l'huile et donc une probable diminution de la siccativité de l'huile de lin. Ces résultats confirment l'oxydation de l'huile survenant lors du traitement par oléothermie (Van oost & Masson 2002) et de façon plus générale la diminution importante de l'indice d'iode des huiles végétales lors des procédés de friture (Naz et al. 2005, Naz et al. 2004)

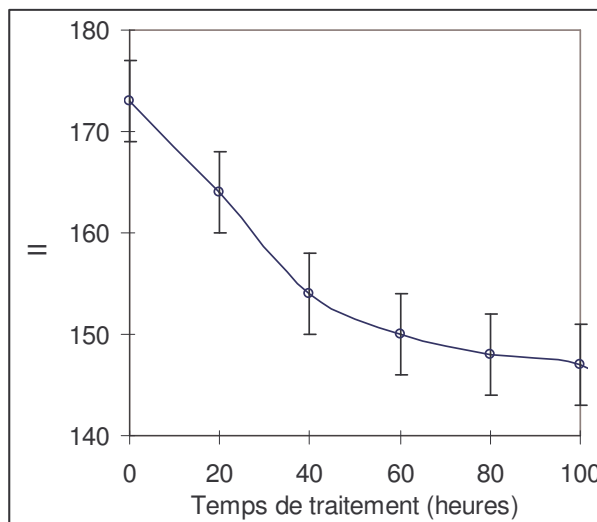


Figure 67. Evolution de l'indice d'iode (II) de l'huile de lin au cours de son altération

Le vieillissement tel que nous l'avons imposé à l'huile de lin aboutit donc globalement à l'obtention d'une huile plus hydrolysée et plus oxydée. Les triglycérides comportant des acides gras poly-insaturés comme les acides linoléique et linolénique sont probablement remplacés par des acides gras libres mono-insaturés ou saturés comme l'acide oléique ou l'acide stéarique.

VI.3.2. Pénétration de l'huile

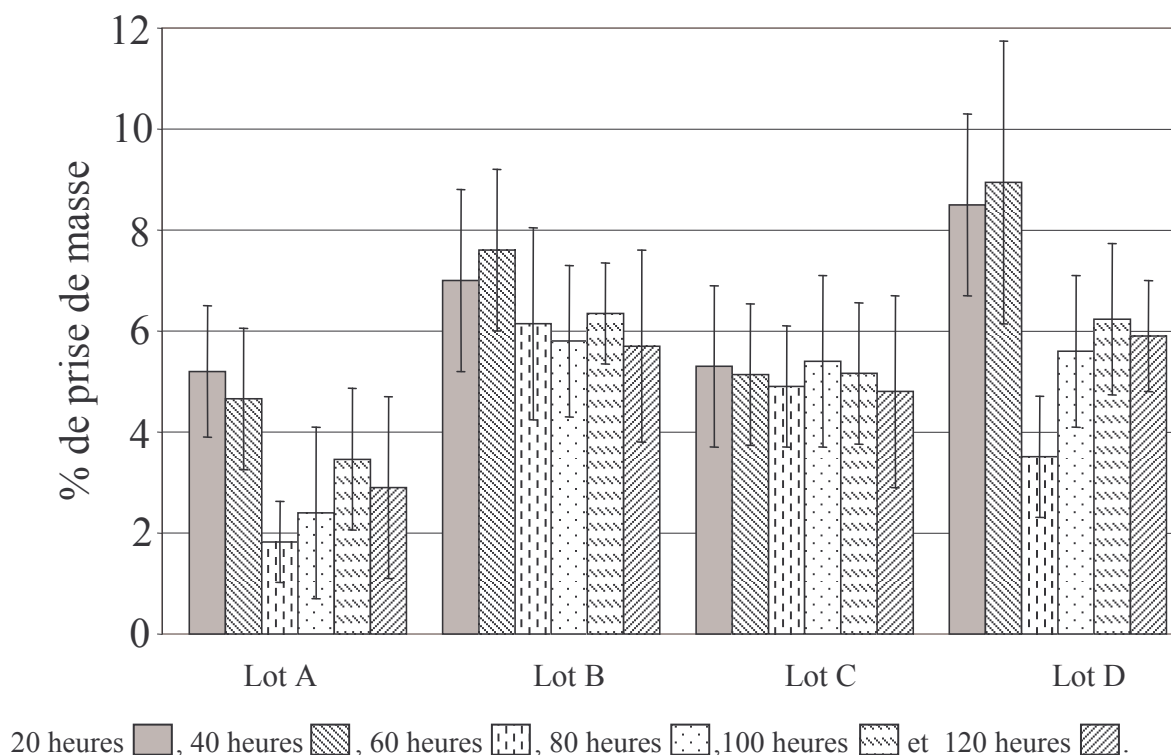


Figure 68. Impact de l'altération de l'huile de lin sur la prise de masse par lots d'éprouvettes de Douglas

Les prises de masses enregistrées suite au traitement montrent une grande variabilité aussi bien entre les différents lots et cycles qu'entre les éprouvettes ayant été traitées dans les mêmes conditions (figure 68). Le vieillissement de l'huile semble cependant diminuer la prise de masse au cours du traitement. Cet effet est particulièrement visible pour les lots A et D notamment lorsque l'on passe de 20 à 40 heures de traitements. Nous pensons pouvoir attribuer cette tendance à l'augmentation de la viscosité au cours du vieillissement. La variabilité est cependant tellement importante que nous nous abstenons de conclure définitivement.

VI.3.3. Mouillabilité

Le tableau 27 indique les énergies de surface, angles de gouttes et variations de volume de goutte au cours du temps pour chacune des surfaces huilées. Les résultats sont obtenues en moyennant 5 gouttes par solvant et par formulation.

Tableau 27. Angles de gouttes, volumes de gouttes et énergie de surface des bois traités à l'huile

Traitement	Energie de surface mN.m ⁻¹ (Fowkes)	Dispersif mN.m ⁻¹	Polaire mN.m ⁻¹	Angle de goutte initial (degrés)	Variation du volume de goutte (%)
Lin vierge	49,8	49,1	0,67	93,2 ± 3,6	9,6 ± 2,5
Lin 40 heures	44,9	44,3	0,63	95,5 ± 4,3	3,9 ± 2,6
Lin 80 heures	34,8	34,8	0,01	101,7 ± 3,9	3,1 ± 2,6
Lin 120 heures	30,6	30,6	0,03	116,4 ± 5,3	0,9 ± 0,8
Soja vierge	45,2	44,1	1,11	82,1 ± 3,7	10,9 ± 3,7
Colza vierge	47,5	46,3	1,26	82,7 ± 3,9	5,9 ± 2,7
Acide oléique	54,8	43,2	11,6	54,0 ± 1,0	25,6 ± 3,1
Acide	32,2	28,7	3,47	101,7 ± 6,8	12,3 ± 3,1

VI.3.3.1. Impact de la dégradation des huiles

On analyse l'impact du vieillissement de l'huile de lin en observant tout d'abord l'angle initial de goutte sur la surface (tableau 27). Il apparaît clairement que le procédé de vieillissement appliqué à l'huile de lin engendre une augmentation de l'angle de goutte qui passe de 93° environ pour l'huile vierge à 116° pour le dernier stade de vieillissement. Le vieillissement induit un abaissement de l'énergie de surface du bois traité du à la diminution de la composante dispersive de l'huile de lin au cours de la dégradation. Cet abaissement de la composante dispersive permet également une stabilisation de la goutte à son angle de contact le plus élevé (figure 69).

L'analyse de l'évolution du volume de goutte au cours des 30 secondes de présence sur le matériau indique que le bois traité est moins susceptible d'absorber la goutte lorsque l'huile est vieillie. Le vieillissement de l'huile semble accroître l'imperméabilité du film formé, c'est-à-dire qu'il améliore la capacité de l'huile à être "filmogène". Ce résultat peut, au premier abord, sembler surprenant car le procédé de vieillissement est censé altérer la capacité de l'huile à sécher dans la mesure où il abaisse son degré d'insaturation comme le confirme la détermination des indices d'iode des huiles dégradées (Cf VI.3.1.2). Mais l'huile subit également une dégradation quantitative par hydrolyse comme l'a montré la mesure des indices d'acide (Cf. VI.3.1.1). Les fortes viscosités et densités des huiles (Cf VI.3.5.1) couplées à des taux d'insaturation encore relativement hauts (II=140) mènent à une huile très filmogène d'une grande imperméabilité. La variation du volume de goutte pour le dernier stade de vieillissement est d'ailleurs extrêmement basse, de l'ordre de 1%.

La dégradation améliore donc les propriétés de résistance à l'eau de l'huile de lin. Rien ne permet cependant d'affirmer que la poursuite de ce vieillissement au-delà du cycle que nous avons effectué améliorerait encore les propriétés filmogène de l'huile de lin. Au contraire, si l'on considère que le

stade final de ce vieillissement et représenté par un mélange riche en acides gras libres saturés ou mono insaturés comme l'acide oléique, on s'aperçoit que l'effet d'amélioration est limité dans le temps. L'acide oléique ne présente pas une bonne résistance à l'eau du fait notamment de sa faible siccativité (tableau 27). La réalité est naturellement plus complexe, la friture engendre la production de graisses solides et de glycérol en plus des acides gras.

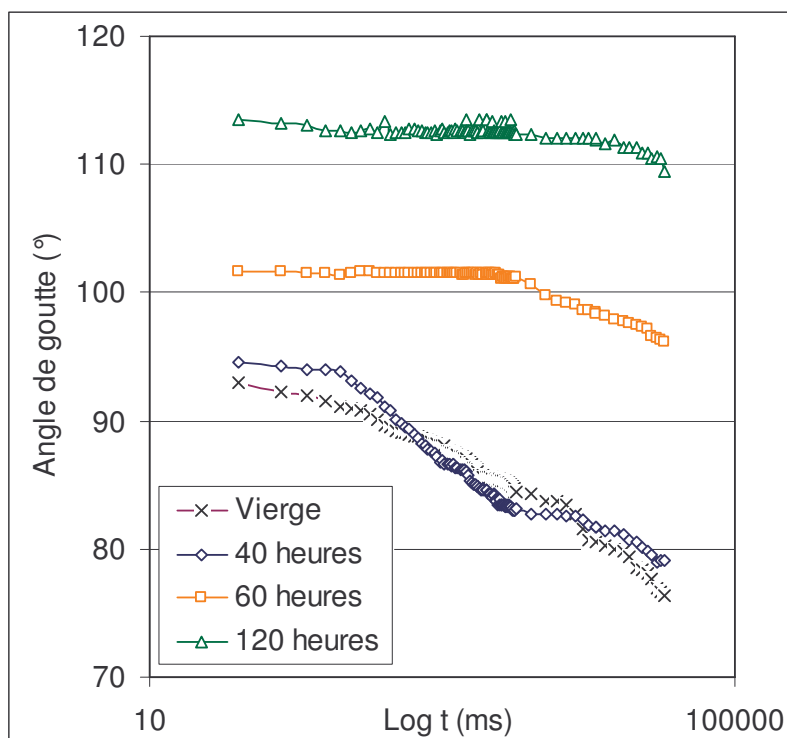


Figure 69. Impact de l'altération de l'huile de lin sur l'angle d'une goutte d'eau déposée sur une surface huilée

Ces résultats sur les huiles vieilles semblent indiquer que la composition de l'huile en triglycérides et acides gras plus ou moins saturés influe fortement sur la mouillabilité du bois traité.

VI.3.3.2. Influence de la composition d'une huile

Les éprouvettes traitées avec des acides gras purs présentent des résultats très différents selon les acides (tableau 27). En effet, l'acide linoléique très insaturé permet de conférer une faible mouillabilité. L'angle initial de goutte de 101.7° et la faible énergie de surface de 32.2 mN.m^{-1} attestent de cette faible mouillabilité à l'eau. Ces caractéristiques ont cependant tendance à s'effacer rapidement. L'évolution du volume de goutte indique une absorption relativement importante de la goutte de 12% environ au bout de trente secondes.

L'acide oléique dont la structure ne diffère de l'acide linoléique que de part son importante saturation, ne fournit au bois qu'une faible résistance à la pénétration de l'eau (figure 70). L'angle de goutte initial de 54° est le plus faible de tous les produits huileux testés. Cette haute mouillabilité s'explique d'une part par une énergie de surface élevée de $54,8 \text{ mN.m}^{-1}$ se rapprochant de celle de

l'eau, et d'autre part du fait que cette énergie comporte une composante polaire élevée ce qui n'est le cas pour aucun autre produit. L'évolution de l'angle de goutte est peu fiable dans ce cas car le volume de goutte absorbé est de 25% environ.

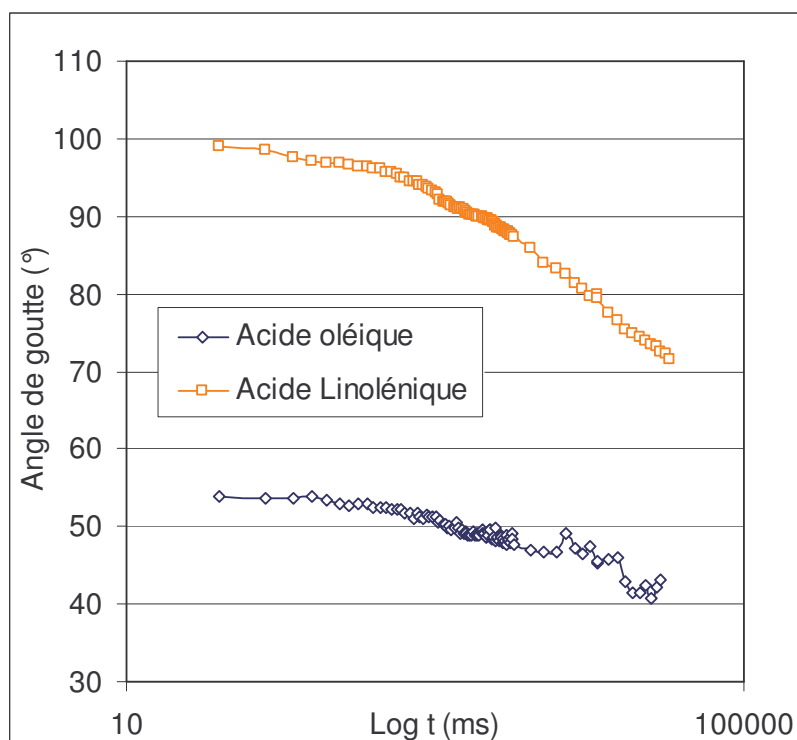


Figure 70. Evolutions des angles de gouttes d'eau au contact de bois traités avec des acides gras purs

On notera également que l'application de l'acide linoléique pur est moins efficace que le traitement par de l'huile de lin vieillie alors que son énergie de surface est plus faible. Une insaturation élevée ne saurait donc pas expliquer totalement la faible mouillabilité à l'eau d'une huile de traitement

Les tests pratiqués sur des bois traités avec des huiles vierges montrent un angle de goutte initial et au cours du temps plus important pour l'huile de lin que pour les huiles de soja et de colza (figure 71). Le tableau 28 indique les proportions en acides gras principaux des trois huiles utilisées. Il semble que la forte proportion d'acide linoléique contenue dans l'huile de lin soit à l'origine de sa faible mouillabilité. En ce qui concerne les huiles de soja et de colza, l'évolution de leurs angles de goutte est quasiment identique alors que leurs proportions en acides saturés et insaturés sont très différentes. En nous intéressant de plus près à la composition des huiles de soja et de colza on remarque que le total des proportions d'acide oléique et linoléique est quasiment identique et de l'ordre de 78% (tableau 28).

Dans la mesure où le degré d'insaturation d'une huile intervient dans la perméabilité du film, il semble que la différence entre mono-insaturation et di-insaturation ait peu d'influence.

Tableau 28. Répartition quantitative des acides gras principaux des huiles de lin, soja et colza (Wolff 1968c)

Acide gras	Huile de lin	Huile de soja	Huile de colza
Ac.linoléique (18 :3)	47.4	6.3	7.9
Ac.linoléique (18 :2)	24.1	54.5	24.7
Polyinsaturés	71.5	60.8	32.6
Ac. Oléique (18 :1)	19.0	24.0	57.9
Ac. Stéarique (18:0)	2.5	3.2	2.1
Ac. Palmitique (16 :0)	6.0	10.9	5.1
Mono-insaturés et saturés	27.5	38.1	65.1
Total	99.0%	98.9%	97.8%

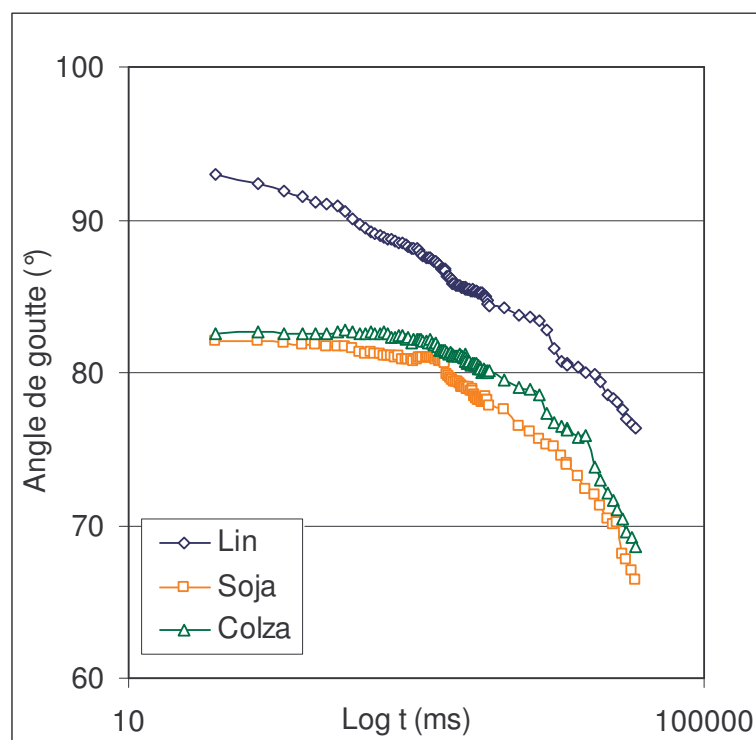


Figure 71. Evolutions des angles de goutte d'eau au contact de bois traités à l'huile

VI.3.4. Résistance aux moisissures

La figure 72 indique les résultats de développement d'*Aspergillus niger* sur les faces inférieure et supérieure des éprouvettes huilées. Dans la mesure où nos cotations sont homogènes par lot d'éprouvettes, on réalise des moyennes de cotation sur 6 échantillons qui permettent d'avoir un meilleur aperçu des résultats.

La moisissure se développe de façon importante sur les éprouvettes non traitées. Il ne s'agit pas réellement d'un recouvrement total de l'éprouvette due à la progression d'un front mais plutôt d'un développement homogène plus ou moins dense débutant sur l'ensemble de l'éprouvette en même temps. Ce phénomène est valable pour les deux faces, la phase inférieure comportant également une zone de développement très dense correspondant aux points de contact de l'éprouvette avec le milieu, c'est-à-dire un point central et un angle.

Le phénomène le plus visible est l'influence du degré d'insaturation. Plus le degré d'insaturation est élevé et moins la moisissure se développe. Cette observation peut être faite sur les acides gras purs sur les deux faces des éprouvettes. *Aspergillus niger* se développe en priorité sur l'acide ricinoléique saturé, son développement est plus léger sur l'acide oléique mono-insaturé avec une moyenne de cotation de 2.0 pour la face inférieure et 1.85 pour la face supérieure (figure 72 et 74). Ces résultats sont meilleurs que ceux de l'acide ricinoléique dont les faces sont cotées à respectivement 2.85 et 2.0 mais ils demeurent insuffisants. En effet, en considérant que la cotation 3 en face inférieure et 2 en supérieure constituent un réel début de développement quantitatif de la moisissure indépendant de l'influence des zones de contact, des cotes moyennes supérieures à respectivement 2.5 et 1.5 signifie que la moitié du lot est en cours d'infestation massive. L'acide linolénique poly-insaturé ralentit fortement le développement de la moisissure, en dehors de la zone de contact de la face inférieure, on observe une absence quasi totale de développement. L'acide linolénique empêche notamment la traversée de l'éprouvette par la moisissure depuis le point de contact inférieure. Cette efficacité confirme l'influence de l'insaturation sur l'efficacité contre *Aspergillus*, le film formé est imperméable à la moisissure.

L'influence de la saturation se retrouve également dans les huiles vierges. On voit alors que la moisissure se développe mieux sur l'huile de soja que sur l'huile de lin et encore mieux sur l'huile de colza. Le développement diminue avec l'augmentation de l'insaturation. Dans le cas des huiles végétales complètes, la composition en acide gras ou encore la densité et la viscosité doivent également jouer un rôle important.

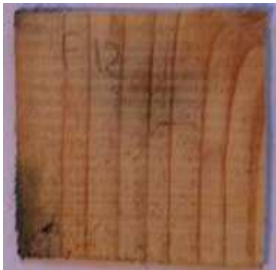
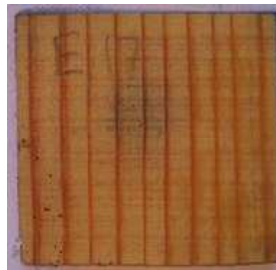
Face inférieure	Face supérieure
	
Acide ricinoléique	
	
Acide oléique	
	
Acide linolénique	

Figure 72. Développement de la moisissure *Aspergillus niger* sur des essences traitées avec des acides gras purs

Nous avons vu dans la revue bibliographique qu'*Aspergillus* réaliserait en partie son métabolisme par l'hydrolyse des triglycérides en acides gras (Rakotonirainy 2000). Le fait de traiter le bois avec des acides gras purs sans triglycérides prive donc la moisissure de son substrat. Une forte proportion d'acide gras par rapport aux triglycérides pourrait donc être un facteur d'amélioration de la résistance à la moisissure.

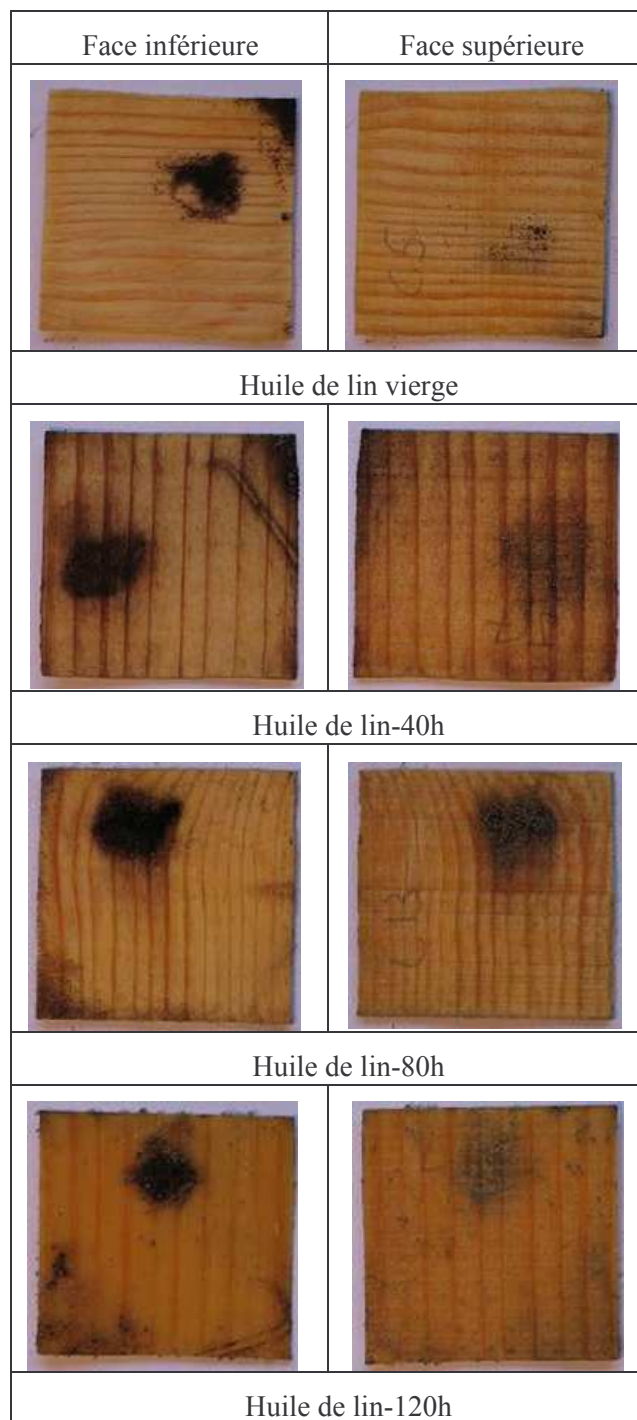


Figure 73. Développement de la moisissure *Aspergillus niger* sur des essences traitées avec de l'huile de lin altérée

La dégradation de l'huile comme nous l'avons imposé engendre donc deux effets antagonistes que sont l'augmentation de la sensibilité à *Aspergillus* par diminution du degré d'insaturation de l'huile et la formation d'acides gras moins sensibles que les triglycérides aux moisissures.

Ce phénomène pourrait être à l'origine de la légère amélioration de résistance observée lorsque l'on passe d'une huile dégradée 40 heures plus sensibles que l'huile vierge à une huile dégradée 80 heures plus efficace que l'huile à 40h. La saturation serait tout de même le phénomène prépondérant, l'huile

dégradée 120 heures montre une résistance très faible à *Aspergillus* avec une cotation moyenne de 3.0 en face inférieure et 3.8 en face supérieure. La présence de glycérol issu de l'hydrolyse des triglycérides pourrait également être un facteur aidant au développement d'*Aspergillus niger* dont le métabolisme met en jeu l'estérification des diols (Hsiao et al. 1996).

L'ajout de bore avant traitement par de l'huile de lin ne semble pas apporter d'amélioration notable mis à part une très légère amélioration en face supérieure. Cette amélioration traduit la capacité du bore à réduire la traversée de la face inférieure vers la face supérieure. L'amélioration est cependant très peu quantitative et le phénomène de traversée n'est applicable qu'à nos éprouvettes, la plupart des éprouvettes exposées en cas réels sont bien plus épaisses et donc non concernée par le phénomène de traversée.

Bien qu'il y ait une corrélation indéniable entre le niveau d'insaturation et la présence d'acides gras libres d'une part, le développement d'*Aspergillus niger* d'autre part, l'objectif d'inhibition totale d'*Aspergillus* doit passer par une connaissance accrue de ses intermédiaires métaboliques. Nous en resterons pour l'instant à la constatation du développement de la moisissure selon les produits. Ce travail ouvre néanmoins des perspectives de développement pour les formulations impliquées dans l'oléothermie. L'ajout d'acides gras tels que l'acide linoléique en formulation dans l'huile de lin au cours de son vieillissement pourrait permettre de pallier la sensibilité initiale à *Aspergillus niger* et accrue par le vieillissement de l'huile.

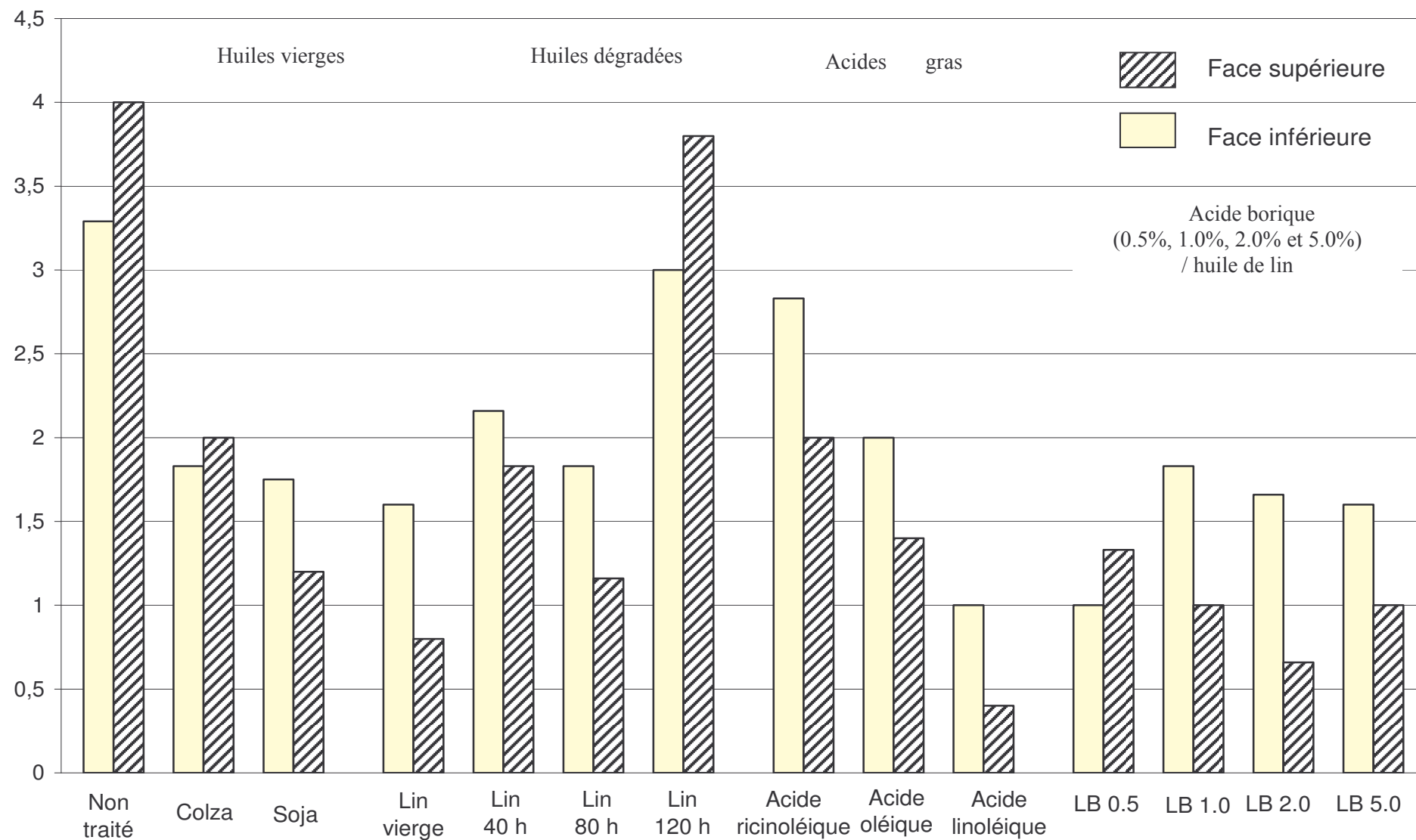


Figure 74. Cotations moyennes de développement de la moisissure *Aspergillus niger* sur les faces inférieure et supérieure de bois traités avec différents produits huileux.

VI.3.5. Mesures indirectes de l'altération des huiles

VI.3.5.1. Viscosimétrie

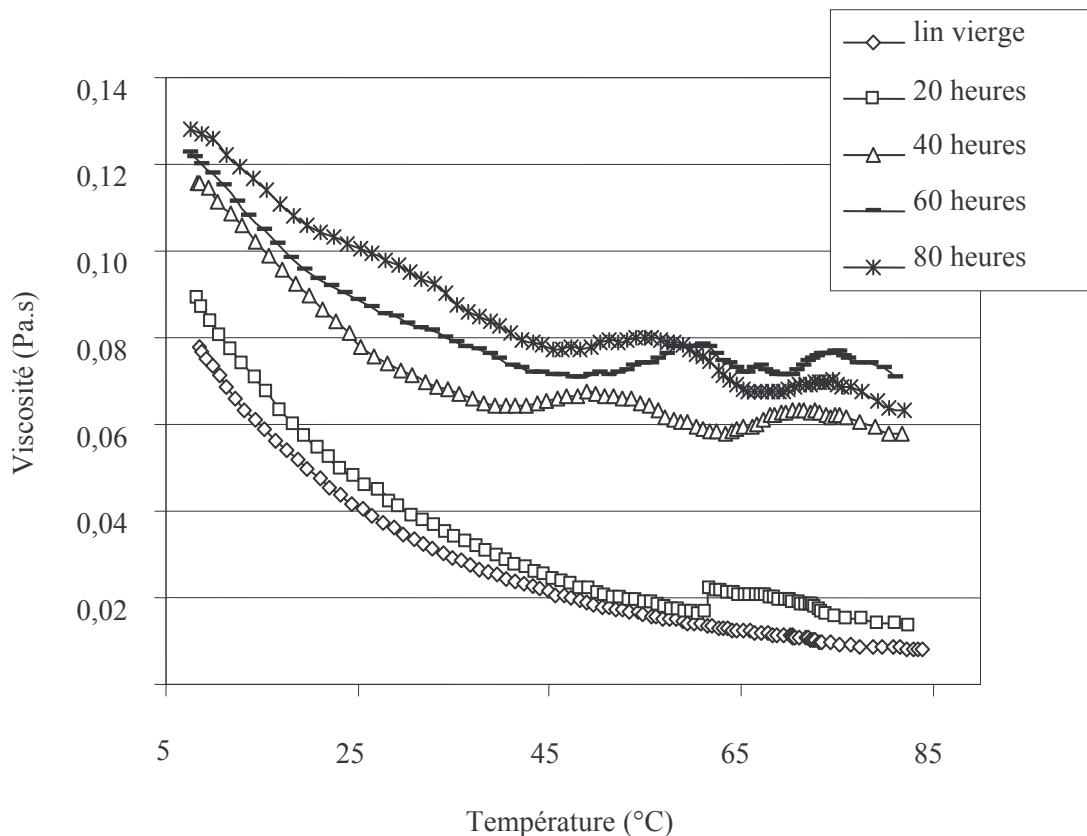


Figure 75. Evolution de la viscosité entre 10 et 85 °C de l'huile de lin au cours de son altération

La figure 75 indique des différences remarquables de viscosité en fonction de la durée de traitement. En effet, plus la durée de traitement augmente et plus la viscosité de l'huile est élevée. Si ce phénomène est parfois confus entre 50 et 80 °C pour des états de vieillissement proches, il est cependant assez évident pour des températures comprises entre 10 et 50 °C.

Des données issues de la bibliographie indiquent que la polymérisation de l'huile serait favorisée pour des taux d'acides gras libres élevés (Dusdiana & Saka 2004, Haas et al. 2004). La viscosité pourrait donc être un bon prédicteur du niveau d'acide d'une huile.

Le tableau 28 indique le niveau de corrélation entre l'indice d'acide ou l'indice d'iode et la viscosité à différentes températures. L'étude se fait par simple comparaison des coefficients de corrélation quadratique. L'analyse de la variance ayant confirmé l'influence des facteurs sur la réponse.

Tableau 29. Coefficient de corrélation entre l'indice d'acide ou l'indice d'iode et la viscosité entre 20 et 70°C

Facteurs corrélés	R²	Facteurs corrélés	R²
IA-Viscosité à 20°C	0.874	II-Viscosité à 20°C	0.844
IA-Viscosité à 30°C	0.757	II-Viscosité à 30°C	0.769
IA-Viscosité à 40°C	0.862	II-Viscosité à 40°C	0.855
IA-Viscosité à 50°C	0.906	II-Viscosité à 50°C	0.864
IA-Viscosité à 60°C	0.874	II-Viscosité à 60°C	0.809
IA-Viscosité à 70°C	0.827	II-Viscosité à 70°C	0.766

Les coefficients de corrélation compris entre 0.757 et 0.906 indiquent globalement un bon niveau de corrélation entre l'indice d'acide ou l'indice d'iode et la viscosité de l'huile entre 20 et 70°C (Tableau 29). On notera que la viscosité semble légèrement mieux prédire l'acidité que l'oxydation dont les coefficients de corrélation sont un peu plus faibles. Nous retiendrons également la fourchette de température comprise entre 40 et 50°C pour la mesure de la viscosité. La corrélation semblant être la meilleure pour ces températures si l'on veut prédire parallèlement l'acidité et l'oxydation d'une huile. La figure 76 montre les corrélations entre l'indice d'acide ou l'indice d'iode et la viscosité à 50°C.

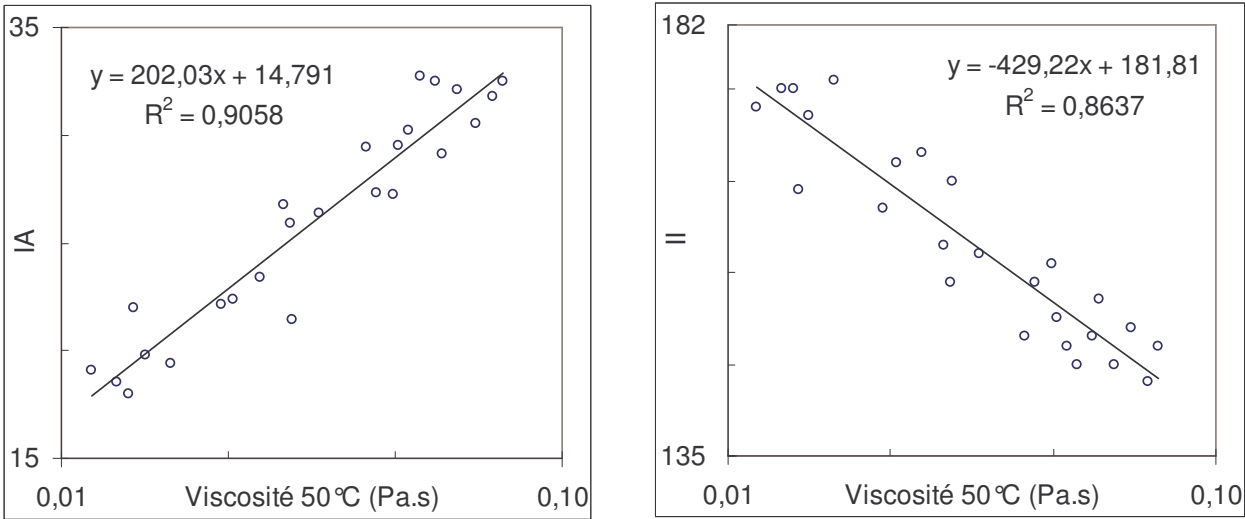


Figure 76. Corrélations entre indice d'acide (IA) et viscosité à 50 °C, indice d'iode (II) et viscosité à 50°C

Une mesure de viscosité permet donc de prédire de façon satisfaisante les niveaux d'hydrolyse et d'oxydation d'une huile. Ces deux grandeurs étant fortement impliquées dans le niveau de résistance aux moisissures (Cf VI.3.4) et la mouillabilité des surfaces huilées (Cf VI.3.3), nous disposons d'un outil de prédiction rapide du potentiel de préservation d'une huile de traitement.

VI.3.5.2.Densitométrie

La figure 77 indique une augmentation de la densité de l'huile végétale au cours de la dégradation. Cette densité serait pour une large part liée à l'augmentation du degré de saturation (Wolff 1968c).

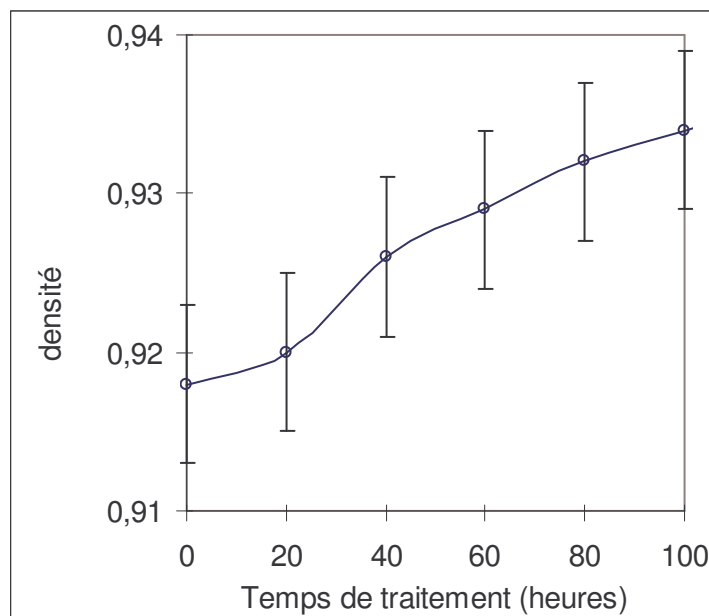


Figure 77. Evolution de la densité à 20°C de l'huile de lin au cours de la dégradation

De même que pour la viscosité, on analyse les coefficients de corrélation des droites IA-Densité et II-Densité (figure 78).

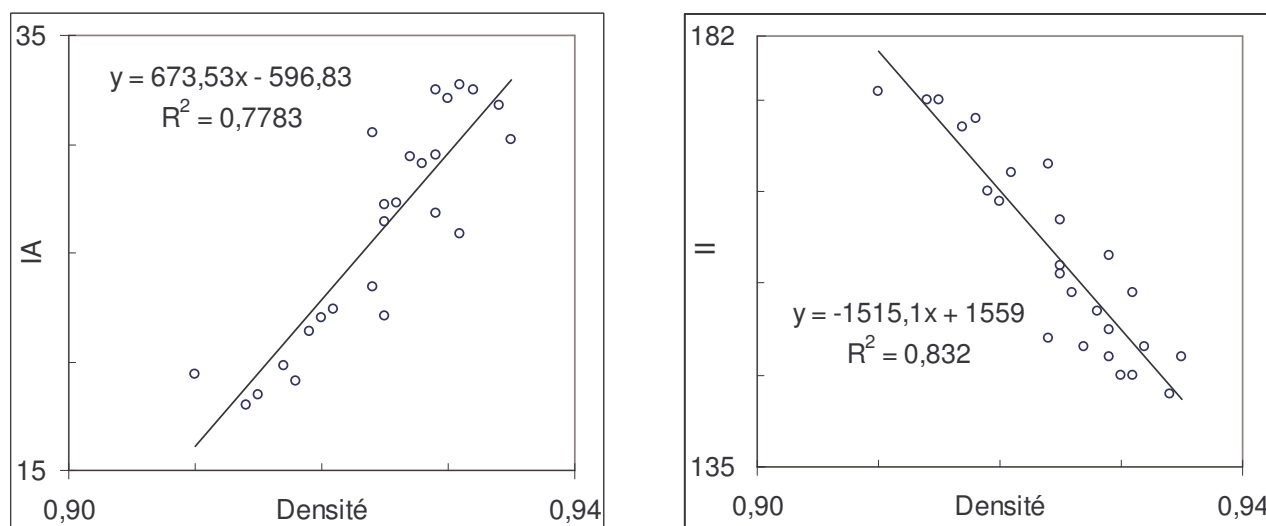


Figure 78. Corrélations entre indice d'acide (IA) et densité, indice d'iode (II) et densité

Le coefficient de corrélation plus élevé pour l'indice d'iode que pour l'indice d'acide semble confirmer le fait que l'oxydation influe plus fortement que l'acidité sur la densité lors de l'altération.

La densité est un meilleur prédicteur du niveau d'oxydation que du niveau d'hydrolyse. On remarquera également que la densité est un moins prédicteur du niveau d'altération que la viscosité notamment à 50°C et ce aussi bien pour l'acidité que pour l'oxydation.

VI.4.Conclusions

Le processus de dégradation de l'huile végétale, composé de deux phénomènes majeurs que sont l'oxydation et l'hydrolyse conduit à de profondes modifications de propriétés du bois traité. Ainsi le processus de vieillissement de l'huile de lin semble améliorer sa capacité à repousser l'eau liquide. Des mesures de mouillabilité réalisées sur différents traitements huileux ont montré que les angles de goutte et l'imperméabilité des finitions huileuses augmentent au cours du vieillissement que nous avons imposé. Ce vieillissement qui a pour effet principal d'abaisser le degré d'insaturation des huiles et d'hydrolyser les triglycérides en acides gras libres permet à l'huile altérée de former un film relativement imperméable. On peut cependant supposer qu'il ne s'agit que d'un phénomène transitoire du vieillissement, l'évaluation de formulations d'acides gras purs plus saturés censées représenter un stade ultime de l'altération a montré de moins bons résultats. Il apparaît que le haut degré d'insaturation d'un acide gras et d'une huile en général est un facteur déterminant une haute résistance à l'eau liquide. Cette propriété d'hydrophobie de la couche huileuse est primordiale car elle constitue le cœur de l'efficacité des traitements à l'huile vis-à-vis des Basidiomycètes (Cf I.3.2.4).

La composition initiale d'une huile végétale ou sa variation de composition imposée par la friture sont également des facteurs déterminant sa sensibilité à *Aspergillus niger*. Si les huiles à l'état vierge semblent relativement bien résister, l'altération imposée par la friture procure un terrain propice au développement d'*A.niger* lors d'un mécanisme concurrentiel entre l'abaissement du degré d'insaturation qui pénalise la résistance et la formation d'acides gras libres qui favorise la résistance au développement de la moisissure. Des traitements par des acides gras purs ont confirmé le rôle d'un haut degré d'insaturation qui favorise l'inhibition de croissance. L'ajout de bore, même à des taux élevés, n'a en revanche apporté aucune amélioration notable de la résistance à *A. niger*.

Il apparaît ainsi que certains acides gras ajoutés à l'huile de traitement pourraient en améliorer l'imperméabilité et la résistance aux moisissures. L'impact de la viscosité et de la densité des huiles végétales restent peu claires, ces indicateurs évoluent néanmoins de façon quasi linéaire au cours de l'altération ce qui pourrait à terme en faire des indicateurs fiables et rapides du vieillissement de l'huile végétale dans les conditions d'un traitement oléothermique.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail était d'évaluer le potentiel des combinaisons borates/huiles végétales en tant que produit de préservation du bois à faible impact environnemental. L'impact réduit du bore et des huiles végétales tant sur la santé que sur l'environnement en général est reconnu de façon unanime. Notre travail consistait donc principalement à déterminer l'efficacité de ces combinaisons vis-à-vis des organismes de dégradation du bois: termites, champignons basidiomycètes ou encore moisissures. L'effet attendu de ces combinaisons était une amélioration de rétention du bore en cas de lessivage comparée aux traitements classiques au bore ainsi qu'une amélioration de la durabilité fournie par les traitements à l'huile dont l'action est pour l'instant inadaptée vis-à-vis des termites (Dumonceaud 2001) et des moisissures (Treu et al. 2004).

L'ajout d'huiles végétales a diminué le lessivage du bore. Les taux de rétention compris entre 30 à 40% du bore initial obtenus par successions de traitements classiques à l'acide borique puis à l'huile sont comparables aux taux observés pour d'autres finitions du bois (Lyon et al. 2007c). Les huiles végétales présentent néanmoins l'avantage d'obtenir ces taux de rétention sans avoir recours à des produits toxiques. La forte aptitude des huiles au séchage est apparue comme un facteur d'amélioration de la rétention du bore. L'huile de lin s'est ainsi montrée plus efficace que les huiles de soja et de colza pour retenir le bore.

Un sel d'ammonium borate oléate synthétisé à partir de l'acide borique et de l'acide oléique a montré des taux de rétention légèrement supérieurs d'environ 50% du bore initial (Lyon et al. 2007a).

Les combinaisons par émulsions ont montré des propriétés exceptionnelles de rétention du bore allant parfois jusqu'à 90% du bore introduit. Ces produits souffrent cependant d'un manque d'imprégnabilité et d'un fort lessivage en surface, leur haute viscosité ne leur permet pas de pénétrer profondément dans le bois et d'exprimer pleinement leur potentiel de rétention.

Nous avons également envisagé la réduction du lessivage du bore par la fixation chimique d'un corps gras sur le bois entraînant une stabilisation dimensionnelle à long terme. Les traitements à l'huile sont à priori incapable de limiter la reprise d'humidité car les huiles ne forment pas de liaisons chimiques avec le bois (Schneider 1980). Quelles que soient les conditions de réactions imposées, la fixation des corps sur le bois est apparue comme quantitativement très restreinte. Le passage par un anhydride mixte composé d'un anhydride d'acide et d'acides gras a confirmé les réactions d'acétylation du bois déjà largement connues mais la fixation des acides gras sur le bois est quasi-inexistante (Lyon et al. 2007d).

Les combinaisons bore/huiles végétales se sont montrées efficaces. La rétention du bore a permis d'atteindre une bonne efficacité vis-à-vis des basidiomycètes aussi bien les pourritures brunes que les pourritures blanches. L'ajout de bore est parfois inutile car l'abaissement du taux d'humidité du bois et la barrière mécanique formée par l'huile sont suffisants. Dans d'autres cas, les seuils d'efficacité enregistrés, proches des seuils classiques des borates, prouvent que le bore peut pallier les défauts de perméabilité des couches huileuses et permet de s'affranchir du comportement parfois ambigu des traitements à l'huile vis-à-vis des basidiomycètes.

L'ajout de bore s'est en revanche montré indispensable et particulièrement efficace vis-à-vis des termites. Les termites traversent la couche huileuse rencontrent du bore en profondeur, le bois est alors protégé ce qui n'était pas le cas pour des traitements à l'huile simples. Les seuils d'efficacité du bore sont comparables aux valeurs données par la bibliographie ce qui confirme le rôle prépondérant du phénomène de rétention du bore (Lyon et al. 2007c).

Le sel d'ammonium borate oléate a également montré une bonne efficacité contre le termite *Coptotermes formosanus*. Son dépôt sous forme de revêtement intérieur permet une rétention efficace qui se répercute sur l'efficacité. Le bore reste accessible bien qu'étant combiné avec des acides gras (Lyon et al. 2007a). Sa faible écotoxicité vis-à-vis des daphnies a confirmé le potentiel très prometteur de ce nouveau produit de préservation.

Les combinaisons bore/huiles végétales se sont en revanche montrées inefficaces contre la moisissure *Aspergillus niger*. En l'absence de solution directe contre cet organisme, nous avons cherché à mieux connaître les raisons de la sensibilité des huiles aux moisissures et à apporter d'autres réponses que des combinaisons avec du bore.

Les résultats ont montré que l'augmentation du degré d'insaturation d'un corps gras constitue un rempart efficace contre le développement de *A.niger*. Cette efficacité serait donc principalement due à la siccativité des huiles végétales. L'altération de l'huile lors du procédé de friture se traduit par l'hydrolyse et l'oxydation des triglycérides de l'huile, phénomènes antagonistes concernant la résistance aux moisissures. L'augmentation de l'acidité par hydrolyse favorise la polymérisation et donc la capacité de l'huile à former un film alors que la baisse de l'insaturation diminue l'aptitude au séchage. Le vieillissement des huiles aboutit globalement à une huile plus hydrophobe présentant une très faible mouillabilité à l'eau. Les huiles vieilles sont également plus sensibles aux moisissures et doivent être remplacée dans la cuve. La viscosité et la densité des huiles végétales évoluant de façon linéaire apparaissent comme des indicateurs fiables et rapides de l'altération et donc de la sensibilité à *A. niger*.

Un haut degré d'insaturation des huiles végétales est apparu au fil de l'étude comme un facteur primordial conditionnant l'efficacité des traitements. A l'origine d'une bonne résistance contre

A.niger, un haut degré d'insaturation permet une meilleure rétention du bore en cas de traitement combiné par une meilleure imperméabilité du film huileux.

De nombreuses questions restent cependant encore en suspend:

La succession de traitements classiques a prouvé son efficacité vis-à-vis des termites selon les normes japonaises. L'évaluation selon les normes européennes s'est en revanche montrée moins encourageante mais il pourrait s'agir d'une simple différence d'objectifs entre les deux normes. De même, la bonne efficacité de ce traitement sur les basidiomycètes n'a été testée que pour les normes et les essences japonaises. Les tests selon les normes européennes sont encore en cours à l'heure actuelle.

L'ajout de bore aux traitements à l'huile s'est montré parfaitement inefficace pour réduire la flammabilité des bois huilés. Le comportement des bois huilés au feu peut encore à l'heure actuelle être qualifié de critique. L'absence de solution concrète dans ce domaine pourrait d'ici peu nuire fortement au développement des traitements à l'huile dans une gamme d'application large. L'ajout d'agents ignifugeants puissants et reconnus comme les composés phosphorés doit être tenté pour permettre d'améliorer la résistance au feu.

Le sel d'ammonium borate oléate synthétisé apparaît comme une solution innovante et rapide d'exécution contrairement aux traitements classiques. Sa faible écotoxicité a par ailleurs été prouvée (Lyon et al. 2007b). Ce produit, efficace contre les termites n'a cependant pas encore été testé sur les champignons basidiomycètes. Ces expériences en cours encore à l'heure où nous écrivons.

Aucune solution n'a pour l'instant été trouvée pour limiter le risque de développement des moisissures. Des combinaisons d'huiles et d'acides gras de haute saturation pourraient être un facteur limitant ce développement mais il semble que nous soyons encore loin d'une solution efficace et transposable à l'industrie.

En conclusion, les résultats de ces recherches sont relativement encourageants. Malgré les problèmes encore préoccupants posés par le comportement au feu ou le développement des moisissures, il semble que les combinaisons borates/huiles végétales aient un potentiel suffisant pour remplacer les traitements traditionnels de classe 4 à forts impact environnemental.

La limitation du lessivage du bore par les huiles végétales permet au bois de résister aux termites comme aux champignons basidiomycètes. La succession de traitements classiques s'est notamment montrée très intéressante non seulement en termes d'efficacité biologique mais également de transferts à l'industrie. Les procédés de traitement existent déjà séparément à l'échelle industrielle et ne nécessitent que des équipements classiques de la préservation. La faible toxicité de ces combinaisons

permet également d'éviter des agencements de sites particuliers et des procédures d'utilisation réglementées lourdes et coûteuses. Le retraitement des bois en fin de vie n'apparaît pas non plus comme très problématique. Les bois traités par combinaisons bore/huile peuvent être brûlés comme simple source d'énergie ou transformés en copeaux pour servir à toute sorte d'application: amendement des sols, litière pour le bétail...

TABLE DES FIGURES

- Figure 1. Extrait de la norme EN 335-1. « Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Définition des classes d'emploi »
- Figure 2. Extrait de la norme EN 350-2. Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Durabilité naturelle du bois massif - Partie 2 : guide de la durabilité naturelle du bois et de l'imprégnabilité d'essences de bois choisies pour leur importance en Europe.
- Figure 3. Méthodologie du choix de la préservation du bois
- Figure 4. Chronologie d'utilisation des produits et procédés de traitement du bois (Barnes & Murphy 1995)
- Figure 5. Perturbation du métabolisme fongique par réaction des borates avec le coenzyme NAD^+ (Lloyd 1993)
- Figure 6. Molécules de glycol borate (a) et glycol biborate (b) (Romero et al. 1995).
- Figure 7. Hydrolyse du trimethylborate
- Figure 8. Tetrabutylammonium bis(salicylato)borate, $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{sal})_2]$ (Humpfrey et al. 2002). (a) Cage stérique du triéthanolamine (Yalinkiliç 2000). (b) Tebbacop[®] (Humpfrey et al. 2002). (c)
- Figure 9. Constante de réaction d'hydrolyse d'esters borate (dioxane à 60%)
- Figure 10. Fixation de l'acide Phényl boronique (PBA) sur le bois par estérification
- Figure 11. DDAC et DBF (Hwang et al. 2006)
- Figure 12. Formule chimique générale d'un triglycéride
- Figure 13. Début de traitement à chaud : évaporation
- Figure 14. Milieu de traitement à chaud. Evaporation et imbibition spontanée
- Figure 15. Schéma du dispositif expérimental d'évaluation de la résistance au feu selon ASTM D 1360-58
- Figure 16. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *F.crenata* (A) et de *C.japonica* (B) traitées par des combinaisons acide borique/huiles et exposées pendant 12 semaines au champignon de pourriture blanche *Trametes versicolor*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).

- Figure 17. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *F. crenata* (C) et *C. japonica* (D) traitées par des combinaisons acide borique/huiles et exposées pendant 12 semaines au champignon de pourriture brune *Fomitopsis palustris*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).
- Figure 18. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *C.japonica* (A, B, C, D) et *F.crenata* (E, F, G, H) traitées par des solutions d'acide borique seules (A,E) ou précédant un traitement à l'huile de lin (B, F), de soja (C, G) ou de colza (D, H) exposées pendant trois semaines aux termites *Coptotermes formosanus*. Japanese Industrial Standard K 1571 (JIS 2004).
- Figure 19. Pertes de masse enregistrées sur des éprouvettes d'aubier de *C. japonica* traitées à l'acide borique exposées à un test de résistance au feu selon la norme américaine ASTM D 1360-58.
- Figure 20. Pertes de masse rapportées à la rétention d'huile d'éprouvettes d'aubier de *C.japonica* traitées par des combinaisons acide borique/huile végétale non lessivées exposées à un test de résistance au feu selon la norme américaine ASTM D 1360-58.
- Figure 21. Profondeurs de pénétration maximales enregistrées sur des éprouvettes d'aubier de *C. japonica* traitées à l'acide borique et/ou à l'huile non lessivées exposées à un test de résistance au feu selon la norme américaine ASTM D 1360-58.
- Figure 22. Evolution de la propagation de flamme lors d'un test de résistance au feu sur du bois huilé. (a) t = 15 s, (b) t = 30 s, (c) t = 45 s, (d) t = 1 min 15 s.
- Figure 23. Cotation moyenne d'attaque d'éprouvettes de pin sylvestre traitées par des combinaisons acide borique-huile de lin suite à une exposition au termite *Reticulitermes santonenensis*.
- Figure 24. Effet global et effets principaux de la proportion d'eau, du % de bore et du pourcentage massique d'émulsifiant sur la rétention du bore après lessivage d'éprouvettes traitées par des émulsions huile de lin/eau-DOT
- Figure 25. Emulsions E2D7S5 et E5D2S2 juste après production (a) et 48 heures après production (b): Démixion rapide et totale
- Figure 26. Emulsions E10D7S10 et E15D2S8 juste après production (c) et 48 heures après production (d): Démixion lente et partielle.
- Figure 27. Emulsions E20D12S8 et E20D10S5 juste après production (e) et 48 heures après production (f): Quasi –stabilité.
- Figure 28. "Profil arrondi" des cinétiques de lessivage du bore de bois traités par des émulsions huile de lin /eau-DOT. Emulsions stables ou partiellement démixées

- Figure 29. "Profil carré" des cinétiques de lessivage du bore de bois traités par des émulsions huile de lin /eau-DOT. Emulsions totalement démixées
- Figure 30. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* (A, B) et *F. crenata* (C, D) traitées par des émulsions huile de lin/eau + DOT exposées pendant trois semaines aux termites *Coptotermes formosanus*. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)
- Figure 31. Plan de débit des éprouvettes pour l'évaluation de la pénétration d'une émulsion par oléothermie
- Figure 32. Comparaison des fronts de pénétration du bore et de l'huile d'une émulsion introduite par oléothermie
- Figure 33. Réaction théorique entre l'acide borique et l'ammoniaque
- Figure 34. Réaction théorique entre l'ammonium borate et l'acide oléique
- Figure 35. Comparaison des spectres FTIR d'un ammonium borate commercial et du produit de la réaction entre l'acide borique et l'ammoniaque
- Figure 36. Comparaison des spectres FTIR d'un ammonium oléate commercial et du produit de la réaction entre l'ammonium borate et l'acide oléique
- Figure 37. Rétention du bore au cours du lessivage d'éprouvettes d'aubier de *C.japonica* (A) et *F.crenata* (B) traitées par des solutions de ABO de différents ratios molaires
- Figure 38. Pertes de masse d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* et *F. crenata* traitées par des solutions de ABO dans l'éthanol de concentrations croissantes (C1 à C7) et exposées pendant trois semaines au termite *Coptotermes formosanus*. Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)
- Figure 39. Taux de mortalité de termites *Coptotermes formosanus* exposés à des d'éprouvettes d'aubier de *C. japonica* et *F. crenata* traités par des solutions de ABO de concentration croissante (C1 à C7). Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)
- Figure 40. Evolution des taux de mortalité de termites *Coptotermes formosanus* exposés trois semaines à des éprouvettes d'aubier de *C.japonica* traitées à l'acide borique à 0.35%, à l'acide oléique ou par des solutions de ABO dans l'éthanol de concentrations croissantes (C1 à C7). Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)
- Figure 41. Spectres FTIR comparés de bois non traités — , traités au ABO — et traités au ABO puis extrait à l'éthanol —
- Figure 42. Spectres FTIR comparés de bois non traités — , traités au ABO — et traités au ABO puis extrait à l'éthanol —. (Détail 1. figure 41)

- Figure 43. Spectres FTIR comparés de bois non traités — , traités au ABO — et traités au ABO puis extrait à l'éthanol —. (Détail 2. figure 41)
- Figure 44. Coupe transversale de bois d'été de *C.japonica* traité au ABO (MEB $\times 2000$)
- Figure 45. Coupe tangentielle de *F. crenata* non traité (MEB $\times 2000$)
- Figure 46. Coupe tangentielle de *F. crenata* traité au ABO (MEB $\times 2000$)
- Figure 47. Coupe radiale de *F. crenata* traité au ABO (MEB $\times 5000$)
- Figure 48. Réaction théorique entre l'anhydride maléique et un acide gras
- Figure 49. Réaction théorique entre l'anhydride acétique et un acide gras
- Figure 50. Spectre RMN ^{13}C MAS-DEC en phase solide du produit du mélange 6 entre l'anhydride maléique et l'acide oléique 140°C -30 minutes)
- Figure 51. Spectre RMN ^{13}C de l'anhydride acétique
- Figure 52. Spectre RMN ^{13}C de l'acide oléique
- Figure 53. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 140°C 30 minutes.
- Figure 54. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 140°C 30 minutes. (A) Détail de l'intervalle 124–183 ppm. (B) Détail de l'intervalle 12–35 ppm.
- Figure 55. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagi à 140°C 30 minutes, suivi de la réaction avec le guaiacol (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes.
- Figure 56. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et du guaiacol (ratio molaire 1:1) réagi à 20°C-1 heure, suivi de la réaction avec l'oléate d'éthyle (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes.
- Figure 57. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose en solution aqueuse (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase aqueuse.
- Figure 58. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose en solution aqueuse (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase lipidique.
- Figure 59. Spectre RMN ^{13}C du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose solide (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase liquide.

- Figure 60. Spectre RMN ^{13}C MAS+DEC du produit de réaction de l'anhydride acétique et de l'acide oléique (ratio molaire 1:1) réagit à 20°C-1heure, suivi de la réaction avec le glucose solide (ratio molaire 1:1) à 80°-100°C, 30 minutes. Analyse de la phase solide filtrée.
- Figure 61. Hydrolyse des triglycérides des huiles végétales
- Figure 62. Oxydation des acides gras en épipéroxydes et hydroperoxydes
- Figure 63. Processus d'hydrogénation d'un acide gras en C18
- Figure 64. Modèle d'Young de l'interface solide-liquide (Simon 2001)
- Figure 65. Graphique récapitulatif du calcul de l'énergie de surface d'un solide par la méthode de Fowkes
- Figure 66. Evolutions des indices d'acide (IA) et de saponification (IS) de l'huile de lin au cours de son altération
- Figure 67. Evolution de l'indice d'iode (II) de l'huile de lin au cours de son altération
- Figure 68. Impact de l'altération de l'huile de lin sur la prise de masse par lots d'éprouvettes de Douglas
- Figure 69. Impact de l'altération de l'huile de lin sur l'angle d'une goutte d'eau déposée sur une surface huilée
- Figure 70. Evolutions des angles de gouttes d'eau au contact de bois traités avec des acides gras purs
- Figure 71. Evolutions des angles de goutte d'eau au contact de bois traités à l'huile
- Figure 72. Développement de la moisissure *Aspergillus niger* sur des essences traitées avec des acides gras purs
- Figure 73. Développement de la moisissure *Aspergillus niger* sur des essences traitées avec de l'huile de lin altérée
- Figure 74. Cotations moyennes de développement de la moisissure *Aspergillus niger* sur les faces inférieure et supérieure de bois traités avec différents produits huileux.
- Figure 75. Evolution de la viscosité entre 10 et 85 °C de l'huile de lin au cours de son altération
- Figure 76. Corrélations entre indice d'acide (IA) et viscosité à 50 °C, indice d'iode (II) et viscosité à 50°C
- Figure 77. Evolution de la densité à 20°C de l'huile de lin au cours de la dégradation
- Figure 78. Corrélations entre indice d'acide (IA) et densité, indice d'iode (II) et densité

INDEX DES TABLEAUX

- Tableau 1. Solubilité dans l'eau des composés minéraux borés (gramme de corps/ 100g d'eau) (Perry 1995).
- Tableau 2. Composition de différentes huiles végétales en acides gras
- Tableau 3. Indice d'iode et siccativité de différentes huiles végétales
- Tableau 4. Quantité d'acide borique lessivée (kg/m^3 BAE) d'éprouvettes d'aubier de cèdre japonais au cours d'un lessivage de 10 jours. Japan Industrial Standard (JIS) K 1571 2004
- Tableau 5. Moyennes de rétention du bore après lessivage selon les huiles végétales
- Tableau 6. Rétentions des éprouvettes avant exposition au champignon. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004).
- Tableau 7. Rétention des éprouvettes exposées aux termites et mortalité des termites à l'issu du test. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)
- Tableau 8. Résistance au feu d'éprouvettes de cèdre japonais traitées à l'acide borique: Perte de masse, pénétration de flamme, longueur et volume de carbonisation.
- Tableau 9. Résistance au feu d'éprouvettes de cèdre japonais traitées par des combinaisons borates-huiles: Perte de masse, pénétration de flamme, longueur et volume de carbonisation
- Tableau 10. Cotations selon la norme EN117 d'éprouvettes de pin sylvestre traitées par des combinaisons acide borique-huile de lin suite à une exposition au termite *R. santonensis*
- Tableau 11. Emulsifiants stabilisant les mélanges eau-huiles végétales
- Tableau 12. Application de la table $L_{25}(5^6)$ au plan d'expérience sur la rétention des émulsions au DOT
- Tableau 13. Cinétique de lessivage d'éprouvettes de *C.japonica* traitées par des émulsions huile de lin/eau +DOT. Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)
- Tableau 14. Effet global et effets principaux de la proportion d'eau, du % de bore et du pourcentage massique d'émulsifiant sur la rétention du bore après lessivage d'éprouvettes traitées par des émulsions huile de lin/eau-DOT
- Tableau 15. Cinétique de lessivage d'éprouvettes de *C. japonica* traitées par des émulsions huile de lin/eau +DOT. Essais de confirmation. Japanese Industrial Standart K 1571 (JIS 2004)
- Tableau 16. Lessivage du bore enregistré sur des éprouvettes d'aubier de *C.japonica* traitées avec des émulsions huile de lin/eau+DOT par trempage ou vide-pression. Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)

- Tableau 17. Rétention des éprouvettes avant exposition aux termites et mortalités des termites à l'issu du test Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 (2004)
- Tableau 18. Rétention du bore lors d'un lessivage d'éprouvettes d'aubier de *C.japonica* et *F.crenata* traités par des solutions de ABO de différentes concentrations dans l'éthanol. Japanese Industrial Standart (JIS) K 1571 (2004)
- Tableau 19. Ecotoxicité de l'Ammonium Borate Oléate vis-à-vis de *Daphnia magna*. Selon la méthode WAF/ OCDE 202 (Avril 2004)
- Tableau 20. Classes de toxicité définies selon OCDE 202 (2004)
- Tableau 21. Pertes de masse par lessivage, reprise d'humidité et stabilisation dimensionnelle des éprouvettes traitées à l'huile ou par mélange anhydride maléique/acide oléique
- Tableau 22. Correspondance entre pics d'absorption RMN ^{13}C et fonctions chimiques pour les réactions impliquant l'anhydride acétique, l'acide oléique, le guaiacol et le glucose.
- Tableau 23. Intégrales des pics C=O des acides et anhydrides dans le mélange anhydride acétique/acide oléique. Valeurs en ppm et proportions en pourcentage.
- Tableau 24. Liquides de référence d'un essai de mouillabilité (Ström et al. 1987)
- Tableau 25. Barème de cotation du développement d'*Aspergillus niger* sur des bois huilés. Face inférieure et supérieure
- Tableau 26. Angles de gouttes, volumes de gouttes et énergie de surface des bois traités à l'huile
- Tableau 27. Répartition quantitative des acides gras principaux des huiles de lin, soja et colza (Wolff 1968b)
- Tableau 28. Coefficient de corrélation entre l'indice d'acide ou l'indice d'iode et la viscosité entre 20 et 70°C

BIBLIOGRAPHIE

- Amburgey T.L. (1990).** The need for co-biocides when treating with borates. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 51-52.
- Amemiya S. and Cockroft R. (1982).** Wood preserving in Japan. *Styrelsen For Teknsk Utveckling*, vol.272, pp 88.
- Archer K.J. and Williams L.H. (1990).** Dip-diffusion treatments for softwood lumber and timbers. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 53-57.
- Aston D. (2004).** Environmental risk assessment. Progress so far. Proceeding of *COST E22. Environmental optimization of wood protection*, Lisboa Portugal. COST Office. Brussels, Belgium.
- Aucejo A., Ferrer J., Gabaldón C., Marzal P. and Seco A. (1997).** Diagnosis of Boron, Fluorine, Lead, Nickel and Zinc Toxicity in Citrus Plantations in Villareal, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol.14(3-4), pp 349-360.
- Avat F. (1993).** Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20-300°C): Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Energétique, Ecoles nationales supérieures de Paris et Saint Etienne, France.
- Ayrilmis N., Kartal S.N., Laufenberg T.L., Winandy J.E. and White R.H. (2005).** Physical and mechanical and fire, decay, and termite resistance of treated oriented strandboard. *Forest Products Journal*, vol.55(5), pp 74-81.
- Baechler R.H. and Roth H.G. (1956).** Laboratory leaching and decay tests on pine and oak blocks treated with several preservatives salts. Proceeding of *American Wood-preservers' Association*, AWP. pp 24-34.
- Barnes H.M., Amburgey T.L., Williams L.H. and Morell J.J. (1989).** Borates as wood preserving compounds: the status of research in the United States. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3542. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Barnes H.M., Landers R.W. and Williams L.H. (1993).** Thermal treatment of southern pine timbers with borates. *Forest Products Journal*, vol.43(3), pp 31-34.
- Barnes H.M. and Murphy R.J. (1995).** Wood preservation: the classics and the new age. *Forest Products Journal*, vol.45(9), pp 17-25.

- Becker G. (1959).** Contribution to the Knowledge of the efficacy of Boron Compounds against Wood destroying Insects and fungi. *Holz als Roh und Werkstoff*, vol.17(12), pp 484-489.
- Bérard P. (2003).** Valorisation des taillis de chataîgnier en bois ronds pour usage extérieur: étude et optimisation d'un traitement oléothermique pour améliorer l'aspect et la durée de vie du produit, Thèse de Doctorat, Mécanique, Université Montpellier II, Montpellier, France.
- Boonstra M.G, Pizzi A., Tekely P. and Pendlebury J. (1996).** Chemical modification of Norway spruce and Scots pine. A ^{13}C NMR CP-MAS study of the reactivity and reactions of polymeric wood components with acetic anhydride. *Holzforschung*, vol.50, pp 215-220.
- Boonstra M.J., Tjeerdsma B.F and Groeneveld H.A.C. (1998).** Thermal modification of non-durable wood species 1. The PLATO technology: thermal modification of wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-40123. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Brockley R.P. (2003).** Effect of nitrogen and boron fertilization on foliar boron nutrition and growth in two different lodgepole pine ecosystems. *Canadian Journal of Forest Research*, vol.33, pp 988-996.
- Butler G.D. and Henneberry T.J. (1990).** Pest control on vegetables and cotton with household cooking oils and liquid detergents. *The Southwestern Entomologist*, vol.15(2), pp 123-131.
- Byrne A. and Morris P.I. (1997).** Recent research in boron treatment of Canadian wood species. Proceeding of *Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 55-61.
- Byrne T. (1990).** Recent research in boron treatment of canadian wood species: stain and mold preventives. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 65-67.
- Canselier J.P. and Poux M. (2004).** Procédés d'émulsification. Mécanismes de formation des émulsions, *Technique de l'ingénieur*. Doc J2-152. Rapport.
- Carlsson J.O. (1979).** Review. Technics for the preparation of boron fibres. *Journal of Material Science*, vol.14, pp 255-264.
- Carr D.R. (1964a).** Diffusion impregnation for house timber.2. *International Pest Control*, vol.1-2, pp 13-19.
- Carr D.R. (1964b).** Diffusion impregnation for house timber.2. *International Pest Control*, vol.3-4, pp 11-15.

- Chatzilazarou A., Gortzi O., Lalas S., Zoidis E. and Tsaknis J. (2006).** Physicochemical changes of olive oil and selected vegetable oil during frying. *Journal of Food Lipids*, vol.13, pp 37-35.
- Chen P.Y.S., Puettmann M.E., Williams L.H. and Stokke D.D. (1997).** Treatment of 8/4 hardwood lumber with borate preservatives. *Forest Products Journal*, vol.47(6), pp 63-68.
- Christensen G.N. (1951).** Diffusion in wood II. The temperature coefficient of diffusion through wood. *Australian Journal of Applied Science*, vol.2(4), pp 430-439.
- Ciba J. and Chrusciel A. (1992).** Spectrophotometric determination of boron in human hair with Azomethine H. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol.342, pp 147-149.
- Cockcroft R. and Levy J.F. (1973).** Bibliography on the use of boron compounds in the preservation of wood. *Journal of the Institute of Wood Science*, vol.33(6)3, pp 28-37.
- Cofta G., Viitanen H. and Mazela B. (2007).** Testing and assessing of fungicides against disfiguring fungi. *Proceeding of COST E37. Sustainability through new technologies for enhanced wood durability*, Brasov, Romania. COST Office, Brussels. Belgium.
- Çolak S., Temiz A., Yildiz Ü. C. and Çolakoglu G. (2002).** Fire retardant treated wood and plywood: A comparative study. Part III. Combustion properties of treated wood and plywood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-40236. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Connell M. (2004).** Issues facing preservative supplier in a changing market for treated wood. *Proceeding of COST E22. Environmental optimization of wood protection*, Lisboa Portugal. COST Office. Brussels, Belgium.
- Cookson L.J., Scown D.K. and McCarthy K. (1998).** Boron treatment methods for lyctid susceptible hardwoods growing in Tasmania. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-30168. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Cornelius M.L. and Osbrink W.L.A. (2001).** Tunneling behavior, foraging tenacity, and wood consumption rates of formosan and eastern subterranean, termites (*isoptera: Rhinotermitidae*) in laboratory bioassay. *Sociobiology*, vol.37(1), pp 79-94.
- Costa E Silva J., Nielsen B.H., Rodrigues J., Pereira H. and Wellendorf H. (1999).** Rapid determination of the lignin content in Sitka Spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.) wood by fourier transform infrared spectrometry. *Holzforschung*, vol.53(6), pp 597-602.
- Croan S.C. (1994).** Effect of thickened boron in preventing conidial germination of sapwood-inhabiting fungi. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 94-30059. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.

- Cummins J.E. (1939).** The preservation of timber against the attacks of the powder post borer (*Lyctus brunneus* [Stephens]) by impregnation with boric acid. Journal of the Council for Science and Industry Research. Commonwealth of Australia, vol.12(1), pp 30-49.
- Dalmazzone C. (2000).** Génération mécanique des émulsions. Oil & Gas science and technology, Rev. IFP, vol.55(3), pp 281-305.
- De Mey C. and Leegwater R. (1990).** The environment and the timber preservation in the Benelux countries. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3580. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Dickinson D.J. (1990).** Remedial treatment: *in-situ* treatments and treatments of historic structures Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 87-90.
- Dirol D. and Guyonnet R. (1993).** The improvment of wood durability by retification process. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 93-40015. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Doi S., Yamada A. and Suda Y. (1990).** Preservative effectiveness of medium temperature creosote oil. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3597. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Drysdale J.A. (1994).** Boron treatments for the preservation of wood - A review of efficacy data for fungi and termites. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 94-30037. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Ducret L. (1957).** Séparation et dosage de traces de bore dans le silicium. II. Nouvelle méthode de séparation et de dosage de traces de bore. Application au dosage du bore dans le silicium. *Analytica Chimica Acta*, vol.17, pp 213-219.
- Dumoncaud O. (2001).** Petits bois naturellement durables dans des usages extérieurs en vue de limiter l'emploi des traitements par les pesticides. *Problèmes posés par l'utilisation du Chataîgnier (Castanea sativa Mill.) et intérêts d'un traitement de type friture à basse température*, Thèse de Doctorat, Sciences forestières et du bois, Univeristé Montpellier II, Montpellier, France.
- Dung C.-H., Wu S.-C. and Yen G.-C. (2006).** Genotoxicity and Oxydative stress of the mutagenic compounds formed in fumes of heated soybean oil, sunflower oil and lard. *Toxicology in Vitro*, vol.20, pp 439-447.
- Dusdiana D. and Saka S. (2004).** Catalytic effect of metal reactor in transesterification of vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol.81. Paper n°10704, pp 103-104.

- Dyrssen D.W., Novikov Y.P. and Uppström L.R. (1972).** Studies of the chemistry of the determination of boron with curcumin. *Analytica Chimica Acta*, vol.60, pp 139-151.
- Edlund M-L. (1982).** Utilization of curcumin for detection of presence of boron in wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3191. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Eisenhut S. and Heumann K. G. (1997).** Identification of ground water contaminations by landfills using precise boron isotope ratio measurements with negative thermal ionization mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol.359(4-5), pp 375-377.
- Epmeier H., Westin M., Rapp A.O. and Nilsson T. (2003).** Comparison of wood modified by 8 different methods - Durability, mechanical and physical properties. Proceeding of *The first european conference on wood modification*, Belgium. Ghent University. pp 121-141.
- Epmeier H. and Kliger R. (2005).** Experimental study of material properties of modified Scots pine Holz als Roh and Werkstoff, vol.63, pp 430-436.
- Ericsson K.-E. and Wood T.M. (1985).** Enzyme Mechanisms involved in Cellulose Degradations by Fungi in *Biosynthesis and degradation of wood components*, Academic Press, Orlando, Florida, USA, pp 470-487.
- Evans F.G., Nossen B., Jenssen K.M., Wilhelmsen L.R. and Fuglum G. (1997).** Methods to determine the efficacy of three water repellent additives in waterborne preservatives. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 97-30142. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Evans S. and Krähenbühl U. (1994).** Boron analysis in biological material: Microwave digestion procedure and determination by different methods. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol.349, pp 457-459.
- Farago M. E., Mehra A. and Banerjee D. K. (1989).** A preliminary investigation of pollution in the River Yamuna, Delhi, India: Metal concentrations in river bank soils and plants. *Environmental Geochemistry and Health*, vol.11(3-4), pp 149-156.
- Farmer R.H. (1967).** Chemical aspects of attack by fungi and insects in *Chemistry in the Utilization of Wood*, Pergamon press, New York, USA, pp 130-142.
- Filcock K.M. and Vinden P. (2000).** The hydrolysis of organo-boron compounds in treated particleboard. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 00-40180. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Findlay W.P.K. (1960).** Boron compounds for the preservation of timber against fungi and insects. *Pest Technology*, vol.2(6), pp 124-126.

Findlay W.P.K. (1967). Timber pests and diseases in *Furniture and Timber*, Pergamon press, New York, USA, pp 49-61.

Findley W. (1956). The toxicity of borax to wood-rotting fungi. *Timber technology and machine woodworking*, vol.61(2168), pp 275-276.

Fjällström P., Andersson B., Nilsson C. and Andersson K. (2002). Drying of linseed oil paints: a Laboratory study of aldehyde emissions. *Industrial Crops and Products*, vol.16, pp 173-184.

Freitag C.M., Rhatigan R. and Morell J.J. (2000). The effect of glycol additives on diffusion of boron through Douglas-fir. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 00-30235. IRG Secretariat. Stockholm, Sweden.

Furuno T. and Imamura Y. (1998). Combinations of wood and silicate. Part 6. Biological resistances of wood-mineral composites using water glass-boron compound system. *Wood science and technology*, vol.32, pp 161-170.

Gay F.J., Harrow K.M. and Wetherly A.H. (1958). Laboratory studies of termites resistance. III. A comparative study of the antitermic value of boric acid, zinc chloride, and «Tanalith U». Division of Entomology, Technical paper N°4, pp 14.

Gold R.E., Howell H.N. and Glenn G.J. (1999). House and Landscape pests, Texas agricultural extension service. Rapport.

Goldstein I.S. (1973). Degradation and protection from thermal attack in *Wood deterioration and its prevention by preservative treatments*, Syracuse University Press, Syracuse, USA, pp 317-335.

Grace J.K. and Yamamoto R.T. (1992). Termicidal effects of a glycol borate wood surface treatment. *Forest Products Journal*, vol.42(11/12), pp 46-48.

Grace J.K., Tsunoda K., Byrne A. and Morris P.I. (1994). Field evaluation of borate-treated lumber under conditions of high termite hazard. *Proceeding of Wood preservation in the 90's and beyond*, Forest Products Society. pp 240.

Grace J.K. and Yamamoto R.T. (1994a). Simulation of remedial borate treatments intended to reduce attack on Douglas-fir lumber by the Formosan Subterranean Termite (Isoptera: Rhinotermitidae). *Journal of Economic Entomology*, vol.87(6), pp 1547-1554.

Grace J.K. and Yamamoto R.T. (1994b). Repeated exposure of borate-treated Douglas-fir lumber to Formosan subterranean termites in an accelerated field test. *Forest Products Journal*, vol.44(1), pp 65-67.

- Grace J.K. (1997).** Review of recent research on the use of borates for termite prevention. Proceeding of *Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 85-92.
- Grace J.K. (2003).** Termite resistant wood products. *Sociobiology*, vol.41(1), pp 123-129.
- Graille J. (1998).** Réactions chimiques induites par la friture. *Oléagineux Corps gras lipides*, vol.5(1), pp 36-40.
- Gray S.M. and Dickinson D.J. (1982).** CCA modifications and their effects on soft rot in hardwoods. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/82-3201. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Gray S.M. and Dickinson D.J. (1983).** CCA modifications and their effects on soft rot in hardwoods. Part II. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/83-3244. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Greaves H., Chin C.W. and Watkins J.B. (1985).** Improved PEC preservatives with added biocides. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3322. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Greaves H. (1990).** Wood protection with diffusible preservatives: historical perspective in Australia. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 14-18.
- Grenier D., Baillères H., Méot J.-M., Langbour P. and Lanvin J.-D. (2003).** A study of water loss and oil absorption during oleothermic treatment of wood. Proceeding of *The first european conference on wood modification*, Ghent, Belgium. Ghent University (RUG), Belgium. pp 23-32.
- Grenier D. (2006).** Développement du procédé de bi-oléothermie pour les bois de construction. Mesure et modélisation des transferts de matière et de chaleur lors des opérations de friture-séchage et de refroidissement-imprégnation, Thèse de Doctorat, Sciences pour l'ingénieur, Université de Perpignan, Perpignan-Montpellier, France.
- Gril J. and Norimoto M. (1990).** Propriétés rhéologiques du bois modifié par traitement chimique. Proceeding of *25ème colloque du groupe Français de rhéologie*, Grenoble, France. pp 281-292.
- Grischek T., Nestler W., Piechniczek D. and Fischer T. (1996).** Urban groundwater in Dresden, Germany. *Hydrogeology journal*, vol.4(1), pp 48-63.

- Haas M.J., Scott K.M., Marmer W.N. and Foglia T.A. (2004).** In situ alkaline transesterification : an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol.81. Paper n°10571. January 2004, pp 83-89.
- Hakkou M., Pétrissans M., Bakali I. El, Gérardin P. and Zoulalian A. (2003).** Evolution of wood hydrophobic properties during Heat Treatment. *Proceeding of The first european conference on wood modification*, Belgium. Ghent University (RUG). pp 59-64.
- Hamilton S.J. and Buhl K.J. (1990).** Accute toxicity of boron, molybdenum and selenium to fry of Chinook and Coho salmon. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, vol.19, pp 366-373.
- Harrow K.M. (1950).** Toxicity of water soluble wood Preservatives to wood-destroying fungi. *Journal of Science and Technology*, vol.Section B 31(5) pp 14-19.
- Harrow K.M. (1951).** Impregnation of Tawa (*Beilschmeidia tawa* Benth. & Hook. f.) with boric acid by diffusion. II. Effect of some variables upon loading and distribution of boric acid in this timber. *New Zeland Journal of Science and Technology*, vol.32 (4), pp 32-38.
- Hartley R.D. and Jones E.C. (1978).** Effect of aqueous ammonia and other alkalis on the in-vitro digestibility of barley straw. *Journal of the science of Food and Agriculture*, vol.29(2), pp 92-98.
- Highley T.L. and Ferge L. (1995).** Movement of boron from fused boron rods implanted in Southern pine, Douglas fir, red oak, and white oak timbers. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/ 95-30061. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Highley T.L., Green F. and Finney W.F. (1996).** Distribution of boron from fused borate rods in Douglas-fir transmission poles. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 96-30112. IRG secretariat, Stockholm, Sweden.
- Hill C.A.S., Hale M.D., Farahani M.R., Forster S., Suttie E.D., Jones D. and Papadopoulos A.N. (2003).** Decay of anhydride modified wood. *Proceeding of The first european conference on wood modification*, Belgium. Ghent University. pp 143-152.
- Homan W.J. and Militz H. (1995).** Influence of surface coating on the leachability of boric acid and bifluorides from spruce wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 95-50050. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Hsiao K-F., Yang F.-L., Wu S-H. and Wang K-T. (1996).** Selective monoacetylation of diol compounds by *Aspergillus niger* lipase. *Biotechnology Letters*, vol.18(11), pp 1277-1282.
- Hughes A.S. (2004).** The tools at our disposal. *Proceeding of COST E22. Environmental optimization of wood protection*, Lisboa, Portugal. COST Office. Brussels. Belgium. pp

- Humpfrey D.G., Duggan P.J., Tyndall E.M., Carr J.M. and Cookson L.J. (2002).** New boron-based biocides for the protection of wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-30283. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Hwang W.-J., Kartal S.N. and Imamura Y. (2006).** Evaluation of new quaternary ammonium compound, didecyltrimethylammonium tetrafluoroborate (DBF) in comparison with DDAC: Leachability and termite resistance tests. *Holz als Roh und Werkstoff*, vol.64(2), pp 111-116.
- Imamura Y., Takahashi M., Ryu J.Y. and Kajita H. (1998).** Distribution of polymers in cell walls and their effects on the decay resistance of wood-plastic composites. *Biocontrol Science*, vol.3(2), pp 109-112.
- Inrs (2004a).** Fiche toxicologique n°205. Anhydride maléique, Services techniques et médicaux de l'INRS. Rapport.
- Inrs (2004b).** Fiche toxicologique n°219. Anhydride acétique, Services techniques et médicaux de l'INRS. Rapport.
- Ishii T. and Matsunaga T. (2005).** Chemical structure and function of the plant cell wall polysaccharide Rhamnogalacturonan II. Proceeding of *International Symposium on Wood Science and Technology*, Yokohama, Japan. The Japan Wood Research Society. pp 50-51.
- Jansen J.A., Andersen J. and Shou J.S. (1984).** Boric acid single dose pharmacokinetics after intravenous administration to man. *Archives of Toxicology*, vol.55, pp 64-67.
- Jones D., Tjeerdsma B., Spear M. and Hill C. (2005).** Properties of Wood Following Treatment with a Modified Hot Oil. Proceeding of *The Second European Conference on Wood Modification*, Göttingen, Germany. University of Göttingen. pp 202-207.
- Kang S.-M., Morrell J.J., Simonsen J. and Lebow S. T. (2003).** Creosote movement from treated wood immersed in fresh water: Initial PAH migration. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 03-50201. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Karabulut I., Kayahan M. and Yaprak S. (2003).** Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. *Food Chemistry*, vol.81, pp 453-456.
- Kardashev B.K., Burenkov Y.A., Smirnov B.I., Shpeizman V.V., Stepanov V.A., Chernov V.M., Singh D. and Goretta K.C. (2001).** Elasticity and inelasticity of ceramic samples of graphitelike boron nitride. *Physics of the solid state*, vol.43(6), pp 1084-1088.

- Kartal S.N., Hwang W-J., Shinoda K. and Imamura Y. (2004).** Decay and termite resistance of wood treated with boron-containing quaternary ammonia compound, didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) incorporated with acryl-silicon type resin. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 04-30334. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Kartal S.N. and Imamura Y. (2004).** Effects of N'-N-(1, 8-Naphthyl) hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxynaphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood. *Holz als Roh und Werkstoff*, vol.62(5), pp 378-385.
- Kartal S.N., Shinoda K. and Imamura Y. (2005).** Laboratory evaluation of boron-containing quaternary ammonia compound, didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) for inhibition of mold and stain fungi. *Holz als Roh und Werkstoff*, vol.63, pp 73-77.
- Kartal S.N. (2006).** Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Boron release and decay and termite test. *Holzforschung*, vol.60, pp 455-458.
- Kirk T.K., Higuchi T. and H-M.Chang (1980).** Degradation of lignin by *S.pulverulentum* and other white rot fungi in *Lignin biodegradation microbiology, and potential applications*, CRC press, Boca Raton, Florida, USA, pp 2-14.
- Knudson R.M. (1990).** Commercial development of borax-teated wood composites. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 107-109.
- Kwok D.Y. and Neumann A.W. (1999).** Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.81, pp 167-249.
- Kwok D.Y. and Neumann A.W. (2000).** Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids and Surfaces. A: physicochemical and engineering aspects*, vol.161, pp 31-48.
- Laks P.E. and Palardy R.D. (1990).** The development of borate-containing flakeboard. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 76-79.
- Laks P.E., Park C.G. and Richter D.L. (1993).** Anti-sapstain efficacy of borates against *Aureobasidium pullulans*. *Forest Products Journal*, vol.43(1), pp 33-34.
- Laks P.E. and Manning M.J. (1995).** Preservation of wood composites with zinc borates. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/95-30074. IRG secretariat Stockholm, Sweden.

- Laposta M.M. and Dunson W.A. (1998).** Effects of boron and nitrates on Hatching success of Amphibian eggs. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol.35, pp 615-619.
- Larsson Brelid P., Simonson R., Bergman Ö. and Nilsson T. (2000).** Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.58, pp 331-337.
- Le Van S.L. and Tran H.C. (1990).** The role of boron in flame-retardant treatments. *Proceeding of First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 39-41.
- Lebow S.T. and Morell T.J. (1989).** Penetration of boron in Douglas-fir and western hemlock lumber. *Forest Products Journal*, vol.39(1), pp 37-70.
- Lee S. and Wu Q. (2002).** Leachability of borate modified oriented strandboard: A comparison of zinc and calcium borate. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/02-40232. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Lee S., Wu Q. and Jones J.P. (2003).** Decay and mold resistance of borate modified oriented strandboard. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/03-40260. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Legay S., Marchal P. and Labat G. (1998).** Alternative technologies for wood wastes recycling - Part B: Biotreatment of PCP- and creosote-treated wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-50101-18 b. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Legrand G., Vanstallen M. and Bries J. (2003).** Formulation et moments d'application du bore en betterave sucrière. *Le Betteravier*, vol.Numéro spécial. Février 2003, pp 8-10.
- Liu R. and Ruddick J.N.R. (1993).** FTIR Studies on the weathering of didecyldimethylammonium chloride (DDAC) treated wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 93-30013. IRG secretariat Stockholm, Sweden.
- Lloyd J.D., Dickinson D.J. and Murphy R.J. (1990).** The probable mechanisms of action of boric acid and borates as wood preservatives. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 1450. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Lloyd J.D. (1993).** The mechanisms of action of boron-containing wood preservatives, Ph.D Thesis, Biology, Imperial College of Science Technology and Medicine, London, UK.
- Lloyd J.D. (1997).** International Status of Borate preservatives Systems. *Proceeding of Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society. pp 45-54.

- Lloyd J.D. (1998).** Borates and their biological applications. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-30178. IRG secretariat. Stockholm, Sweden. .
- Lojewska J., Miskowiec P., Lojewski T. and Proniewicz L.M. (2005).** Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, vol.88, pp 512-520.
- Loomis W.D. and Durst R.W. (1992).** Chemistry and biology of boron. *Biofactors*, vol.3, pp 229-239.
- Lopez F.J., Gimenez E. and Hernandez F. (1993).** Analytical study on the determination of boron in environmental water samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol.346, pp 984-987.
- Lyon F., Pizzi A., Imamura Y., Thévenon M.-F., Kartal N. and Gril J. (2007a).** Leachability and termite resistance of wood treated with a new preservative: Boric acid ammonium oleate. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.65(5), pp 359-366.
- Lyon F., Pizzi A., Imamura Y., Thévenon M.-F., Kartal N. and Gril J. (2007b).** Synthesis of boric acid ammonium oleate salt for wood preservation: Leachability and termite resistance test. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 07-30435. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Lyon F., Thévenon M.-F., Hwang W.-J., Imamura Y., Gril J. and Pizzi A. (2007c).** Effect of an oil heat treatment on the leachability and biological resistance of boric acid impregnated wood. *Annals of Forest Sciences*, vol.64, pp 673-678.
- Lyon F., Thévenon M.-F., Pizzi A., Tondi G., Despres A., Gril J. and Rigolet S. (2007d).** Wood Preservation by a mixed anhydride treatment. A ^{13}C NMR investigation on simple models of polymeric wood constituents. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. *Soumis à publication*.
- Magne M., El Kasmi S., Dupine M., Morard M., Vaca-Garcia C., Thiebaud-Roux S., Peydecastaing J., Borredon E., Gaset A. and Kasparov A. (2006).** European patent application EP 1 657 231 A1.
- Maier K.J. and Knight A.W. (1991).** The toxicity of waterborne boron to *Daphnia magna* and *Chironomus decorus* and the effect of water hardness and sulphate on boron toxicity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol.20, pp 282-287.
- Mallégol J., Lemaire J. and Gardette J.L. (2000).** Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings*, vol.39, pp 107-113.

- Mamers H., Mc Carthy K.J. and Greaves H. (1997).** Development and field testing of a new copper boronaphthenate paste for the remedial treatment of utility poles. Proceeding of *Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 140-147.
- Mangas S. and Samman S. (2001).** Potential essentiality of boron: an ubiquitous dietary constituent. *Australian journal of Nutrition and Dietetics*, vol.58(2), pp 104-106.
- Manning M.J., Lloyd J.D. and Schoeman M. (1997).** The future of diffusible preservative and pesticide systems. Proceeding of *Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 157-168.
- Marchal P., Vasseur P. and Ozanne G. (1995).** Environmental impact of PCP and NaPCP in the aquatic and atmospheric compartment. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 95-50040-06. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Mazela B., Ratajczak I. and Bartkowiak M. (2005).** Reduction of preservatives leaching from wood by the application of animal proteins. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 05-30387. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Mazela B., Domagalski P., Mamonova M. and Ratajczak I. (2007).** Protein impact on the capability of the protein-borate preservative penetration and distribution into pine and aspen wood. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.65, pp 137-144.
- Mc Callan S.E.A. (1970).** History of Fungicides in *Fungicide Volume I .Agricultural and industrial applications. Environmental interactions*, Dwayne C Torgesson. Academic Press, pp 21.
- Mc Cutcheon S., Smith G.M., Palfreyman J.W. and King B. (1992).** Analysis of the boron content of preservative treated oak and pitch pine heartwood before and after leaching. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 92-3697. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Mc Quire A.J. and Goudie K.A. (1972).** Accelerated boron diffusion treatment of timber. *New Zealand Journal of Forest Science*, vol.2(2), pp 165-187.
- Merck (2006).** Base de Données des Produits Chimiques Merck, Merck KGaA - Darmstadt - Germany. Rapport.
- Militz H. (2002).** Thermal treatment of wood: European Processes and their background. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-40241. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.

- Mitchoff M.E., Williams L.H. and Nance R.L. (1990).** A video image system for converting borate color test results to data. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 129.
- Mohareb A., Van Acker J. and Stevens M. (2002).** Effect of protective additives on leachability and efficacy of borate treated wood *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-30290. IRG secretariat Stockholm, Sweden.
- Mohareb A., Van Acker J. and Stevens M. (2003).** Standard and accelerated testing of boron-additive wood protection systems. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 05-30381. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Mohareb A., Van Acker J. and Stevens M. (2004).** Leachability and efficacy of fatty acid derived boron esters as wood preservatives. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 04-30351. IRG secretariat Stockholm, Sweden.
- Mohebbi B., Talaii A., Karimi A. and Kazemi Najafi S. (2006).** Influence of acetylation on fire Resistance of beech plywood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 06-40326. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Morozov Y.A., Sidel'kovskii M.P. and Rozenberg V.M. (1972).** Increasing the heat resistance of steel Kh14G14N3T with microadditions of boron. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, vol.4, pp 325-328.
- Morozovs A. (2004).** Wood hydrophobication by acetylation and oil treatment. Proceeding of *COST E22. Environmental optimisation of wood protection*, Lisboa, Portugal. COST Office. Brussels. Belgium.
- Morrell J.J., Sexton C.M. and Archer K. (1992).** Diffusion of boron from fused borate rods through selected woods. *Forest Products Journal*, vol.42(7/8), pp 41-44.
- Morris P.I., Byrne A. and Minchin D.R. (1996).** Achieving "shell" or "complete" penetration of western hemlock and pacific silver fir with borates by pressure/diffusion treatments. *Forest Products Journal*, vol.46(3), pp 51-55.
- Morris P.I. and Byrne A. (1997).** The effect of DDAC on the penetration of borates into western hemlock. *Forest Products Journal*, vol.47(4), pp 71-73.
- Naz S., Siddiqi R., Sheikh H. and Sayeed S.A. (2004).** Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Research International*, vol.38, pp 127-134.
- Naz S., Sheikh H., Siddiqi R. and Sayeed S.A. (2005).** Oxydative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. *Food Chemistry*, vol.88, pp 253-259.

- Norimoto M., Gril J. and Rowell R.M. (1992).** Rheological properties of chemically modified wood: Relationship between dimensional and creep stability. *Wood and Fiber Science*, vol.24(1), pp 25-35.
- Nosov V.B. and Yurasov S.A. (1995).** Calculation of the hardenability of boron steels. *Metal science and heat treatment*, vol.37(3-4), pp 19-22.
- Nunes L., Nobre T., Welzbacher C. and Rapp A. O. (2006).** Termite Response to Oil-Heat-Treated Norway spruce, Scots Pine and Eucalyptus Wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Nurmi A. (1998).** Tall oil resins in wood treatment, EC'S fourth framework programme (FAIR-CT95-0089), VTT building & transport. Rapport.
- Obataya E., Gril J. and Furuta Y. (2003).** Dimensional stability and dynamic viscoelastic property of wood acetylated with acetic anhydride solution of glucose penta acetate. *Proceeding of The first european conference on wood modification*, Belgium. Ghent University (RUG). pp 207-218.
- Olsson T., Marklund B. and Lindberg H. (2001).** Characterization of linseed oil impregnated pine exposed for biological degradation. *COST E22. Environmental optimisation of wood protection*, COST Office, Brussels, Belgium.
- Ozaki S.K., Yalikiliç M.K., Imamura Y. and Souza M.F. (2001).** Effect of boron compounds-furfuryl alcohol treatment of wood on dimensional stability, termite resistance and boron leachability. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 01-40195. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Paajanen L. and Ritschkoff A.C. (2002).** Effect of crude tall oil, linseed oil and rapeseed oil on the growth of the decay fungi. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-30299. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Palanti S. and Susco D. (2004).** A new preservative based on heated oil treatment combined with triazole fungicides developed for above-ground conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol.54, pp 337-342.
- Palmere V., Galyon S. and (1990).** Coating performance over borate-treated wood. *Proceeding of First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 110-112.
- Palmere V.R. (1997).** The resistance of Bora-care[®] treated wood to subterranean termite feeding and tubing. *Proceeding of Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society. pp 183-184.

- Pavlic M., Krijcej B., Tomazic M. and Petric M. (2001).** Performance of exterior coatings on spruce wood, treated with boron containing wood preservative, University of Ljubljana. Rapport.
- Perry J.H. (1995).** Solubilité dans l'eau des composés minéraux, Techniques de l'ingénieur. Doc K 590-3. Rapport.
- Peters B.C. 1991.** Boron protection of softwood from termite attack. Queensland Forest Service, Australia, Unpublished work.
- Peters B.C. and Allen P.J. (1993).** Borate protection of hoop pine (*Araucaria cunninghamii*) sapwood from attack by subterranean termites (*Coptotermes spp.*, *Isoptera: Rhinotermitidae*). Australian forestry, vol.56(3), pp 249-256.
- Petric M., Pavlic M. and Cadez F. (2001).** Leaching of the new boron based biocide from coated wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 01-30267 IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Peylo A. and Willeitner H. (1995).** Influence of hydrophobic agents on the leachability of boron. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 95-30064. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Peylo A. and Willeitner H. (1997).** Leaching of Boron-more than 3 years of field exposure. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 97-30143. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Peylo A. and Willeitner H. (1999).** Five years leaching of Boron. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 99-30195. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Pitts-Singer L.T. and Forschler B.T. (2000).** Influence of guidelines and passageways on tunneling behavior of *Reticulitermes flavipes* (Kollar) and *Reticulitermes virginicus* (Banks) (*Isoptera: Rhinotermitidae*). Journal of Insect Behavior, vol.13(2), pp 274-290.
- Pizzi A. (1978).** Chemistry and technology of cold-and thermosetting tannin-based exterior wood adhesives, Ph.D Thesis, University of the Orange Free State, , Bloemfontein, South Africa.
- Pollman D., Broekaert J., Leis F., Tschöpel P. and Tölg G. (1993).** Determination of boron in biological tissues by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol.346, pp 441-445.
- Powell M.R. (2003).** Treatment of wood with Royale Stabilising Oil. Proceeding of *The first european conference on wood modification*, Belgium. Ghent University. pp 15-22.

- Preston A.F., Mckaig P.A. and Walcheski P.J. (1985).** Termite resistance of treated wood in an above ground field test. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 2241. IRG secretariat. Stockholm, Sweden. .
- Pretsch E., Seibl J., Clerc T. and Simon W. (1989).** Tables of spectral data for structure determination of organic compounds in Springer-Verlag, New York.
- Puettmann M.E. and Schmidt E.L. (1997).** Boron diffusion treatment of aspen lumber stored under various relative humidities. *Forest Products Journal*, vol.47(10), pp 47-50.
- Rakotonirainy M. (2000).** Revue bibliographique: *Aspergillus niger* van Tieghem, Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques Rapport.
- Rapp A.O. and Sailer M. (2001).** Heat treatment of wood in Germany-State of the art. Proceeding of *COST E22. Environmental optimisation of wood protection*, Antibes, France. COST Office, Brussels. Belgium.
- Ratajczak I. and Mazela B. (2007).** The boron fixation to the cellulose, lignin and wood matrix through its reaction with protein. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.65, pp 231-237.
- Ritschkoff A. C., Rätto M., Nurmi A., Kokko H., Rapp A.O. and Millitz H. (1999).** Effect of some resin treatments on fungal degradation reactions. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 99-10318. IRG secretariat Stockholm, Sweden.
- Robinson W., Barlow R. and Rambo G. (1996).** Borate Foam: How deep it goes. *Pest Control Technology*, vol.24(5), pp 66-68.
- Romero J., Vinden P. and Drysdale J. (1995).** Treatment of wood with boron esters. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 95-30087. IRG secretariat Stockholm, Sweden.
- Rosenquist M. (2000).** The distribution of introduced acetyl groups and a linseed oil model substance in wood examined by microautoradiography and ESEM. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 00-40169. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Rossell S. E., Abbot E. G. M. and Levy J. F. (1971).** Bacteria and wood. A review of the literature relating to the presence, action and interaction of bacteria in wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 101. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Rowell R.M. and Banks W.B. (1985).** Water repellency and dimensional stability of wood, United states department of agriculture, Forest products laboratory. Rapport.

- Rowell R.M. (1986).** Vapor phase acetylation of southern Pine, douglas-Fir, and aspen wood flakes
Journal of Wood Chemistry and Technology, vol.6(2), pp 293-309.
- Rowell R.M., Tillman A.-M. and Simonson R. (1986).** A simplified procedure for the acetylation of
hardwood and softwood flaxes for flakeboard production. Journal of Wood Chemistry and
Technology, vol.6(3), pp 427-448.
- Rowell R.M. (2005a).** Biological properties in *Handbook of wood chemistry and wood composites*,
Taylor & Francis, New york, N.Y., USA, pp 100-120.
- Rowell R.M. (2005b).** Thermal properties in *Handbook of wood chemistry and wood composites*,
Taylor & Francis, New york, NY, USA, pp 136-137.
- Ruiz J.M., Baghour M., Bretones G., Belakbir A. and Romero L. (1998).** Nitrogen metabolism in
Tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.): Role of boron as a possible regulatory factor.
International Journal of Plant Science, vol.159(1), pp 121-126.
- Sah R.N. and Brown P.H. (1997a).** Boron determination-A review of analytical methods.
Microchemical journal, vol.56, pp 285-304.
- Sah R.N. and Brown P.H. (1997b).** Techniques for boron determination and their application to the
analysis of plant and soil samples. Plant and soil, vol.193, pp 15-33.
- Sailer M., Rapp A.O. and Peek R.D. (1998).** Biological resistance of wood treated with waterbased
resins and drying oils in a mini-block test. *The International Research Group on Wood
Preservation*, Doc IRG/WP 98-40107. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Sailer M., Rapp A.O. and Leithoff H.B. (2000).** Improved resistance of Scots pine and Spruce by
application of an oil-heat treatment. *The International Research Group on Wood Preservation*,
Doc IRG/WP 00-40162. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Sailer M. and Rapp A.O. (2001).** Use of vegetable oils for wood protection. Proceeding of *COST
E22. Environmental optimisation of wood protection*, Reinbek, Germany. COST Office.
Brussels. Belgium.
- Schmidt E.L. (1990).** Remedial decay treatment with fused borate rods: recent developments and
opportunities. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible
preservatives*, Nashville, Tennessee, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 91-92.
- Schneider M.H. (1980).** Hygroscopicity of wood impregnated with linseed oil Wood science and
technology, vol.14(2), pp 107-114.

- Schoeman M.W., Lloyd J.D. and Manning M.J. (1998).** Movement of borates in a range of timber species at various moisture contents. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-30181. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Shimokawa T., Ishii T. and Matsunaga T. (1999).** Isolation and structural characterisation of Rhamnogalacturonan II-borate complex from *Pinus densiflora*. *Journal of Wood Science*, vol.45, pp 435-439.
- Silaev A.A., Kasparov A.A., Korolev V.V. and Nebstrueva V.V. (1977).** Electron-microscopic investigation of the effect of boric acid on the seminiferous tubules of albino rats. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, vol.83(4), pp 588-591.
- Simon F. (2001).** Endommagement et rupture des joints de colles sollicités en traction ou en cisaillement. Application au collage du bois, Thèse de Doctorat, Mécanique, Université de Bordeaux I, Bordeaux, France.
- Simonsen J., Freitag C.M., Silva A. and Morrel J.J. (2004).** Wood/plastic ratio: Effect on performance of borate biocides against a brown rot fungus. *Holzforschung*, vol.58(2), pp 205-208.
- Singh A. P. and Butcher J. A. (1990).** Bacterial degradation of wood cell wall: A review of degradation patterns. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 1460. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Singh A. P. and Wakeling R. N. (1995).** Bacteria are important degraders of cooling tower timbers: New Zealand experience. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 95-10128. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Singh A. P., Kim Y. S., Schmitt U. and Dawson B. S. (1998).** Ponding of radiata pine (*Pinus radiata*) - 1. The effect of bacteria on wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-10265. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Smith R.S. (1969).** Wood preservative Toxicity Evaluation Using Wood Weight Loss and Fungal Respiration Methods. *Wood Science*, vol.2(1), pp 44-53.
- Sobel J.D., Chaim W., Nagappan V. and Leaman D. (2003).** Treatment of vaginitis caused by *Candida glabrata*: use of topical boric acid and flucytosine. *American journal Obstetrics and Gynecology*, vol.189(5), pp 1297-3000.
- Spicer G.S. and Strickland J.D.H. (1958).** The determination of micrograms and sub-microgram amounts of boron. Part I: Absorptiometric determination using curcumin. *Analytica Chimica Acta*, vol.18, pp 231-239.

- Stenberg C., Svensson M. and Johansson M. (2005).** A study of the drying of linseed oil with different fatty acid patterns using RTIR spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Industrial Crops and Products*, vol.21, pp 263-272.
- Ström G., Frederikson M. and P.Stenius (1987).** Contact angles, work of adhesion and interfacial tensions at a dissolving hydrocarbon surface. *Journal of Colloid and Interfaces Science*, vol.19(2), pp 352-36.
- Stüttgen G., Siebel T. and Aggerbeck B. (1982).** Absorption of boric acid through Human skin Depending on the type of vehicle. *Archives of Dermatological Research*, vol.272, pp 21-29.
- Su N.-Y. and Scheffrahn R. H. (1991a).** Remedial wood preservative efficacy of Bora-Care® against the Formosan subterranean termite and eastern subterranean termite (*Isoptera: Rhinotermitidae*). *The international research group on wood preservation*, Doc IRG/WP 1504. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Su N.-Y. and Scheffrahn R.H. (1991b).** Laboratory evaluation of disodium octaborate tetrahydrate (Timbor®) as a wood preservative or a bait-toxicant against the Formosan and eastern subterranean termites (*Isoptera: Rhinotermitidae*). *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 1513. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Su W.-Y., Subyakto, Hata T., Imamura Y. and Ishihara S. (1997a).** Improvement of the fire retardancy, of strandboard by surface treatment with melamine and boric acid or phosphoric acids. *Mokuzai Gakkaishi*, vol.43(1), pp 75-81.
- Su W.-Y., Yalikilic M.K., Hata T., Imamura Y. and Ishihara S. (1997b).** Enhancement of leach and termite resistances of plywood treated with boric acid. *Mokusai Gakkaishi*, vol.43(7), pp 595-601.
- Su W.-Y., Subyakto, Hata T., Nishimiya K., Imamura Y. and Ishihara S. (1998).** Improvement of fire retardancy of plywood by incorporating boron or phosphate compounds in the glue. *Journal of Wood Science*, vol.44, pp 131-136.
- Subyakto, Hata T., Kajimoto T. and Ishihara S. (1995).** Fire endurance of surface densified wood of *Albizzia falcata* treated with fire retardant. *Wood Research*, vol.82, pp 1-7.
- Sun T.S.C., Stahr H.M. and Love J.A. (1998).** Bioluminescent bacterial Genotoxicity Test for Fatty Acid Derivatives and Heated Oils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol.46, pp 2682-2685.
- Tamashiro M., Yamamoto R.T. and Ebesu R.H. (1988).** Resistance of AZCA treated Douglas-fir heartwood to the formosan subterranean termite. *Proceeding of The American Wood-preservers' Association 84*, USA. AWP. pp 246-253.

- Tangermann R.H., Etzel R.A., Mortimer L., Penner G.D. and Paschal D.C. (1992).** An outbreak of a food-related illness resembling boric acid poisoning. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, vol.23(1), pp 142-144.
- Tartari G. and Camusso M. (1998).** Boron content in fresh waters of northern Italy. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol.38, pp 409-417.
- Temiz A. and Yildiz Ü.C. (2002).** Fire resistance of Alder wood treated with some chemicals. Part II. Effect of Other Chemicals on the Combustion Properties. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-40235. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Teshima D., Taniyama T. and Oishi R. (2001).** Usefulness of forced diuresis for acute boric acid poisoning in an adult. *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics*, vol.26, pp 387-390.
- Thévenon M-F., Pizzi A. and Haluk J-P. (1997).** Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.55(5), pp 293-296.
- Thévenon M-F., Pizzi A. and Haluk J-P. (1998a).** Albumin borate: A new non-toxic, wide-spectrum, long-term wood preservative. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-30167. IRG secretariat Stockholm, Sweden.
- Thévenon M-F., Pizzi A. and Haluk J-P. (1998b).** One step tannin fixation of non-toxic protein borates wood preservatives. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.56(1), pp 90.
- Thévenon M-F. (1999).** Développement de formulations de produits de préservation du bois de faible toxicité et à longue durée d'action. Applications aux associations acide borique-tannins condensés et aux associations acide borique-protéines, Thèse de Doctorat, Technologies industrielles-Sciences du bois, Université Nancy I, Nancy, France.
- Thévenon M-F., Pizzi A. and Haluk J-P. (1999).** Potentialities of protein borates as low-toxic, long-term wood preservatives - Preliminary trials. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 99-30212. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Thévenon M-F. and Pizzi A. (2003).** Polyborate ions' influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.61(6), pp 457-464.
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M.J. and Militz H. (1998).** Thermal modification of non-durable wood species, 2. Improved wood properties of thermally treated wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-40124. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Tjeerdsma B.F., Stevens M. and Militz H. (2000).** Durability aspects of (hydro)thermal treated wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 00-40160. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.

- Tjeerdsma B.F., Swager P., Horstman B.J. and Holleboom B.W. (2005).** Process Development of Treatment of Wood with Modified Hot Oil. Proceeding of *The Second European Conference on Wood Modification*, Göttingen, Germany. University of Göttingen pp 186-197.
- Toroko M. and Su N.-Y. (1993a).** Wood protection by surface treatment of two borate preservatives, Timbor[®] and Bora-care[®], for the formosan subterranean termite and eastern subterranean termite. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 93-10044. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Toroko M. and Su N.-Y. (1993b).** Oral toxicity of Timbor[®], Bora-care[®], boric acid and ethylene glycol against the formosan subterranean termite and eastern subterranean termite. *The International Research Group on Wood Preservation*, IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Treu A., Militz H. and Breyne S. (2001).** Royal-treatment. Scientific background and practical application. *COST E22. Environmental optimisation of wood protection*, COST Office, Brussels. Belgium.
- Treu A., Habicht J., Klauke R. and Militz H. (2003).** Improvement of wood properties by a combined impregnation process-the Royal Process. *The first european conference on wood modification*, Ghent University, Belgium.
- Treu A., Lückers J. and Militz H. (2004).** Screening of modified linseed oils applicability in wood protection. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 04-30346. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Tseng Y.-C., Moreira R. and Sun X. (1996).** Total-frying use time effects on soybean oil deterioration and on tortilla chip quality. *International Journal of Food Science and Technology*, vol.31, pp 287-294.
- Tsunoda K. (2001).** Preservative properties of vapour-boron-treated wood and water-based composites. *Journal of Wood Science*, vol.47, pp 149-153.
- Tsunoda K., Grace J.K., Byrne T. and Morris P.I. (2002a).** Effectiveness of disodium octaborate tetrahydrate (Timbor[®]) in controlling subterranean termite attack and decay of house sill plates. *Mokuzai Gakkaishi*, vol.48(2), pp 107-114.
- Tsunoda K., Watanabe H., Fukuda K. and Hagio K. (2002b).** Effects of zinc borate on the properties of medium density fiberboard. *Forest Products Journal*, vol.52 (11/12), pp 62-65.
- Ulusoy B.O., Krabulut I. and Turan S. (2004).** Performance of some edible oils during heating in steam pressure cooker. *Journal of Food Lipids*, vol.11, pp 234-241.

- Uskova L.B., Tripolítov A.I., Tsapuk A.K. and (1981).** Hot-pressed boron nitride-silica ceramics. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol.20(1), pp 25-28.
- Usuda K., Kono K., Orita Y., Dote T., Iguchi K., Nishiura H., Tominaga M., Tagawa T., Goto E. and Shirai Y. (1998).** Serum and urinary boron levels in rats after single administration of sodium tetraborate. *Archives of Toxicology*, vol.72(8), pp 468-474.
- Van Acker J., Nurmi A.J., Gray S. M., Militz H., Hill C., Kokko H. and Rapp A.O. (1999).** Decay resistance of resin treated wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 99-30206. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Van Eckenvelde A., Homan W. and Militz H. (2001).** Water repellency of some natural oils. *COST E22. Environmental optimisation of wood protection*, COST Office. Brussels. Belgium.
- Van Oost H. and Masson E. (2002).** Valorisation des taillis de châtaignier en bois ronds pour usages extérieurs : étude et optimisation d'un traitement oléothermique pour améliorer l'aspect et la durée de vie du produit. Rapport final convention ADEME 0001069, Rapport.
- Vernois M. (2001).** Heat treatment of wood in france - State of the art. *COST E22. Environmental optimisation of wood protection*, COST Office. Brussels. Belgium.
- Vinden P. (1984).** Preservative treatment of green timber by diffusion. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3291. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Vinden P., Fenton T. and Nasheri K. (1985).** Options for accelerated boron treatment: A practical review of alternatives. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3329. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Vinden P., Drysdale J.A. and Spence M. (1990).** Thickened boron treatment. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 3632. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Vitrac O. (2000).** Caractérisation expérimentale et modélisation de l'opération de friture, Thèse de Doctorat, Génie des procédés Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Massy, France.
- Wang J.-H., Nicholas D. D., Sites L. S. and Pettry D. E. (1998).** Effect of soil chemistry and physical properties on wood preservative leaching. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-50111. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Wang J.Y. and Cooper P.A. (2005a).** Effect of oil type, temperature and time on moisture properties of hot oil-treated wood. *Holz als Roh and Werkstoff*, vol.63(6), pp 417-422.

- Wang J.Y. and Cooper P.A. (2005b).** Properties of hot oil treated wood and the possible chemical reactions between wood and soybean oil during heat treatment. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 05-40304. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Welzbacher and Rapp (2002).** Comparison of thermally modified wood originating from four industrial scale processes – durability. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 02-40229. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Westin M., Rapp A. O. and Nilsson T. (2007).** Marine Borer Resistance of Modified Wood - Results from Seven Years in Field. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 07-40375. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Williams L.H. and Amburgey T.L. (1987).** Integrated protection against lyctid beetle infestations. IV. Resistance of boron-treated wood (*Virola* spp.) to insect and fungal attack. *Forest Products Journal*, vol.37(2), pp 10-17.
- Williams L.H., Amburgey T.L. and Parresol B.R. (1990).** Toxic threshold of three borates and percent wood weight losses for two subterranean termite species when feeding on treated wood. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee. Forest Products Society, Madison, USA. pp 129-133.
- Williams L.H. and Mitchoff M.E. (1990).** Termite feeding on borate-treated wood after exposure to 145 inches rainfall. Proceeding of *First international conference on wood protection with diffusible preservatives*, Nashville, Tennessee, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 136-141.
- Williams L.H. (1997).** Laboratory and field testing of borates used as pesticides. Proceeding of *Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society, Madison, USA. pp 14-19.
- Williams L.H. and Puettmann M.E. (1997).** Treatment of southern pine lumber with thickened boron. Proceeding of *Second international conference on wood protection with diffusible preservation and pesticides*, Mobile, Alabama, USA. Forest Products Society. pp 171-180.
- Wolff J.P. (1968a).** Etude de l'altération in *Manuel d'analyse des corps gras*, Azoulay, Paris, France, pp 250-307.
- Wolff J.P. (1968b).** Nomenclatures, Définitions in *Manuel d'analyse des corps gras*, Azoulay, Paris, France, pp 11-13.
- Wolff J.P. (1968c).** Caractéristiques des principaux corps gras végétaux in *Manuel d'analyse des corps gras*, Azoulay, Paris, France, pp 335-355.

- Yalinkilic M.K., Su W-Y., Demirci Z., Baysal E., Takahashi M. and Ishihara S. (1997).** Oxygen index levels and thermal analysis of wood treated with melamine-formaldehyde-boron combinations. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 97-30135. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Yalinkiliç M.K., Dwianto W., Imamura Y. and Takahashi M. (1998).** A new process for in situ polymerisation of vinyl monomers in wood to delay boron leaching. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 98-40110. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Yalinkiliç M.K. (2000).** Improvement of boron immobility in the borate-treated wood and composite materials, Ph.D Thesis, Mugla, Turkey.
- Yamaguchi H. (2003).** Silicic acid: boric acid complexes as wood preservatives. *Wood science and technology*, vol.37, pp 287-297.
- Yamaguchi H. (2005).** Silicic acid/boric acid complexes as ecologically friendly wood preservatives. *Forest Products Journal*, vol.55(1), pp 88-92.
- Yamamoto K. and Rokoba M. (1991).** Differences and their causes of CCA and CCB efficacy among some softwoods and hardwoods. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP/3656. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Yazbeck C., Kloppmann W., Cottier R., Sahuquillo J., Debotte G. and Huel G. (2005).** Health Impact Evaluation of Boron in Drinking Water. A Geographical Risk Assessment in Northern France. *Environmental Geochemistry and Health*, vol.27, pp 419-427.
- Yildiz S., Yildiz Ü., Colakoglu G., Gezer E.D. and Temiz A. (2003).** The effects of heat treatment on the specific gravity of beech and spruce wood. *The International Research Group on Wood Preservation*, Doc IRG/WP 03-40254. IRG secretariat. Stockholm, Sweden.
- Zorin Y.A., Makarova V.V., Bychkov V.Z., Kutukov A.S., Smirnov E.I., Fedulov S.A. and Shvorneva L.I. (1981).** Replacing boric acid with calcium borate in the melting of a borosilicate charge. *Glass and Ceramics*, vol.38(9), pp 450-453.

REFERENCES NORMATIVES

Japanese Industrial Standard (JIS) K 1571 2004. Tests methods for determining the effectiveness of wood preservatives and their performance requirements (en japonais).

NF EN 84. Mai 1997. Produits de préservation du bois. Epreuves de vieillissement accéléré des bois traités avant essais biologiques. Epreuve de délavage.

NF EN 117. Août 2005. Produit de préservation du bois. Détermination du seuil d'efficacité contre les espèces Reticulitermes (termites européens). (Méthode de laboratoire).

NF EN 152-2. Juin 1998. Méthodes d'essais des produits de préservation du bois. Méthode de laboratoire pour déterminer l'efficacité préventive d'un traitement de protection du bois ouvré contre le bleuissement fongique.

NF EN 335-1. Janvier 2007. Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois-Définition des classes d'emploi.

NF EN 350-2. Juillet 1994. Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois - Durabilité naturelle du bois massif - Partie 2 : guide de la durabilité naturelle du bois et de l'imprégnabilité d'essences de bois choisies pour leur importance en Europe.

NF EN 460. Juillet 1994. Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois-Durabilité naturelle du bois massif. Guide d'exigences de durabilité du bois pour son utilisation selon les classes de risques

NF EN 599-1. Décembre 1996. Durabilité du bois et des matériaux dérivés du bois-Performances des produits préventifs de préservation du bois établies par des essais biologiques. Partie 1: Spécification par classes de risques.

ASTM D 1360-58. June 1966. Standard method of test for fire retardancy of paints (Cabinet method).

NF EN ISO 3961 T60-203. Juillet 1999. Corps gras d'origine animale et végétale-Détermination de l'indice d'iode.

NF EN ISO 660 T60-204. Juillet 1999. Corps gras d'origine animale et végétale-Détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.

NF EN ISO 3657 T60-206. Décembre 2003. Corps gras d'origine animale et végétale-Détermination de l'indice de saponification

Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Avril 2004. Section 2 : Essai n°202. "*Daphnia* sp., Essai d'immobilisation immédiate et essai de reproduction sur 14 jours."

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	1
LISTE DES ABREVIATIONS	8
CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	10
LISTE DES PUBLICATIONS.....	13
Partie I. Revue bibliographique.....	16
I.1. Préservation du bois: contexte, modalités et objectifs	16
I.1.1. Le bois: un matériau naturel à préserver	16
I.1.2. Les organismes de dégradation du bois.....	16
I.1.2.1. Champignons.....	17
I.1.2.2. Insectes	19
I.1.2.3. Bactéries	20
I.1.2.4. Térébrants marins	20
I.1.3. Méthodologie de la préservation	20
I.1.4. Historique de la préservation chimique du bois	23
I.1.5. Evolution de la politique publique et industrielle de préservation.....	26
I.1.5.1. Existing Substance Regulations (ESR)	26
I.1.5.2. REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals).....	26
I.1.5.3. Directive "Biocide" (Biocidal Products Directive)	27
I.1.5.4. De la substance au procédé	27
I.2. Bore et préservation du bois	29
I.2.1. Généralités.....	29
I.2.1.1. Répartition et propriétés physico-chimiques.....	29
I.2.1.2. Assimilation du bore par les plantes	30
I.2.1.3. Utilisation du bore en médecine.....	30
I.2.1.4. Utilisation du bore dans l'industrie	31
I.2.2. Traitement du bois par des produits borés	31
I.2.2.1. Traitements préventifs.....	31
I.2.2.2. Traitements curatifs.....	33
I.2.2.3. Toxicité du bore	35
I.2.2.4. Ignifugation	38
I.2.2.5. Procédés de dosage du bore	39

I.2.3.	Amélioration de la pénétration et de la rétention du bore	41
I.2.3.1.	Sels métalliques de borates	41
I.2.3.2.	Formulations épaissies	44
I.2.3.3.	Esters de borates	44
I.2.3.4.	Autres borates d'ammonium	48
I.2.3.5.	Agents hydrophobes et finitions	49
I.2.3.6.	Rétention par formation d'un réseau réticulé	51
I.2.3.7.	Complexes acide borique/silice	52
I.2.3.8.	Traitements thermiques additionnels	53
I.3.	Préservation du bois par les huiles végétales	54
I.3.1.	Généralités	54
I.3.1.1.	Définitions	54
I.3.1.2.	Historique d'utilisation des huiles végétales	54
I.3.1.3.	Propriétés physico-chimiques des huiles végétales	56
I.3.2.	Traitements du bois par des huiles végétales	60
I.3.2.1.	Traitements par badigeonnage d'huile	60
I.3.2.2.	Procédés de friture-séchage	61
I.3.2.3.	Mécanismes de transports couplés	63
I.3.2.4.	Propriétés des bois traités	65
I.3.2.5.	Perspectives de développement des traitements à l'huile	70

Partie II. Amélioration de la durabilité du bois par un traitement classique à l'acide borique suivi d'un traitement oléothermique 72

II.1.	Evaluation de l'efficacité des traitements combinés borates-huiles végétales selon les méthodes normalisées japonaises	72
II.1.1.	Matériel et méthodes	72
II.1.1.1.	Préparation des éprouvettes	72
II.1.1.2.	Traitement	73
II.1.1.3.	Lessivage	74
II.1.1.4.	Efficacité de rétention du bore	74
II.1.1.5.	Exposition aux champignons Basidiomycètes	74
II.1.1.6.	Résistance au feu	75
II.1.2.	Résultats	77
II.1.2.1.	Rétention du bore	77

II.1.2.2.	Résistance aux champignons.....	78
II.1.2.3.	Résistance aux termites	84
II.1.2.4.	Résistance au feu	88
II.2.	Evaluation de l'efficacité des traitements combinés borates-huiles végétales selon les normes européennes	94
II.2.1.	Matériel et méthodes	94
II.2.1.1.	Préparation des éprouvettes.....	94
II.2.1.2.	Traitement	94
II.2.1.3.	Lessivage.....	95
II.2.1.4.	Exposition aux termites	95
II.2.2.	Résultats	97
II.3.	Conclusion.....	100

Partie III. Evaluation des émulsions huiles végétales/ eau-DOT pour la préservation du bois..... 102

III.1.	Rappels théoriques: Solubilité et miscibilité des huiles	102
III.2.	Matériel et méthodes	105
III.2.1.	Préparation des émulsions.....	105
III.2.1.1.	Proportion d'eau des émulsions	105
III.2.1.2.	Concentration en bore des solutions aqueuses	105
III.2.1.3.	Stabilisation des émulsions par ajout d'un émulsifiant	105
III.2.1.4.	Production des émulsions	106
III.2.2.	Préparation des éprouvettes.....	108
III.2.3.	Lessivage et efficacité de rétention du bore	108
III.2.4.	Exposition aux termites.....	108
III.3.	Résultats	109
III.3.1.	Lessivage des éprouvettes de rétention	109
III.3.1.1.	Modèle de calcul	109
III.3.1.2.	Analyse des résultats	110
III.3.2.	Résistance aux termites	119
III.3.2.1.	Lessivage	119
III.3.2.2.	Efficacité contre les termites	120
III.4.	Expériences complémentaires d'imprégnation par oléothermie.....	123
III.4.1.	Matériel et méthodes	123

III.4.2.	Résultats	125
III.5.	Conclusion.....	125

Partie IV. Synthèse et évaluation d'un sel d'ammonium borate oléate pour la préservation du bois 128

IV.1.	Matériel et méthodes	128
IV.1.1.	Synthèse d'un N,N Ammonium Borate Oléate.....	128
IV.1.2.	Préparation des éprouvettes.....	129
IV.1.3.	Formulations de traitement.....	130
IV.1.4.	Lessivage.....	130
IV.1.5.	Exposition aux termites.....	130
IV.1.6.	Intéractions du traitement avec le bois.....	130
IV.1.7.	Observations microscopiques.....	131
IV.2.	Résultats	132
IV.2.1.	Synthèse du N,N Ammonium Borate Oléate	132
IV.2.2.	Lessivage.....	133
IV.2.2.1.	Impact du ratio molaire	133
IV.2.2.2.	Impact de la concentration	135
IV.2.3.	Résistance aux termites	136
IV.2.4.	Interactions chimiques entre le produit de traitement et le bois.....	140
IV.2.5.	Observations au microscope électronique à balayage.....	143
IV.3.	Evaluation de l'écotoxicité de l'Ammonium Borate Oléate.....	146
IV.3.1.	Matériel et méthodes	146
IV.3.1.1.	Préparation des solutions d'essais.....	146
IV.3.1.2.	Exposition aux daphnies.....	147
IV.3.2.	Résultats	147
	Témoin filtré.....	148
IV.4.	Conclusion.....	149

Partie V. Evaluation des possibilités de fixation chimique des huiles végétales sur le bois 150

V.1.	Problématique	150
V.2.	Matériel et méthodes.....	151
V.2.1.	Fixation d'un acide gras sur le bois.....	151

V.2.2.	Passage par un anhydride d'acide	152
V.2.2.1.	Production d'un anhydride mixte	152
V.2.2.2.	Traitement	153
V.2.2.5.	Fixation de l'anhydride mixte sur le bois	155
V.2.3.	Analyse des rendements réactionnels	156
V.3.	Résultats	156
V.3.1.	Lessivage et stabilisation dimensionnelle	156
V.3.2.	Réactions glucose/ acides gras-esters	157
V.3.3.	Réactions de formation des anhydrides mixtes	158
V.3.4.	Réactions entre les mélanges anhydrides/acides et des modèles simplifiés des molécules du bois	164
V.4.	Conclusion	171

Partie VI. Composition et vieillissement des huiles végétales.

Impact sur les propriétés des bois traités 174

VI.1.	Rappels théoriques: Altération des huiles végétales	174
VI.1.1.	Hydrolyse des huiles végétales	174
VI.1.2.	Oxydation des huiles végétales	175
VI.2.	Matériel et méthodes	177
VI.2.1.	Modalités du traitement	177
VI.2.2.	Analyse de la dégradation par dosage chimique	178
VI.2.2.1.	Hydrolyse	178
VI.2.2.2.	Oxydation	180
VI.2.3.	Pénétration de l'huile en fonction du degré de vieillissement	181
VI.2.4.	Mouillabilité des surfaces traitées à l'huile	181
VI.2.4.1.	Définition	181
VI.2.4.2.	Matériel et méthodes	185
VI.2.5.	Résistance des bois huilés aux moisissures	186
VI.2.5.1.	Préparation des éprouvettes	186
VI.2.5.2.	Traitement	187
VI.2.5.3.	Exposition aux moisissures	188
VI.2.6.	Développement de mesures indirectes de l'altération des huiles	190
VI.2.6.1.	Viscosimétrie	190
VI.2.6.2.	Densitométrie	191

VI.3. Résultats	191
VI.3.1. Indicateurs du vieillissement	191
VI.3.1.1. Hydrolyse	191
VI.3.1.2. Oxydation	192
VI.3.2. Pénétration de l'huile	193
VI.3.3. Mouillabilité	193
VI.3.3.1. Impact de la dégradation des huiles	194
VI.3.3.2. Influence de la composition d'une huile	195
VI.3.4. Résistance aux moisissures	197
VI.3.5. Mesures indirectes de l'altération des huiles.....	203
VI.3.5.1. Viscosimétrie.....	203
VI.3.5.2. Densitométrie	205
VI.4. Conclusions	206
 CONCLUSION GENERALE	 208
TABLE DES FIGURES	212
INDEX DES TABLEAUX.....	218
BIBLIOGRAPHIE.....	220
REFERENCES NORMATIVES	245
TABLE DES MATIERES	246
ANNEXE A	252
ANNEXE B	258
ANNEXE C	260

ANNEXE A

Tableau 30. Seuils d'efficacité des borates vis-à-vis des Basidiomycètes selon la bibliographie

Espèce	Support du test	Type de test	Seuil de toxicité	Bibliographie
<i>Coniophora cerebella</i> <i>Coniophora puteana</i>	Pin radiata (<i>Pinus radiata</i>)	Soil contact test	0,48% BAE = 2,2 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Harrow 1950)
	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,2% BAE = 0,9 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994) (Findley 1956)
	-	Kolle flash agar test	0,075-0,1% BAE = 0,53-0,73 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994)
	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>) Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	EN 113	DOT 0,32 kg/m ³ ==> 0,09% BAE = 0,39 kg/m ³ BAE	(Lloyd 1997)
	Boîte de petri : 2% malt, 2% agar-agar + sodium borate	¹ hors standard	Concentration borate = 0,09% m/m	(Lloyd et al. 1990)
<i>Poria vaporea</i>	Pin radiata (<i>Pinus radiata</i>)	Soil contact test	0,48% BAE = 2,4 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Harrow 1950)
	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,1% BAE = 0,5 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Findley 1956)
<i>Poria placenta</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>) Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	EN 113	DOT 0,32 kg/m ³ ==> 0,08% BAE = 0,36 kg/m ³ BAE	(Lloyd 1997)
<i>Lenzites trabea</i> <i>Gloeophyllum trabeum</i>	Pin radiata (<i>Pinus radiata</i>)	Soil contact test	0,48% BAE = 2,4 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Harrow 1950)
	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,1-0,3% BAE = 0,5-1,6 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Findley 1956)
	Pitchpin (<i>Pinus spp.</i>)		0,17-0,27% BAE = 0,8-1,28 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Baechler & Roth 1956)
	Chêne (<i>Quercus spp.</i>)		0,23-0,6% BAE = 1,12-2,88 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Baechler & Roth 1956)
	-	Kolle flash agar test	0,075-0,1% BAE = 0,52-0,72 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Becker 1959)
	Waferboard	AWPA Standard Laboratory Test Method to evaluate preservatives in Non-soil Contact Use	0,92% BAE (borax)	(Drysdale 1994), (Knudson 1990)
	Waferboard		0,5% BAE (borax)	(Drysdale 1994), (Laks et al. 1993)
	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>) Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	EN 113	DOT 0,59 kg/m ³ ==> 0,15% BAE = 0,71 kg/m ³ BAE (Pine)	(Lloyd 1997)
	Pin Ponderosa (<i>Pinus ponderosa</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	TIMBOR® 0,16% m/m = 1,24 kg/m ³ ==> 0,2% BAE = 0,9 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Smith 1969)
	Banak (<i>Pinus spp.</i>)		TIMBOR® +1,6% Sodium BCB	(Williams & Amburgey 1987)

			= 0,53-0,54%BAE = 2,40 kg/m ³ BAE	
	Poudre de Banak (<i>virola spp</i>)		TIMBOR® +1,6% Sodium PCP 25-30%BAE m/m = 0,44%BAE = 1,98 kg/m ³ BAE	
<i>Lentinus lepideus</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,1% BAE = 0,5 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Findley 1956)
	Pitchpin (<i>Pinus spp</i>)		0,17-0,27% BAE = 0,8-1,28 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Baechler & Roth 1956)
	-	Kolle flash agar test	0,075-0,1% BAE = 0,54-1,4 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994) (Becker 1959)
<i>Polysticus versicolor</i>	Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,1-0,2% BAE =0,9 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Findley 1956)
	Chêne (<i>Quercus spp.</i>)		0,23-0,4% BAE = 1,12-1,92 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Baechler & Roth 1956)
<i>Merulius lacrymans</i> <i>Serpula lacrymans</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	<0,3% BAE ==> <1,6 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994)
<i>Poria vaillantii</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	<0,3% BAE ==> <1,6 kg/m ³ BAE	(Findley 1956)
<i>Poria monticola</i>	Pitchpin (<i>Pinus spp</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,17-0,27 %BAE = 0,8-1,28 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Baechler & Roth 1956)
	Chêne (<i>Quercus spp</i>)		0,1-0,13 %BAE = 0,48-0,64 kg/m ³ BAE	
<i>Poria Xantha</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,3% BAE = 1,6 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Findley 1956)
<i>Trametes serialis</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,3% BAE = 1,6 kg/m ³ BAE	
<i>Polyporous ragulosus</i>	Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,25-0,23%BAE = 1,5-1,6 kg/m ³ BAE	
<i>Coriolus versicolor</i>	Waferboard traité au borax	Soil jar test (ASTM D 1413-61)	0,32% BAE (0,26% m/m borax anhydre)	(Drysdale 1994), (Knudson 1990)
	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i> , Hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>))	EN 113	DOT 0,76 kg/m ³ ==>0,2% BAE = 0,92 kg/m ³ BAE	(Lloyd 1997)
	milieu: 2% malt, 2% agar-agar + sodium borate	¹ hors standard	Concentration Borate = 0,12% m/m BAE	(Lloyd et al. 1990)
Moisissures et champignons de discoloration				
<i>Alternaria alternata</i>	-	-	0,44% BAE =2 Kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	(Lloyd 1997)
<i>Aureobasidium pullulans</i>	-	-	0,44% BAE = 2 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	(Lloyd 1997)
	Aubier Pitchpin (<i>Pinus spp.</i>)	² hors standard	10% BAE =45 kg/m ³ BAE (DIFFUSOL®)	(Croan 1994)
	Aubier pin (vert) (<i>Pinus spp</i>)	² hors standard	11% BAE=49,5 kg/m ³ BAE (DIFFUSOL®)	
	milieu: 2% malt, 2% agar-agar + sodium borate	³ hors standard	2% BAE= 9 kg/m ³ BAE (DIFFUSOL®) 16% BAE	

			(TIMBOR®) inefficace	
	Panneaux en aubier de Pitchpin (<i>Pinus spp.</i>)	⁴ hors standard	4,4% BAE =19,8 kg/m ³ BAE (3,0% BAE (TIMBOR®)	(Laks et al. 1993)
<i>Phialophora sp.</i>	-	-	0,1-2,0 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	(Lloyd 1997)
<i>Phoma spp.</i>	-	-	2 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	
<i>Rhinocladiella sp.</i>	-	-	0,1 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	
<i>Sclerophoma</i>	-	-	0,1 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	
<i>Torula sp.</i>	-	-	2 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	
<i>Trichloridium asperum</i>	-	-	2 kg/m ³ BAE (Sodium tetraborate)	(Lloyd 1997)
<i>Ceratocystis coerulescens</i>	Aubier Pitchpin (<i>Pinus spp.</i>)	² hors standard	10% BAE = 45 kg/m ³ BAE (DIFFUSOL®)	(Croan 1994)
	Aubier pin (vert) (<i>Pinus spp.</i>)	² hors standard	10% BAE = 45 kg/m ³ BAE (DIFFUSOL®)	
	milieu: 2% malt, 2% agar-agar + sodium borate	³ hors standard	16% BAE (DIFFUSOL®)	

¹ hors standard : La croissance radiale du champignon est enregistrée. Le seuil est la concentration minimale en produit correspondant à une absence de croissance.

² hors standard : Les échantillons sont imprégnés avec des solutions de produit puis exposé au champignon pendant 8 semaines à 27°C.

³ hors standard : On mesure les diamètres des zones non contaminées de boîte de pétri autour de la partie traitée.

⁴ hors standard: Les panneaux sont immergés dans des solutions contenant *A. pullulans*, égouttés 5 secondes puis trempés 5 secondes dans des solutions de borates. La contamination est évaluée visuellement pendant 3 semaines avec comme indice le pourcentage par incrément de 10% de mycélium recouvrant le panneau.

Tableau 31. Seuils d'efficacité des borates vis-à-vis des insectes selon la bibliographie

Espèce	Support du test	Type de test	Seuil de toxicité	Bibliographie
Termites souterrains (Isoptères Rhinotermitidae)				
<i>Heterotermitidae</i> <i>Reticulitermes flavipes</i>	Banak (<i>Virola spp.</i>)	ASTM D3345-74	0,3%BAE = 1,35 kg/m ³ BAE (TIMBOR [®] + 1,6% PCP)	(Williams & Amburgey 1987)
	Poudre de Banak (<i>Virola spp.</i>)		0,25% BAE = 1,12 kg/m ³ BAE (TIMBOR [®] + 1,6% PCP)	
	Pitchpin (<i>Pinus spp.</i>)	Aboveground field test ¹ Floride, USA (16 mois)	0,45% BAE = 2 kg/m ³ BAE (DOT) =>9,9 ASTM log rating * 0,53% BAE = 2,42 kg/m ³ BAE (DOT) =>10,0 ASTM log rating *	(Preston et al. 1985)
	-	-	0,30% BAE (AM-BOR-P) 0,15% BAE (AM-BOR-S) ==> 1% pdm	(Barnes et al. 1989)
	-	-	0,3% BAE	(Williams & Amburgey 1987)
	-	-	0,5% BAE	(Williams & Amburgey 1987), (Gay et al. 1958)
<i>Heterotermitidae</i> <i>Reticulitermes</i> <i>Santonensis</i>	Pin sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	EN 118 Traitement pénétrant	1,5% BAE = 6,74 kg/m ³ BAE (DOT)	(Lloyd 1997)
<i>Coptotermitinae</i> <i>Coptotermes</i>	Pin radiata (<i>Pinus radiata</i>)	-	0,5% BAE = 2,5 kg/m ³ BAE	(Drysedale 1994)
<i>Coptotermitinae</i> <i>Coptotermes lacteus</i>	Pin radiata (<i>Pinus radiata</i>)	-	0,05-0,11% BAE = 0,225-0,495 kg/m ³ BAE	(Drysedale 1994), (Gay et al. 1958)
	Aubier Hoop pine (<i>Araucaria cunninghamii</i>)	"lunchbox" test	0,06-0,2% BAE = 0,27-0,9 kg/m ³ BAE	(Drysedale 1994), (Peters 1991), (Peters & Allen 1993)
<i>Coptotermitinae</i> <i>Coptotermes</i> <i>acinaciformis</i>	Pin radiata (<i>Pinus radiata</i>) Matai (<i>Prumnopitys taxifolia</i>)	-	0,46-0,56% BAE = 2,07-2,57 kg/m ³ BAE	(Drysedale 1994), (Gay et al. 1958)
	Hoop pine (<i>Araucaria cunninghamii</i>)	"lunchbox" test	0,25-0,49% BAE (hiver) =1,43-2,80 kg/m ³ BAE 0,47-0,76% BAE = 2,7-2,37 Kg/m ³ BAE (été)	(Drysedale 1994), (Peters 1991), (Peters & Allen 1993)
<i>Coptotermitinae</i> <i>Coptotermes formosanus</i>	Hem-fir (mixture of western hemlock (<i>Tsuga heterophylla</i>) and amabilis fir (<i>Abies amabilis</i>))	Aboveground test ²	<u>Hawaï, USA (1 an):</u> Témoins: 35% pdm 2,2% BAE ==> 1% pdm (borates) <u>Kagoshima, Japon (2 ans)</u> (IUFRO 0-4 field testing scale**) Témoins ==> 2,2 1,2% BAE ==> 0,3	(Byrne & Morris 1997), (Grace et al. 1994)

			2,2% BAE ==> 0,1 (borates)	
	-	-	0,32% BAE (AM-BOR-S) 0,33% BAE (AM-BOR-P) ==> 1% pdm	(Barnes et al. 1989)
	Matai (<i>Podocarpus spicata</i>)	-	0,46-0,56% BAE = 2,8- 3,4 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Gay et al. 1958)
	Douglas (<i>Pseudsuga menziesii</i>)	Aboveground field test ³ . Hawaï, USA (4 séquences de 10 semaines d'exposition)	2,5% BAE = 11,3 kg/m ³ BAE => 2,4% pdm (40 semaines) 1,2% BAE =5,4 kg/m ³	(Grace & Yamamoto 1994b)
	Douglas (<i>Pseudsuga menziesii</i>)	ASTM D3345-74	0,35% BAE = 1,57 kg/m ³ BAE (TIMBOR [®]) ==>pdm < 10% (après 3 semaines)	(Grace & Yamamoto 1994a)
	hearthwood lumber	Aboveground test method (Tamashiro et al. 1988)	1,02% BAE = 4,59 kg/m ³ BAE (DOT) BAE protection contre dommages sérieux mais dégradations esthétiques	
	Douglas (<i>Pseudsuga menziesii</i>) lumber	ASTM D3345-74 et AWP A E1-72 (4 semaines)	0,74% BAE = 3,33 kg/m ³ BAE (DOT + glycol) ==> 2,13% pdm, 100% mortalité termites	
	Southern yellow pine (<i>pinus</i> spp.)	Aboveground field test ¹ Hawaï (9mois)	0,45% BAE =2,0 Kg/m ³ BAE (DOT) ==> 9,6 ASTM log rating* 1,0% BAE = 4,72 kg/m ³ BAE (DOT) ==> 9,8 ASTM log rating*	(Preston et al. 1985)
	Douglas-fir (<i>Pseudsuga menziesii</i>)	Rétention commerciale recommandée	1% BAE (borates) = 4,5 kg/m ³ BAE 5 kg/m ³ BAE (Afrique) 8 kg/m ³ BAE (Hawaï)	(Lloyd 1997)
Autres termites				
Termitinae Nasutitermitinae: <i>Nasutitermes exitiosus</i> [Hill]	Matai (<i>Podocarpus spicata</i>)	-	1,09% BAE = 6,65 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994), (Preston et al. 1985)
Termites bois humide Termopsidae <i>Zootermopsis angusticollis</i> [Hagen]	-	-	0,5- 1,5% BAE = 2,5- 5,0 kg/m ³ (TIMBOR [®])	
Termites du bois sec Kalotermitidae <i>Cryptotermes domesticus</i> [Haviland]	Etamba (<i>Mangifera zeylanica</i>) et Hevéa (<i>Hevea brasiliensis</i>)	-	0,15% BAE = 0,84 kg/m ³ BAE	(Drysdale 1994)
Coléoptères				
Lyctid beetle <i>lyctus brunneus</i>	Banak (<i>Virola</i> spp.) bois massif et poudre	⁵ hors standard	0,2% BAE = 1,04 kg/m ³ BAE (TIMBOR [®] +1,6% PCP)	(Williams & Amburgey 1987)
	-	-	0,14% BAE	(Williams &

				Amburgey 1987), (Cummins 1939)
	Aubier	Standard Nouvelle Zélande et Australie	0,2% BAE	(Williams & Amburgey 1987)
	Aubier	Japanese Agricultural Standard	0,3% BAE	(Williams & Amburgey 1987), (Amemiya & Cockroft 1982)
	Chêne (<i>Quercus petrae</i> et <i>Quercus robur</i>)	En 20-1 Traitement de surface	0,89% BAE = 6,74 kg/m ³ BAE (DOT)	(Lloyd 1997)
	Chêne (<i>Quercus petrae</i> Mattuschka) et <i>Quercus robur</i>)	En 20-2 Traitement pénétrant	0,33% BAE = 2,51 kg/m ³ BAE (DOT)	(Lloyd 1997)
<i>Anobium punctatum</i> (petite vrillette)	Chêne (<i>Quercus</i> <i>petrae</i> et <i>Quercus</i> <i>robur</i>)	EN 49-1 Traitement de surface	1,38% BAE = 10,36 kg/m ³ BAE (DOT)	(Lloyd 1997)
		EN 49-2 Traitement pénétrant	0,05% BAE = 0,36 kg/m ³ BAE (DOT)	(Lloyd 1997)
<i>Hylotrupes bajulus</i> (capricorne)	Pin Sylvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	EN 47 Traitement pénétrant	0,18% BAE = 0,83 kg/m ³ BAE (DOT)	(Lloyd 1997)

¹Aboveground field test : Les éprouvettes (10 par rétention) sont placées horizontalement au sommet de pièces de béton à 100 mm du sol dans un endroit reconnu pour son risque termites élevé. Des pièces d'aubier non traitées (250x20x20 mm) sont placées verticalement le long du block de béton afin d'acheminer les termites vers la zone d'essai. D'autres pièces non traitées sont placées autour des éprouvettes afin d'entretenir la colonie. L'ensemble est placé dans des boîtes fermées (650 X 650 mm et 150 mm de haut) afin de maintenir le système dans le noir et isolé des intempéries.

² Aboveground test : Les éprouvettes sont déposées sur des blocks de béton en zone à risque termites élevé. Des pièces non traitées sont placées verticalement afin d'acheminer les termites puis le tout est recouvert de boîtes en plastique ou en contreplaqué afin d'isoler des intempéries.

³ Aboveground field test : Chaque planche à tester est placée afin de couvrir l'ouverture des boîtes contenant des termites, faites de Douglas non traité placées sur le sol. Le tout est recouvert de boîtes métalliques cylindriques dont le fond a préalablement été retiré.

* ASTM log rating : 10 (non attaqué), 9, 7, 4, 0 (détruit).

** IUFRO 0-4 field testing scale : 0 = non attaqué. 4 = attaque totale.

⁵ hors standard: Des éprouvettes traitées avec TIMBOR® et d'autres non traitées sont exposées aux larves de *Lyctus brunneus* à 750-80°F et 70-80% RH pendant 6 mois.

ANNEXE B

Tableau 32. Table de Taguchi L25 (5^6). Plan d'expérience fractionnaire à 25 essais. 3 facteurs ayant chacun 5 niveaux.

L25 (5^6)						
	1	2	3	4	5	6
1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4	4
5	1	5	5	5	5	5
6	2	1	2	3	4	5
7	2	2	3	4	5	1
8	2	3	4	5	1	2
9	2	4	5	1	2	3
10	2	5	1	2	3	4
11	3	1	3	5	2	4
12	3	2	4	1	3	5
13	3	3	5	2	4	1
14	3	4	1	3	5	2
15	3	5	2	4	1	3
16	4	1	4	2	5	3
17	4	2	5	3	1	4
18	4	3	1	4	2	5
19	4	4	2	5	3	1
20	4	5	3	1	4	2
21	5	1	5	4	3	2
22	5	2	1	5	4	3
23	5	3	2	1	5	4
24	5	4	3	2	1	5
25	5	5	4	3	2	1

ANNEXE C

TABLE N° V	FRACTILES DE LA LOI $F(v_1, v_2)$	$P = 0,95$
------------	-----------------------------------	------------

v_2	DEGRÉS DE LIBERTÉ DU NUMÉRATEUR : v_1													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245	246	247
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71	8,69	8,67
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,84	5,82
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,60	4,58
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,92	3,90
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,49	3,47
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,20	3,17
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	2,99	2,96
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86	2,83	2,80
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,70	2,67
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,60	2,57
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,51	2,48
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,44	2,41
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,38	2,35
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,33	2,29
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,33	2,28	2,25
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,24	2,21
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,21	2,18
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,17	2,14
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,15	2,12
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,12	2,09
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,10	2,07
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,08	2,05
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,06	2,03
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,04	2,01
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,03	2,00
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,01	1,98
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,00	1,97
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	1,99	1,96
32	4,15	3,29	2,90	2,67	2,51	2,40	2,31	2,24	2,19	2,14	2,07	2,01	1,97	1,94
34	4,13	3,28	2,88	2,65	2,49	2,38	2,29	2,23	2,17	2,12	2,05	1,99	1,95	1,92
36	4,11	3,26	2,87	2,63	2,48	2,36	2,28	2,21	2,15	2,11	2,03	1,98	1,93	1,90
38	4,10	3,24	2,85	2,62	2,46	2,35	2,26	2,19	2,14	2,09	2,02	1,96	1,91	1,88
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,90	1,87
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,95	1,89	1,85	1,81
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,82	1,78
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,89	1,84	1,79	1,75
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,88	1,82	1,77	1,73
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,86	1,80	1,75	1,71
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,85	1,79	1,75	1,71
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,64	1,60

Pour les valeurs de F comprises entre 0 et 1, on a :

$$F_{1-P}(v_1, v_2) = \frac{1}{F_P(v_2, v_1)}$$

TABLE N° V	FRACTILES DE LA LOI $F(v_1, v_2)$	$P = 0,95$
------------	-----------------------------------	------------

DEGRÉS DE LIBERTÉ DU NUMÉRATEUR : v_1													
16	18	20	22	24	26	28	30	40	60	100	∞	v_2	
246	247	248	249	249	249	250	250	251	252	253	254	1	1
19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	2	2
8,69	8,67	8,66	8,65	8,64	8,63	8,62	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	3	3
5,84	5,82	5,80	5,79	5,77	5,76	5,75	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	4	4
4,60	4,58	4,56	4,54	4,53	4,52	4,50	4,50	4,46	4,43	4,41	4,37	5	5
3,92	3,90	3,87	3,86	3,84	3,83	3,82	3,81	3,77	3,74	3,71	3,67	6	6
3,49	3,47	3,44	3,43	3,41	3,40	3,39	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23	7	7
3,20	3,17	3,15	3,13	3,12	3,10	3,09	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	8	8
2,99	2,96	2,94	2,92	2,90	2,89	2,87	2,86	2,83	2,79	2,76	2,71	9	9
2,83	2,80	2,77	2,75	2,74	2,72	2,71	2,70	2,66	2,62	2,59	2,54	10	10
2,70	2,67	2,65	2,63	2,61	2,59	2,58	2,57	2,53	2,49	2,46	2,40	11	11
2,60	2,57	2,54	2,52	2,51	2,49	2,48	2,47	2,43	2,38	2,35	2,30	12	12
2,51	2,48	2,46	2,44	2,42	2,41	2,39	2,38	2,34	2,30	2,26	2,21	13	13
2,44	2,41	2,39	2,37	2,35	2,33	2,32	2,31	2,27	2,22	2,19	2,13	14	14
2,38	2,35	2,33	2,31	2,29	2,27	2,26	2,25	2,20	2,16	2,12	2,07	15	15
2,33	2,30	2,28	2,25	2,24	2,22	2,21	2,19	2,15	2,11	2,07	2,01	16	16
2,29	2,26	2,23	2,21	2,19	2,17	2,16	2,15	2,10	2,06	2,02	1,96	17	17
2,25	2,22	2,19	2,17	2,15	2,13	2,12	2,11	2,06	2,02	1,98	1,92	18	18
2,21	2,18	2,16	2,13	2,11	2,10	2,08	2,07	2,03	1,98	1,94	1,88	19	19
2,18	2,15	2,12	2,10	2,08	2,07	2,05	2,04	1,99	1,95	1,91	1,84	20	20
2,16	2,12	2,10	2,07	2,05	2,04	2,02	2,01	1,96	1,92	1,88	1,81	21	21
2,13	2,10	2,07	2,05	2,03	2,01	2,00	1,98	1,94	1,89	1,85	1,78	22	22
2,11	2,07	2,05	2,02	2,00	1,99	1,97	1,96	1,91	1,86	1,82	1,76	23	23
2,09	2,05	2,03	2,00	1,98	1,97	1,95	1,94	1,89	1,84	1,80	1,73	24	24
2,07	2,04	2,01	1,98	1,96	1,95	1,93	1,92	1,87	1,82	1,78	1,71	25	25
2,05	2,02	1,99	1,97	1,95	1,93	1,91	1,90	1,85	1,80	1,76	1,69	26	26
2,04	2,00	1,97	1,95	1,93	1,91	1,90	1,88	1,84	1,79	1,74	1,67	27	27
2,02	1,99	1,96	1,93	1,91	1,90	1,88	1,87	1,82	1,77	1,73	1,65	28	28
2,01	1,97	1,94	1,92	1,90	1,88	1,87	1,85	1,81	1,75	1,71	1,64	29	29
1,99	1,96	1,93	1,91	1,89	1,87	1,85	1,84	1,79	1,74	1,70	1,62	30	30
1,97	1,94	1,91	1,88	1,86	1,85	1,83	1,82	1,77	1,71	1,67	1,59	32	32
1,95	1,92	1,89	1,86	1,84	1,82	1,80	1,80	1,75	1,69	1,65	1,57	34	34
1,93	1,90	1,87	1,85	1,82	1,81	1,79	1,78	1,73	1,67	1,62	1,55	36	36
1,92	1,88	1,85	1,83	1,81	1,79	1,77	1,76	1,71	1,65	1,61	1,53	38	38
1,90	1,87	1,84	1,81	1,79	1,77	1,76	1,74	1,69	1,64	1,59	1,51	40	40
1,85	1,81	1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,69	1,63	1,58	1,52	1,44	50	50
1,82	1,78	1,75	1,72	1,70	1,68	1,66	1,65	1,59	1,53	1,48	1,39	60	60
1,79	1,75	1,72	1,70	1,67	1,65	1,64	1,62	1,57	1,50	1,45	1,35	70	70
1,77	1,73	1,70	1,68	1,65	1,63	1,62	1,60	1,54	1,48	1,43	1,32	80	80
1,76	1,72	1,69	1,66	1,64	1,62	1,60	1,59	1,53	1,46	1,41	1,30	90	90
1,75	1,71	1,68	1,65	1,63	1,61	1,59	1,57	1,52	1,45	1,39	1,28	100	100
1,64	1,60	1,57	1,54	1,52	1,50	1,48	1,46	1,39	1,32	1,24	1,00	∞	∞

Pour v_1 et $v_2 > 30$, une bonne approximation est donnée par la formule :

$$F_{0,95}(v_1, v_2) = \exp \left[\frac{2,3262}{\sqrt{(v_1^{-1} + v_2^{-1}) - 0,475}} - 1,5681(v_1^{-1} - v_2^{-1}) \right]$$

Figure 79. Fractiles de loi de Fisher pour un niveau de confiance de $p = 0.95$

RESUME

Le marché de la préservation du bois recherche des alternatives aux traitements anciens, efficaces mais généralement toxiques pour l'environnement comme pour l'Homme. L'étude propose d'évaluer l'amélioration de résistance biologique apportée par l'utilisation de borates combinés à des huiles végétales. Les borates reconnus pour leur efficacité biocide mais lessivés sont en partie retenus par l'ajout d'huile végétale, le tout forme un traitement efficace et à faible impact environnemental contre les champignons et les termites. Les combinaisons simples se sont avérées plus efficaces que les émulsions. La synthèse d'un sel d'ammonium borate oléate s'est également montrée prometteuse. L'amélioration des traitements à l'huile s'est en revanche montrée compliquée, l'impossibilité de fixer l'huile sur le bois, la sensibilité des huiles dégradées aux moisissures et la réaction au feu des bois huilés sont autant de facteur limitant pour l'instant l'usage de ces traitements.

TITLE

Utilization of borates/vegetable oil combined treatments to improve service life of non durable wood species

ABSTRACT

Wood preservation industry is looking for efficient treatments with low mammalian toxicity to replace old heavy duty treatments. Our study evaluates the increase of wood service life provided by borates/vegetable oil combined treatments. Borates are known to be efficient against wood destroying organisms but are easily leached out. Hydrophobic vegetable oils allow to keep some boron after leaching and provide a good resistance to termites and decay fungi. Succession of classical treatments is more efficient than boron/oil emulsions. Synthesis of a new borate ammonium oléate salt shows good performances for leaching and biological resistance. Improvement of vegetable oil treatments does not show good results. Impossibility to chemically fix oil onto wood, sensibility of degraded oil to mould and weak resistance of oil treated wood to fire limit by now utilization of oil treatments.

DISCIPLINE : MECANIQUE

MOTS-CLES : BORATES, HUILES VEGETALES, COMBINAISONS, LESSIVAGE RETARDE, RESISTANCE BIOLOGIQUE

LABORATOIRE DE MECANIQUE ET GENIE CIVIL - UMR 5508

UNIVERSITE MONTPELLIER II. CC048 PLACE EUGENE BATAILLON

34095 MONTPELLIER CEDEX 5