



HAL
open science

Effet de la variabilité intra et interspécifique du bois sur les procédés de traitement thermique

Joël Hamada

► **To cite this version:**

Joël Hamada. Effet de la variabilité intra et interspécifique du bois sur les procédés de traitement thermique. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0254 . tel-01532433

HAL Id: tel-01532433

<https://theses.hal.science/tel-01532433>

Submitted on 2 Jun 2017

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Science du Bois et des Fibres

par

Joël **HAMADA**

EFFET DE LA VARIABILITÉ INTRA ET INTERSPÉCIFIQUE DU BOIS SUR LES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT THERMIQUE

Directeur de thèse : Philippe **GÉRARDIN** Co-directrice : Anélie **PÉTRISSANS**

Soutenue publiquement le 16 novembre 2016 devant la commission d'examen formée de :

Rapporteurs:

Marco **FIORAVANTI**
Robert **COLLET**

Professeur, Università di Firenze
Maître de conférences, École Nationale Supérieure d'Arts et
Métiers, Cluny

Examineurs:

Alexander **PFRIEM**
Meriem **FOURNIER**
Thierry **DUVAUT**
Mathieu **PÉTRISSANS**
Anélie **PÉTRISSANS**
Philippe **GÉRARDIN**

Professeur, Hochschule für nachhaltige Entwicklung, Eberswalde
Professeur, AgroParisTech - Centre de Nancy
Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims
Professeur, Université de Lorraine
Maître de Conférences, Université de Lorraine
Professeur, Université de Lorraine

Invité:

Frédéric **MOTHE**

Chargé de Recherche, INRA

Remerciements

Ce mémoire de thèse est le fruit des travaux réalisés au sein du Laboratoire d'Études et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMaB) dans les bâtiments du Campus Sciences de l'Université de Lorraine et le Laboratoire d'Études des Ressources Forêt-Bois (LERFoB) au sein de l'INRA Champenoux.

Je tiens à remercier toutes les personnes physiques ou morales qui, de près ou de loin, ont permis la réalisation des travaux consignés dans ce mémoire en commençant par mon directeur de thèse Philippe Gérardin et ma co-directrice de thèse Anélie Pétrissans pour leur encadrement et la confiance qu'ils m'ont accordée dans le développement de ce projet.

Merci à toute l'équipe du LERFoB pour l'accueil au sein de l'INRA et la contribution à la réalisation des travaux. Je remercie particulièrement Charline Freyburger, Pierre Gelhaye, Julien Ruelle, Frédéric Mothe et Francis Colin pour l'aide apportée dans la réalisation des travaux d'échantillonnage et la caractérisation de mes échantillons de bois ainsi que dans l'interprétation des résultats.

Merci également à l'ensemble des membres du LERMaB (Campus Science et ENSTIB) avec qui j'ai passé toutes ces trois années de doctorat. Je remercie particulièrement Monsieur Stéphane Dumarçay pour toute l'aide apportée durant toutes ces années. Merci pour le soutien et surtout la patience grâce à laquelle j'ai pu mieux me servir du matériel du laboratoire. Merci également à Monsieur Mathieu Pétrissans pour son accompagnement dans l'utilisation du four pilote, ainsi qu'à son équipe technique de l'IUT d'Épinal pour les services qu'ils m'ont rendus lors de mes séjours dans leurs installations.

Merci à Corinne, Leätitia, Nicolas et Manu pour tout leur support logistique et la bonne ambiance. Merci également à l'ensemble des étudiants, doctorants et post-docs du LERMaB avec qui j'ai partagé des moments de convivialité, en particulier Jérémy, Mathieu, François, Aurélia, Zineb, Solafa, Zahra, Thomas et Thibaut. Un grand merci à Hubert Chapuis, Béatrice George et Dominique Perrin pour leurs causeries enrichissantes.

Je remercie l'École Doctorale RP2E et l'Université de Lorraine pour l'ensemble des outils de formation scientifique, professionnelle et personnelle mis à ma disposition durant ces trois années de doctorat pour m'accompagner dans mon processus de formation. Merci à Christine Fivet et l'ensemble de mes collègues représentants des doctorants (Fanny, Fenjeng, Jérémy et Émilien) pour cette belle expérience.

Enfin, je remercie la Région Lorraine et le LabEx ARBRE pour leur soutien financier.

“Iniziare un nuovo cammino spaventa... Ma dopo ogni passo che percorriamo ci rendiamo conto di quanto era pericoloso rimanere fermi.”

« Emprunter un nouveau sentier nous effraie... Mais après chaque pas que nous posons nous comprenons combien il était très dangereux de rester sur place. »

Roberto Benigni

Liste des figures

Figure 1: Répartition des sites de production du bois traité thermiquement en Europe (Josset et Masson 2015)	3
Figure 2: Répartition des sites de production du bois traité thermiquement en France (Josset et Masson 2015)	3
Figure 3: Exemples d'applications du bois traité thermiquement a) bardage, b) bords de piscine, c) mobilier de jardin, d) lambris, e) parquet	4
Figure 4: Relation entre la masse volumique de différentes essences et leur thermo-dégradation à 230 °C, l'effet est plus marqué chez les feuillus [Chaouch 2011]	8
Figure 5: Section d'un tronc d'arbre illustrant les parties composantes [<i>image Google</i>].....	13
Figure 6: Différentes échelles d'observation du matériau bois (Harrington 1999).....	15
Figure 7: Chêne sessile ou rouvre (<i>Quercus petraea</i> Liebl.), feuilles et glands [Schwetzinger Hardt]; distribution géographique (France: volume sur pied en m ³ par km ² , par région forestière nationale)	15
Figure 8: Coupe transversale d'un chêne sessile montrant les éléments anatomiques [Huber 2008].....	16
Figure 9: Sapin pectiné (<i>Abies alba</i> Mill.) : (a) écorce gris argenté à petites vésicules de résine, (b) rameau et face inférieure des aiguilles, (C) répartition géographique	17
Figure 10: Coupe transversale d'un sapin pectiné montrant les éléments anatomiques [Huber 2008].....	17
Figure 11: Structure anatomique d'une trachéide (Chimie du bois http://www.auvergne.udppc.asso.fr)	18
Figure 12: Structure moléculaire du β-D-glycopyranose, unité de base de la cellulose	18
Figure 13: Liaisons hydrogène intra et inter moléculaires entre deux chaînes adjacentes de cellulose [Navi et Heger 2005].....	19
Figure 14: Structures des sucres constituant les hémicelluloses (Jodin 1994)	19
Figure 15: Motifs précurseur de la synthèse des lignines selon [Fengel et Wegener 1989]...	20
Figure 16: Une structure de lignine de d'épicéa selon [Fengel et Wegener 1983]	20
Figure 17: Anisotropie de retrait du bois [Terry Brown].....	24

Figure 18: Quelques exemples de variations inter et intraspécifiques de la masse volumique au diamètre à hauteur de poitrine [<i>Image Daya et Boudaia 2015</i>]	26
Figure 19 : Effets des conditions de croissance différentes chez le chêne.....	30
Figure 20: Modifications chimiques des constituants du bois lors du traitement thermique [Source : Thermowood]	36
Figure 21: Exemple de décomposition d'hémicelluloses par rupture de liaison $\beta(1-4)$ (Nguila 2008).....	37
Figure 22: Chemin de formation du furfural (Nguila 2008)	38
Figure 23: Réaction de condensation de la lignine via la formation d'ion carbanium (Weiland et Guyonnet 2003).....	39
Figure 24: Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de thermo-dégradation (ML) et celle (WL) causée par un champignon de pourriture brune, <i>Poria placenta</i> [Chaouch 2011]41	
Figure 25: Stabilité dimensionnelle de quelques essences obtenue par réтификаtion® [Guyonnet]	42
Figure 26: Pertes du module de rupture statique 4 points causées par réтификаtion® [Guyonnet]	43
Figure 27: Four Bois rétififié® (http://www.thermotreatedwood.com).....	44
Figure 28: Four Perdure® 12 m ³ [PCI Industries Inc.]	45
Figure 29: Four Thermo Wood (http://www.thermotreatedwood.com)	46
Figure 30: Four WDE Maspell (http://www.wde-maspell.it).....	46
Figure 31: Four Menz Holz (http://www.thermotreatedwood.com).....	47
Figure 32: Préparation des planches de chêne sessile à la caractérisation avant le traitement thermique.....	50
Figure 33: Rayons de chêne sessile stockés dans les locaux de l'INRA Champenoux	50
Figure 34: Schéma représentatif des deux modalités de sylviculture expérimentale du sapin pectiné de la forêt domaniale de Mont-Sainte Marie	51
Figure 35: Schéma décrivant le tronçonnage tel que réalisé sur les 4 arbres de sapin pectiné52	
Figure 36: Le scanner du LERFoB (General Electric BrightSpeed Excel4 2007).....	53
Figure 37: Dispositif du four pilote macro-thermobalance [LERMaB].....	55

Figure 38: Dispositif opératoire du principe de traitement thermique par conduction [LERMaB].....	55
Figure 39 : Étapes de traitement thermique permettant d'atteindre 12 % de perte de masse sur du sapin pectiné.....	57
Figure 40: Photos montrant des planches de sapin pectiné avec les lignes de découpes des nœuds à gauche et les cernes de croissance rapide à droite	57
Figure 41: Photo montrant la préparation des barreaux à partir des rayons du chêne sessile.	59
Figure 42 : Schémas de découpe des barrettes à partir d'une rondelle phase 1 à gauche, phase 2 à droite.....	60
Figure 43: Photo montrant la découpe d'une barrette de chêne à la fraise	60
Figure 44: Photos de barrettes du chêne (droite) et du sapin (gauche)	60
Figure 45: Disposition et surface d'image de densité des cernes obtenue par microtomographe	61
Figure 46: Délimitation des cernes le long du rayon	61
Figure 47: Moyenne de la densité du cerne par zone.....	62
Figure 48: Photo de l'équipement d'analyse thermogravimétrique (ATG) de METTLER TOLEDO [LERMaB].....	62
Figure 49: Schéma interne du système ATG METTLER TOLEDO	63
Figure 50: Photo montrant le porte échantillon METTLER en situation de four ouvert	63
Figure 51: Courbes ATG montrant l'évolution de la masse en noir en fonction de la température en rouge pour un programme de traitement à 220 °C 2 h	63

Liste des tableaux

Tableau 1: Les cellules formées par le cambium..... 14

Tableau 2: Variabilité interarbre de 5 chênes sessiles (*Quercus petraea* Liebl.) *Compte-rendu d'essai : Variabilité géographique de la teneur en extractibles des chênes rouvres français. G. Snakkers, J. Chaumet. 49

Tableau 3. Variabilité interarbre de 2 chênes sessiles (*Quercus petraea* Liebl.) *Compte-rendu d'essai : Variabilité géographique de la teneur en extractibles des chênes rouvres français. G. Snakkers, J. Chaumet 59

Table des matières

Introduction générale.....	1
Contexte, objectifs et méthodologie de la thèse.....	1
Les défis du bois traité thermiquement	4
Problématique du sujet / verrou scientifique.....	6
Objectif général de la thèse	8
Chapitre I - ÉTAT DE L'ART	12
I.1 Le bois, ses propriétés et leur variabilité	12
I.1.1 De l'échelle de l'arbre à la cellule du bois.....	12
I.1.2 Anatomie des espèces de bois étudiées.....	15
I.1.2.1 Anatomie du chêne sessile (<i>Quercus petraea</i> Liebl.).....	15
I.1.2.2 Anatomie du sapin pectiné (<i>Abies alba</i> Mill.).....	16
I.1.3 Les propriétés intrinsèques du bois.....	17
I.1.3.1 La composition chimique du bois	18
I.1.3.2 Les propriétés physiques du bois	21
I.1.3.3 Les propriétés mécaniques du bois	25
I.1.4 Échelles de variabilité naturelle des propriétés du bois.....	25
I.1.4.1 L'origine.....	25
I.1.4.2 Entre espèces, au sein d'une espèce et entre peuplements	26
I.1.4.3 Interarbre.....	26

I.1.4.4 Intra-arbre.....	27
I.1.4.5 Intracerne d'accroissement	27
I.1.5 Facteurs influençant les propriétés du bois.....	27
I.1.5.1 La biologie	28
I.1.5.2 La provenance	28
Conclusion	33
I.2 Le traitement thermique.....	34
I.2.1 Historique.....	34
I.2.2 Principe de la modification du bois par la chaleur et ses effets sur les propriétés du bois	36
I.2.2.1 Modifications chimiques intervenant au cours du traitement thermique	36
I.2.2.2 Les effets du traitement thermique sur les propriétés physiques du bois	40
I.2.2.3 Les effets du traitement thermique sur les propriétés mécaniques du bois	43
I.2.3 Quelques technologies de traitement thermique du bois	43
Chapitre II - MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	48
II.1 Matériel végétal	48
II.1.1 Étude à l'échelle de planches.....	48
II.1.1.1 Échantillonnage du chêne sessile	48
II.1.1.2 Échantillonnage du sapin pectiné	51
II.1.1.3 Caractérisation des planches à l'aide du scanner à rayons X.....	52
II.1.1.4 Traitement thermique au four sous vide.....	54

II.1.2 Étude à l'échelle de cerne.....	58
II.1.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	62
II.1.2.3 Conduite d'analyse thermogravimétrique	63
II.1.2.4 Analyse chimique	64
Cas du chêne.....	64
Cas du sapin	64
Chapitre III - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	68
Introduction	68
III.1 Les variations naturelles de la densité du chêne sessile et leurs effets sur la thermo-dégradation du bois.....	70
III.1.2 Conclusion.....	84
III.2 Variabilité intraspécifique de la stabilité thermique du bois du chêne ses sile en fonction de la position radiale.....	86
III.2.2 Conclusion.....	86
III.3 Effet de la position radiale du bois sur la cinétique de dégradation ther mique du sapin pectiné (<i>Abies alba</i> Mill.)	100
III.3.2 Conclusion.....	113
III.4 Effet de la gestion forestière d'un peuplement de sapin pectiné sur la mo dification thermique du bois.....	116
III.4.2 Conclusion.....	132
Conclusion générale et perspectives	134

Références bibliographiques	1388
--	-------------

Introduction générale

Contexte, objectifs et méthodologie de la thèse

Les enjeux liés à l'utilisation du bois sont nombreux. D'un point de vue environnemental, le bois est un matériau renouvelable capable de lutter contre l'accroissement de l'effet de serre en limitant les rejets de CO₂ et en séquestrant le carbone durant la période d'utilisation du matériau. D'un point de vue technologique, le bois possède de nombreux avantages : c'est un matériau facile à usiner, léger et facilement transportable, doté de propriétés mécaniques et isolantes exceptionnelles et possédant un aspect esthétique très prisé faisant de ce dernier un matériau de construction de premier choix. Enfin, d'un point de vue socio économique, le bois est un matériau abondant permettant un développement économique local. L'importance de la filière forêt-bois est donc majeure et les avantages qu'offre le bois par rapport aux matériaux concurrents tels que les plastiques, l'acier ou le béton sont nombreux.

Cependant, malgré ses nombreux avantages, le bois présente un inconvénient majeur lié à son origine naturelle. En effet, en tant que matériau biologique, le bois est susceptible d'être dégradé notamment sous l'action des agents biologiques tels que les champignons de pourritures (brunes, blanches et molles) se nourrissant de la matière ligneuse constituant le bois, des bactéries et des insectes xylophages. Parallèlement à ces agents biotiques, le bois est également susceptible d'être dégradé par des agents abiotiques tels que le rayonnement UV, la chaleur, l'humidité et différents agents physico-chimiques. Ces risques potentiels rendent l'utilisation du bois délicate, laquelle s'est toujours posée en casse-tête pour l'homme depuis des siècles dans le cadre d'une perpétuelle recherche de compromis entre avantages et inconvénients.

Jusqu'à tout récemment, le seul moyen d'augmenter la durabilité du bois était l'imprégnation de produits biocides à l'intérieur du matériau. Bien que des progrès notables aient été faits en vue de diminuer la toxicité des principes actifs et d'améliorer la fixation de ces produits dans le bois en limitant la quantité nécessaire utile pour traiter le bois ainsi que leur relargage dans l'environnement, l'opinion publique les considère comme nocifs pour la santé humaine conduisant les instances législatives européennes à mettre en place des mesures pour limiter leurs nuisances.

Dans ce contexte, la mise en place de la Directive Produits Biocides (DPB) 98/8/CE du 16 février 1998¹ a profondément modifié les pratiques de méthodes de préservation ayant jadis servi à la protection du bois pour des applications traditionnelles. Dans une démarche de développement durable, l'utilisation traditionnelle du bois se doit plus que jamais de relever des défis liés à ces réglementations de plus en plus contraignantes. Ces nouvelles réglementations limitent fortement le nombre de produits bois pouvant être utilisés pour

¹ La Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides afin d'assurer un haut niveau de protection pour l'homme et l'environnement et le bon fonctionnement du marché commun.

traiter le bois ouvrant des possibilités pour l'utilisation de nouvelles alternatives telles que **les traitements chimiques ou thermiques du bois**.

Le traitement thermique est une technique de modification du bois qui consiste à le chauffer modérément aux alentours de 200°C dans une atmosphère pauvre en oxygène. De telles conditions peuvent s'obtenir par saturation du milieu par de la vapeur d'eau, par un balayage du milieu par un gaz neutre comme l'azote, par immersion dans de l'huile, ou alors par dépression (sous vide) selon les technologies envisagées (les technologies seront décrites plus tard dans les prochains paragraphes). Par suite des transformations chimiques des constituants pariétaux du bois survenues lors du traitement, certaines propriétés du matériau (qui seront développées dans les prochains paragraphes) se voient améliorées. Le nouveau matériau se caractérise ainsi par:

- ✓ une meilleure stabilité dimensionnelle
- ✓ une meilleure durabilité face aux attaques des champignons de pourriture
- ✓ une couleur modifiée, le bois devenant brun plus foncé
- ✓ des propriétés mécaniques modifiées affaiblies (diminution du MOE et MOR)²

Cette méthode de préservation du bois sans ajout de produit chimique apparaît comme une alternative aux procédés traditionnels basés sur l'imprégnation de produits chimiques. En effet, elle permet de répondre aux problèmes de santé humaine et de sécurité environnementale couramment posés par l'usage de biocides. Par ailleurs, l'absence de biocides permet de retraiter facilement les bois en fin de vie utile (recyclage, valorisation, élimination).

On dénombre plusieurs sites de production du bois traité thermiquement repartis principalement en Europe mais aussi en Amérique du Nord, Japon et Chine (Militz 2002). En Europe, c'est à partir des années 1990 que le bois traité thermiquement a connu son essor. Aujourd'hui, on y compte plus de 80 entreprises (**figure 1**), dont la capacité de production annuelle totale a atteint les 382 000 m³ en 2015 (Josset et Masson 2015). La production européenne s'est accélérée grâce à la technologie finlandaise Thermowood® mondialement reconnue, dont nombre de producteurs se sont dotés pour leur implantation industrielle. La France et l'Allemagne sont les deux plus gros producteurs européens, derrière la Finlande, avec, respectivement, 30 000 m³ et 55 000 m³ de capacité annuelle de production en 2015. Au niveau national, la France comptait environ 18 sites de production de bois traité thermiquement en 2015 (**figure 2**).

² MOE : Mesure de la capacité d'un matériau à être déformable et retrouver sa forme après relâchement de la contrainte. MOR : Mesure de la charge maximale supportable par un matériau sans que ce dernier rompe définitivement.

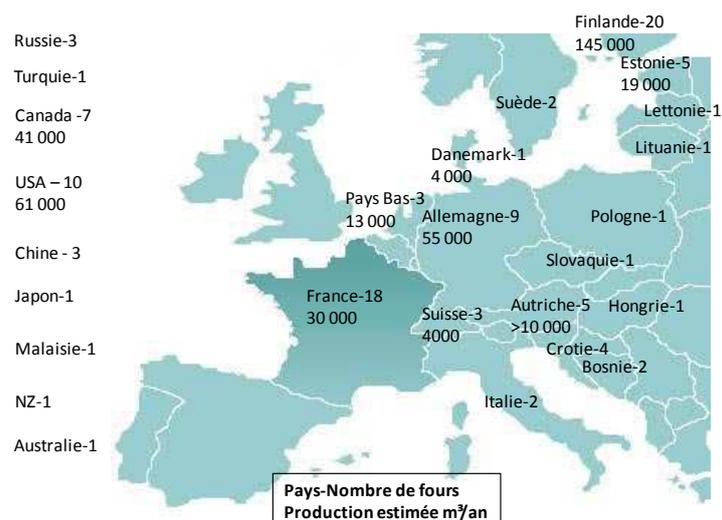


Figure 1 : Répartition des sites de production du bois traité thermiquement en Europe (Josset et Masson 2015)

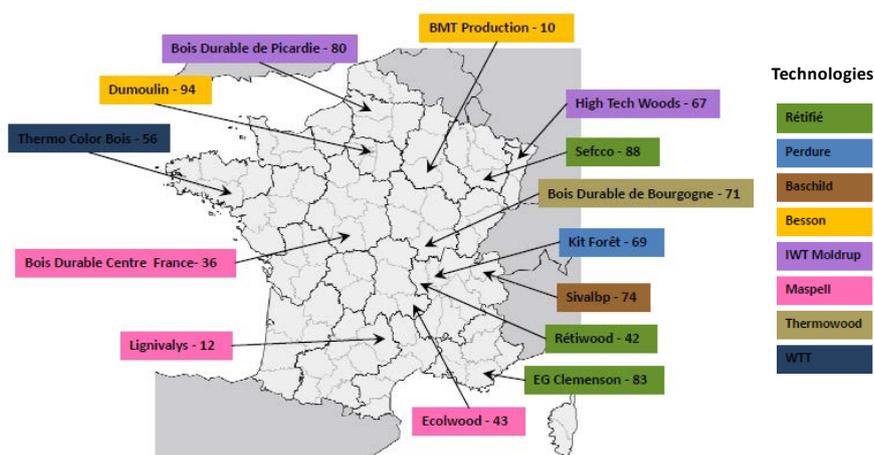


Figure 2 : Répartition des sites de production du bois traité thermiquement en France (Josset et Masson 2015)

Le traitement thermique en France concerne principalement des essences à faible durabilité naturelle comme le peuplier (*Populus ssp*), le hêtre commun (*Fagus sylvatica*), le frêne (*Fraxinus excelsior*), le bouleau (*Betula pendula*), l'érable (*Acer*), le tilleul (*Tilia*), le charme commun (*Carpinus betulus*), l'aulne (*Alnus*), l'épicéa (*Picea abies*), le sapin (*Abies alba*), le pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) dans le but d'améliorer leur résistance biologique. D'autres essences plus durables telles que le chêne (*Quercus*) et le châtaignier (*Castanea sativa*) sont également traitées pour renforcer la teinte foncée dans la masse du bois.

Grâce à l'amélioration de ses performances et de son esthétique, le bois traité thermiquement se positionne comme concurrent des bois tropicaux sur des segments de marché plutôt haut de gamme (Abibois 2012)³. Toutefois, en raison de ses propriétés technologiques non encore certifiées (Hakan 2009), la prudence veut qu'aujourd'hui il soit réservé aux seules applications non structurales. Ainsi, les débouchés du bois traité thermiquement concernent le bardage, les lames de terrasse, les lambris, le parquet, le mobilier de jardin, les bords de

³ Réseau professionnel du bois de Bretagne

piscines... Ce faisant, le traitement thermique permet également de valoriser les essences tempérées peu durables et actuellement peu utilisées et de valoriser les bois altérés par le bleuissement (résineux) ou les taches de coloration (feuillus). La **figure 3** présente quelques utilisations du bois traité thermiquement.



Figure 3 : Exemples d'applications du bois traité thermiquement a) bardage, b) bords de piscine, c) mobilier de jardin, d) lambris, e) parquet

Toutefois, pour que le marché du bois traité thermiquement puisse se développer de façon durable, le traitement thermique doit encore relever certains défis et lever les incertitudes qui pèsent encore sur la qualité du matériau issu des différentes technologies en date.

Les défis du bois traité thermiquement

Bien que l'uniformité ne devrait pas faire partie du vocabulaire du bois, ce dernier n'étant jamais uniforme par nature du fait de sa variabilité naturelle intra et interspécifique, variabilité que les entreprises travaillant dans le domaine sont habituées à gérer, le traitement thermique connaît encore quelques difficultés techniques liées à la reproductibilité et la fiabilité des procédés à l'échelle industrielle contrôlant la qualité du produit final. L'homogénéité du traitement en tout point de la pile de bois traitée et en tout point des planches qui composent cette pile est encore un *challenge* industriel. La transposition des conditions optimales de laboratoire vers le processus industriel ne trouve pas encore de lien parfait (Rousset 2004).

On peut distinguer deux niveaux de défis techniques du bois traité thermiquement:

- ✓ l'efficacité technologique, c'est-à-dire l'aptitude d'un four à permettre de traiter le bois dans des conditions optimales de traitement évitant les problèmes de déformation et assurant une homogénéité de traitement à l'ensemble du chargement du four

- ✓ les exigences qualitatives de la matière première exempte de défauts, c'est-à-dire l'aptitude du bois à subir des modifications profondes de ses propriétés physico-chimiques dans un milieu réactionnel à taille industrielle garantissant au matériau final les propriétés attendues

La difficulté d'uniformisation du produit final demeure en effet le principal frein au développement du bois traité thermiquement. Il est en effet très difficile, lors des procédés de traitement thermique, d'effectuer des analyses pour contrôler le bon déroulement du processus ; de même qu'il est illusoire d'effectuer des prélèvements sur le produit final pour des analyses physico-chimiques afin de contrôler la qualité, les résultats ne pouvant être que peu représentatifs de l'ensemble de la pièce ou des pièces de bois concernées. Alors que cette difficulté ne se pose pas de la même façon lorsque le bois est traité chimiquement car un contrôle des procédés ou de la qualité du matériau final est toujours possible même par simple dosage du produit de traitement ou des prélèvements effectués sur le produit final.

D'une part, les mécanismes de modifications du bois lors du traitement thermique ne sont pas toujours bien compris, et d'autre part, la conduite des procédés n'est pas totalement toujours bien contrôlée. Par conséquent, on note souvent des problèmes sur des pièces de bois traitées à la sortie du four ou lors de la mise en œuvre liés à leur durabilité ou à des défauts de forme (gauchissement, tuilage, fentes, couleur) jugés inacceptables pour permettre une commercialisation optimale de ces produits. Ces problèmes posent la question de fiabilité et de gestion de flux économique au sein des entreprises concernées car les pertes peuvent être considérables atteignant parfois les 50% de déclassements. Même si certaines pièces sont souvent valorisées autrement, cela représenterait quand même 3 m³ de perdu en considérant par exemple un chargement de 6 m³ (capacité moyenne des fours modèle F4.5, *New Option Wood*).

Quelques tentatives de mesure des propriétés du bois traité thermiquement sur lesquelles nous reviendrons dans les prochains paragraphes ont été réalisées. Cependant, elles n'ont qu'une portée académique.

Les producteurs cherchent donc continuellement à déterminer les causes de ces variations de propriétés finales du bois traité thermiquement. Certains les attribuent au processus de traitement thermique, arguant un passage de l'échelle pilote à l'échelle industrielle peut-être un peu trop précipité, d'où des systèmes de traitement peu optimisés (présence ou non d'étape de pré-séchage, paramètres de chauffe, atmosphère de réactions). D'autres les imputent à la matière première. Dans le Sud de l'Europe, certains pensent que les causes viennent de l'inadaptabilité des fours aux essences locales car souvent conçus pour les essences du Nord (Finlande, Pays Bas). En tout état de causes, la maîtrise et l'optimisation de la qualité du bois traité thermiquement passent par une meilleure connaissance des mécanismes de modification du bois par traitement thermique. Une maîtrise de l'adéquation entre les propriétés d'usage du bois traité et les caractéristiques intrinsèques de la matière première est nécessaire afin d'en établir le déterminisme.

Problématique du sujet / verrou scientifique

La production de bois traité thermiquement s'appuie sur une variété de technologies différant les unes des autres par la nature du procédé, principalement la nature de l'atmosphère inerte et le mode de chauffage (convection ou conduction). Un grand nombre de facteurs peuvent donc impacter les procédés. Cependant, la nature du bois entrant dans le procédé implique aussi une variabilité de la qualité de la matière première qui mérite d'être prise en compte dans le processus de modification. En effet, le bois est caractérisé par la forte variabilité naturelle que ce soit en termes de couleur, de durabilité, de propriétés mécaniques, de densité ou de composition chimique pour ne citer que ces propriétés. Cette variabilité peut être liée à différents facteurs externes (géographiques, climatiques, mode de sylviculture...) ou propres à l'arbre (essence, biologie, génétique...).

Or, malgré l'intérêt suscité ces dernières années par le bois traité thermiquement, l'effet de la qualité du bois entrant dans les procédés n'a à l'heure actuelle été que très peu documenté. La plupart des travaux à ce sujet se sont intéressés aux propriétés du bois déjà traité comme sa durabilité, sa stabilité dimensionnelle, ses caractéristiques mécaniques ou encore sa couleur (Repellin et Guyonnet 2003). Pourtant, depuis Theophrastus de Lesbos (371 – 287 av. J.C), considéré comme le "père de la botanique", l'étude des propriétés du bois a toujours eu une place importante dans les usages des espèces et, aujourd'hui, la question de la variabilité naturelle des propriétés du bois est largement abordée dans la littérature (Polge 1973, Gutierrez *et al.* 2006, Cao *et al.* 2008, Genet *et al.* 2013, Georgea *et al.* 2015, Gominho *et al.* 2001, Jozsa *et al.* 1998, Bao *et al.* 2001).

Et que dire de la ressource forestière aujourd'hui marquée par une croissante mutation, passant des vieux peuplements aux plantations de production (Kennedy 1995) formées de "petits bois"⁴ aux propriétés très variées par rapport aux bois de croissance lente ? Cette mutation donne d'ailleurs une indication sur les espèces les plus commercialisées, mais elle est surtout caractérisée par des périodes de courte rotation dans les plantations (Bendtsen 1978). La politique de "petits Bois" entreprise par de nombreux gestionnaires forestiers du sud de l'Europe ces dernières décennies (EEA⁵ 2008) a eu pour conséquence un approvisionnement croissant en grumes à forte proportion de bois juvénile dont les propriétés diffèrent significativement de celles du bois mature (Zobel et Blair 1976). Ce changement dans la ressource constitue aujourd'hui un objet de débat parmi les industriels de la filière bois car si certaines propriétés du bois satisfont aux exigences de certains industriels, tel n'est pas toujours le cas pour d'autres. Cet écart de besoins nous amène à nous poser la question de savoir quel (s) critère(s) détermine(nt) vraiment la qualité du bois ?

Cette question évoque toute l'ambiguïté dont souffre la notion de qualité quand il s'agit du bois, en commençant par sa définition. Des experts du domaine, comme Jozsa et Middelton (1994), définissent la qualité du bois comme étant « l'ensemble des attributs qui rendent les

⁴ L'Agence Européenne pour L'environnement parle de « Gros Bois » pour les arbres de diamètre à 1,30 m sur écorce dépassant 70 cm dans le sud de l'Europe, et dépassant 50 cm dans le nord où les arbres poussent moins vite. Les « Petits Bois » font référence aux arbres de diamètre à 1,30 m sur écorce compris entre 20 et 30 cm.

⁵ European Environment Agency

grumes et les sciages aptes pour une utilisation particulière ». L'objectif est si large que cette définition crée en elle-même une ambiguïté en la matière car les attributs ne coïncident pas forcément entre les différents produits bois et dérivés. Par exemple, en papeterie, une faible densité accompagnée de fibres plus longues facilite le défibrage et la formation de feuilles de papier plus résistantes (Jozsa et Middleton 1994). *A contrario*, le bois de construction exige une densité plus élevée, peu de nœuds et un fil droit⁶ afin d'assurer une meilleure qualité du produit sans oublier l'élasticité et la résistance à la rupture, qui sont des critères rédhibitoires pour ce type d'applications (Jozsa et Middleton 1994). La qualification du bois de déroulage exige presque les mêmes critères cités pour la détermination du bois de structure. L'impact de la composition chimique sur le déroulage viendrait surtout d'une présence marquée d'éléments minéraux susceptibles d'endommager l'outil de coupe, mais aussi de nombreux défauts de séchage dont elle est souvent à l'origine et qui peuvent être préjudiciables pour l'encolage, alors que de fortes teneurs en substances extractibles sont souvent un gage de durabilité naturelle importante.

Par ailleurs, la prise en compte des propriétés du bois est presque un réflexe dans beaucoup de procédés de transformation existantes, d'où bon nombre d'études y ont été consacrées, comme pour le séchage (Berberovic et Milota 2011, Gorišek *et al.* 2006, Straže *et al.* 2010, Straže et Goršiek 2011, Hillis 1984), la pyrolyse (Ragland 1991, Poletto 2012), le déroulage et le tranchage (Movassaghi 1985, Mothe 1988, El Haouazali 2009), l'encollage et les finitions (Eulacia 1976), le défibrage et la papeterie (Brot 1935), la tonnellerie (Günther 1986) et la construction (Leban 1999, Moore 2008, Ridley-Ellis 2008, Rais 2014). Ces études visent à mieux comprendre l'évolution des propriétés du bois au cours de ses transformations afin de mieux appréhender leur lien avec la qualité du produit final.

Dans le cadre de la préservation du bois par traitement thermique, il est important de caractériser au préalable la matière première afin de mieux comprendre l'évolution de ses propriétés et pouvoir établir le lien entre celles-ci et la qualité du matériau obtenu. L'enjeu que représente l'utilisation du bois traité thermiquement comme nous l'avons énoncé plus haut fait que l'intérêt de comprendre le processus de modification thermique du bois par voie thermique s'est beaucoup manifesté ces dernières années à travers différentes publications.

En effet, la question de la dégradation thermique du bois au cours des procédés de traitement thermique a été traitée par Bourgois et Guyonnet (1988), Bourgois *et al.* (1989), Esteves et Pereira (2009) et Mouras *et al.* (2002). Des travaux récents réalisés au LERMAB (Candelier *et al.* 2011) ont mis en évidence l'impact de la variabilité interspécifique sur la thermo-dégradation des bois montrant des différences de sensibilité thermique entre les essences feuillues et résineuses traitées dans les mêmes conditions (température, durée de traitement, milieu réactionnel). Par ailleurs, l'effet de la variabilité interspécifique de la masse volumique sur la thermo-dégradation des bois avait été abordé par Chaouch *et al.* (2010), montrant que plus les essences étaient denses (feuillus et résineux confondus) plus ces dernières étaient sensibles aux réactions de thermo-dégradation (**figure 4**). Les conséquences du traitement

⁶ Le fil droit est l'absence de fil tors et signifie que l'allure des fibres du bois suit l'axe vertical de l'arbre. Lorsque les fibres suivent un trajet plutôt torsadé par rapport à l'axe de l'arbre même en restant parallèles entre elles, on parle de fil tors.

thermique sur l'anatomie des bois résineux ont également été étudiées pour la mise en place de la technologie Plato®⁷ (Boonstra *et al.* 2006).

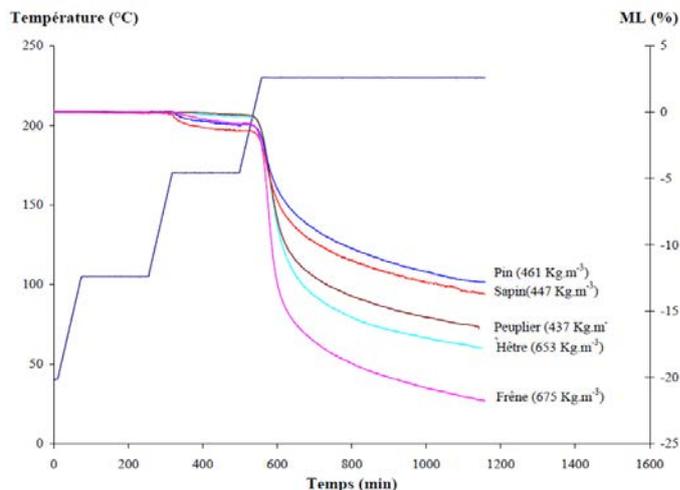


Figure 4: Relation entre la masse volumique de différentes essences et leur thermo-dégradation à 230 °C, l'effet est plus marqué chez les feuillus [Chaouch 2011]

Cependant, malgré ces différentes études, très peu de travaux existent sur l'effet de la variabilité intraspécifique du bois sur son comportement thermique.

Objectif général de la thèse

Le présent travail est né de ce besoin de compréhension des relations entre les propriétés du bois et les procédés de thermo transformation du matériau au niveau inter et intraspécifique. L'objectif de la thèse était de trouver le lien entre :

- i) une étude en amont sur la qualité du bois adaptée aux exigences industrielles par l'évaluation de la qualité réelle de la ressource forestière disponible afin de fournir des éléments d'orientation à la production de la matière première et
- ii) une étude en aval sur l'optimisation de la qualité du bois traité thermiquement au travers de la compréhension de l'influence de l'hétérogénéité naturelle de la ressource forestière

Le but principal du travail était de comprendre la part due à la variabilité initiale de deux essences de bois analysées sur une durée de thèse et celle imputable aux procédés de traitement thermique dans la problématique de qualité rencontrée à l'échelle industrielle, en espérant obtenir des observations, au moyen d'instruments disponibles et de méthodes envisagées, transposables à l'échelle industrielle et à d'autres espèces différentes.

Pour ce faire deux niveaux d'étude ont été envisagés.

⁷ Providing Lasting Advanced Timber Option

- Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de la densité déterminée grâce à un scanner à rayons X disponible sur le site INRA⁸ de Champenoux, sur le niveau de thermo-dégradation du bois après traitement thermique en travaillant au niveau de planches (échelle macroscopique).

- Dans un second temps, suite aux premiers résultats obtenus au niveau macroscopique grâce au scanner, nous avons envisagé une étude plus fine par analyse thermogravimétrique permettant de mettre en relation composition chimique et susceptibilité à la thermo-dégradation des différents tissus en fonction de leur position radiale dans le tronc (aubier *versus* duramen *versus* bois juvénile, bois de printemps *versus* bois d'été).

Deux essences ont été retenues: le chêne sessile (*Quercus petraea* Liebl.) et le sapin pectiné (*Abies alba* Mill.). Dans un premier temps, le choix du chêne s'est imposé tout naturellement pour notre étude du fait de la disponibilité au LERFoB de planches de chêne provenant d'études antérieures pour lesquelles la qualité du bois avait été étudiée en fonction de l'origine et du mode de sylviculture dont étaient originaires les planches. Le choix du sapin pectiné a été réalisé dans un second temps dans le but de disposer d'une essence avec une anatomie plus simple, tirant profit d'une autre étude réalisée entre le LERMaB et le LERFoB pour laquelle un échantillonnage en fonction du mode de sylviculture avait été réalisé.

La densité et la composition chimique ont été retenues comme propriétés permettant de caractériser le matériau à étudier parce que la qualité du bois est généralement définie à travers la densité, l'angle des micro-fibrilles (AMF)⁹, la proportion du bois juvénile¹⁰, la longueur des fibres et la composition chimique.

Concernant le choix des principales techniques d'analyse utilisées, le scanner à rayons X présent à l'INRA Champenoux et dédié à l'analyse du bois constituait un instrument offrant la possibilité de déterminer le profil de densité des échantillons de planches ; l'application de la technique de microdensitométrie se justifie par le fait que la plupart des études sur la variabilité de la densité intra et interarbre utilisent les techniques de microdensitométrie (Polge 1978, Walker et Bobb 1988, Koubaa *et al.* 2002, Luostarinen *et al.* 2009) pour caractériser la transition bois de printemps – bois d'été, la largeur des cernes, la répartition des éléments anatomiques notamment vaisseaux, fibres et trachéides. Quant aux techniques d'analyse thermique, la technologie de traitement thermique sous vide et l'analyse thermogravimétrique ont été naturellement appliquées profitant de la disponibilité des appareils au LERMaB.

⁸ Institut National de la Recherche Agronomique

⁹ L'angle des micro-fibrilles ou AMF défini comme l'angle entre la direction axiale d'une cellule et les micro-fibrilles de cellulose (Neagu *et al.* 2006), est généralement étudié pour caractériser la couche S2 de la paroi cellulaire du bois. Il décroît en général avec l'âge cambial présentant ainsi des valeurs plus élevées dans les cernes les plus internes et des valeurs inférieures dans les cernes les plus externes (Lindstrom *et al.* 1997). Son importance est liée à l'élasticité qu'elle confère au bois ; une valeur de l'AMF inférieure à 15% affecte profondément le MOE du bois (Neagu *et al.* 2006)

¹⁰ Le bois juvénile est défini comme l'ensemble constitué de cernes de croissance les plus proches de la moelle et formés par le méristème apical pendant les premières années de croissance de l'arbre avant la fermeture complète de la couronne, le bois formé après la fermeture de la couronne étant considéré comme du bois mature (Walker 2006).

Par conséquent, la connaissance de la variabilité de la densité des espèces de bois retenues ainsi que l'identification des changements microstructuraux résultant des altérations thermiques survenant lors de leur traitement (Boonstra *et al.* 2006, Karlsson *et al.* 2011, Nguila Inari 2008) peut être une voie vers une meilleure compréhension des effets de la variabilité de leurs propriétés intrinsèques sur leur comportement thermique. Une telle étude permettrait de prédire les conséquences du traitement thermique sur les caractéristiques finales du matériau qui peut en résulter et peut-être permettre une transposition à d'autres technologies de traitement thermique et à d'autres espèces proches ou éloignées.

Conjointement à l'identification et à la caractérisation des effets de la densité et la composition chimique sur le traitement thermique du bois, la question de la relation entre lesdites propriétés et la sylviculture a également été soulevée, dans l'optique de comprendre le rôle du mode de sylviculture lors des procédés de traitement thermique et son effet sur la qualité du bois traité thermiquement.

Le travail s'inscrit dans le cadre du projet EVAQBT2¹¹ porté par le LERMaB et le LERFoB dans l'action thématique "*WP3: Améliorer la compétitivité du secteur bois*", du LabEx ARBRE. Il était en effet intéressant d'entreprendre une étude pluridisciplinaire, regroupant ces deux unités de recherche permettant de mettre en rapport qualité du bois et procédés de traitement thermique.

Ce mémoire est constitué de 3 chapitres construits de la manière suivante :

Le lecteur trouvera d'abord un état de l'art sur le bois, ses propriétés et les éléments d'analyse de la variabilité de ses propriétés ; sur le traitement thermique, les différents procédés de traitement thermique, les modifications physico-chimiques et leurs impacts sur la structure du bois.

Ensuite, vient le deuxième chapitre, qui est consacré aux matériels et méthodes utilisés au cours de ce travail, dans lequel on retrouve une description de la matière végétale utilisée et des équipements d'analyse ayant servi à l'obtention des résultats qui seront exposés par la suite. Cette partie revêt un intérêt particulier puisque c'est le protocole expérimental qui a été mis au point pour la réalisation de ce projet qui y est détaillé.

Enfin, dans le troisième chapitre sont exposés les principaux résultats qui ont été obtenus grâce aux multiples expériences réalisées durant mon doctorat et les discussions que ces résultats ont pu susciter. Ces résultats, introduits en français puis présentés sous forme de publications en langue anglaise, sont repartis en 4 séquences: d'abord les résultats obtenus sur du chêne sessile à l'échelle de la planche et à l'échelle du cerne d'accroissement. Ensuite, ceux obtenus sur du sapin pectiné au niveau du cerne d'accroissement d'abord et au niveau des planches ensuite. Les 4 séquences ainsi récapitulées sont étroitement liées du point de vue méthodologique.

¹¹ Évaluation des effets des propriétés initiales de la ressource forestière pour optimiser la Qualité du Bois de chêne Traité Thermiquement (EVAQBT2).

Le mémoire se termine par une conclusion, quelques points critiques de la démarche que le travail a permis de mettre en évidence et une ouverture sur des perspectives qui se sont dégagées au terme de ce travail.

Chapitre I - ÉTAT DE L'ART

Avant que de continuer ce rapport, il convient de se rappeler quelques notions sur le bois et sur le concept du traitement thermique. Dans cette partie, nous passons en revue quelques notions essentielles sur le matériau bois, avec une attention particulière sur ses propriétés les plus usuelles et les conditions dans lesquelles ces propriétés peuvent connaître des variations susceptibles d'influencer certains usages ou procédés de transformation du bois et notamment le traitement thermique. Il y est également décrit le concept du traitement thermique en passant par un bref rappel de l'histoire de cette technique ainsi qu'une description de quelques technologies de traitement thermique les plus connues à cette date.

I.1 Le bois, ses propriétés et leur variabilité

Le bois est un ensemble de tissus secondaires de l'arbre (soutien, conduction des sèves et mise en réserve des nutriments) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses (qui ont développé un xylème secondaire). L'arbre étant lui-même un organisme vivant qui appartient au règne végétal, précisément à l'embranchement des spermapytes, c'est-à-dire des plantes à graines. On en distingue 2 sous-embranchements : les gymnospermes (plantes à graines nues) et les angiospermes (plantes à graines contenues à l'intérieur d'un fruit), couramment appelés respectivement résineux (présence de cellules ou canaux résinifères, même si certains gymnospermes n'en possèdent pas) ou conifères (les fruits sont en forme de cône ou le houppier en forme de cône) et feuillus (feuilles plates à nervation ramifiée car les résineux ont des feuilles généralement en forme d'aiguille).

Les gymnospermes vivent essentiellement en zones tempérées, sauf quelques rares exceptions souvent rencontrées en climat tropical et qui ne font que confirmer la règle, tandis que les angiospermes se retrouvent soit en climat tempéré soit en climat tropical.

I.1.1 De l'échelle de l'arbre à la cellule du bois

L'arbre est constitué du tronc et des branches recouverts d'écorce. En observant à l'intérieur on peut distinguer le bois fonctionnel (tissus de soutien, de conduction et de réserve) et la moelle située généralement au centre géométrique de l'arbre (**figure 5**).

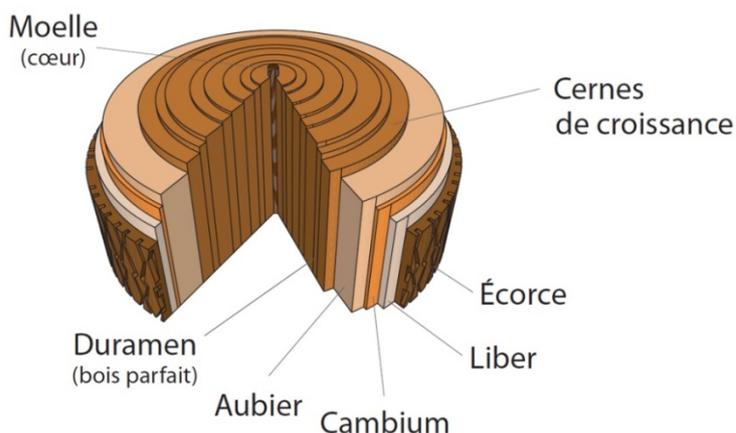


Figure 5 : Section d'un tronc d'arbre illustrant les parties composantes [image Google]

La moelle est ce qui reste de la jeune tige formée au début de la première année de croissance de l'arbre, après que le méristème fondamental s'est différencié en parenchyme.

Le bois, qui entoure la moelle sous l'écorce, constitue donc l'essentiel du tronc. Il est formé de deux types de tissus disposés en anneaux concentriques : duramen ou bois parfait (les cellules ayant atteint la fin de leur évolution normale (Trouy 2015)) à l'intérieur et aubier à l'extérieur sous l'écorce.

Le bois parfait est formé lors du passage des cellules de parenchymes vivantes de l'aubier à l'état de sénescence. C'est donc la région interne du bois qui correspond aux couches les plus anciennement formées et ne comportant plus de cellules vivantes (NF B¹² 50-002 1961 « Bois Vocabulaire »). Chez certaines essences, dites à aubier différencié, il est facile de distinguer le bois parfait de l'aubier, grâce à la coloration bien marquée du premier ; on parle alors de duramen. Ce bois diffère de son voisin aubier par ses propriétés et sa durabilité. Cette différence varie suivant les essences. À signaler que le fait qu'une espèce ne présente pas de différence de coloration entre le bois parfait et l'aubier ne signifie pas qu'il n'y a pas de bois parfait. En fait, le phénomène de duraminisation est commun à toutes les essences de bois (NF B 50-003 1985 « Bois Vocabulaire », seconde liste).

L'aubier est la partie périphérique du bois où se trouvent les cellules de parenchymes encore vivantes. Parmi les cernes qui le composent, seuls ceux situés à l'extérieur sont chargés du transport de la sève brute (eau et sels minéraux) des racines vers les feuilles. Les plus internes étant constitués de cellules mortes. La sève brute circule à travers les vaisseaux chez les feuillus et à travers les trachéides chez les résineux.

L'écorce est la couche externe qui recouvre le bois et comprend :

- l'écorce interne ou liber ou encore phloème qui assure la circulation de la sève élaborée, c'est-à-dire constituée de sucres photo-synthétisés par les feuilles et devant nourrir tout le reste des cellules de l'arbre jusqu'aux racines ;

¹² Norme Française relative au Bois

- l'écorce externe ou liège ou encore suber destinée à la protection de l'arbre contre les agents atmosphériques (température, UV, agents chimiques) et biotiques (champignons et bactéries).

Les cellules qui constituent le bois ou xylème secondaire dans la partie interne du tronc et celles constituant le liber ou phloème secondaire dans sa partie externe sont produites par un méristème secondaire appelé cambium, tandis que le suber ou liège et quelque fois du phelloderme sont produits par le phellogène (sous l'épiderme). Le trio phelloderme-phellogène-suber / liège s'appelle péri-derme.

Les cellules du bois ainsi formées par le cambium et le liber vont, selon leur taille, leur forme, leur âge et leur localisation, se spécialiser dans des rôles spécifiques afin d'assurer la vie de l'arbre. Ainsi, en fonction de l'essence (feuillus, résineux), l'on parlera de vaisseaux, fibres, trachéides ou parenchymes. C'est cette différenciation et spécialisation des cellules du bois associées à leurs assises génératrices qui sont à l'origine des propriétés du bois. Le **tableau 1** montre les cellules du xylème et du liber.

Tableau 1: Les cellules formées par le cambium

	Résineux		Feuillus	
	Bois	Liber	Bois	Liber
<i>Conduction</i>	Trachéides	Cellules criblées	Vaisseaux	Éléments de tubes criblés
<i>Soutien</i>	Trachéides	Fibres libériennes	Fibres	Fibres libériennes
<i>Réserves</i>	Parenchymes longitudinaux	Parenchymes longitudinaux	Parenchymes longitudinaux	Parenchymes longitudinaux
	Parenchymes radiaux (rayons ligneux)	Parenchymes radiaux (rayons libériens)	Parenchymes radiaux (rayons ligneux)	Parenchymes radiaux (rayons libériens)

Les cellules qui forment les tissus de conduction et de soutien ont une durée de vie comprise entre 15 et 20 jours suivant leur formation, au contraire des cellules de réserve qui vivent plusieurs années. La mort des cellules de réserve coïncide avec la formation du bois parfait et s'accompagne d'une sécrétion de substances phénoliques oxydés (extractibles) responsables de la couleur des bois dans le cas de l'aubier différencié, sinon pas de sécrétion significative si le bois parfait et l'aubier ne sont pas programmés pour se différencier. La durabilité des bois à aubier différencié est due en partie à la toxicité des extractibles. La **figure 6** présente de façon schématique les différentes échelles de d'observation du matériau bois.

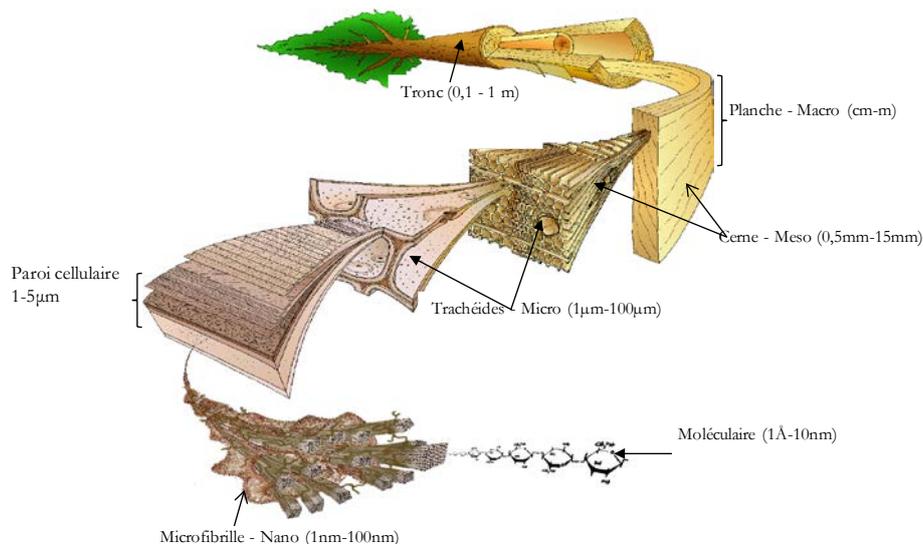


Figure 6: Différentes échelles d'observation du matériau bois (Harrington 1999)

Cette nature très variable de l'arbre vivant, dans sa constitution à différentes échelles d'observation, participe ainsi de l'hétérogénéité du matériau car une planche prélevée dans un arbre est caractérisée par plusieurs niveaux de variabilité interne pouvant influencer plus ou moins l'homogénéité de sa durabilité, de sa stabilité dimensionnelle et de sa couleur. Dans le cadre de la préservation par traitement thermique, une hétérogénéité trop importante des tissus formant une planche, liée à l'hétérogénéité des cellules dont ils sont originaires, conduira probablement à un matériau présentant des propriétés différentes. Afin d'optimiser le traitement thermique, un opérateur peut se poser la question de savoir, lors de l'introduction des planches dans un four, s'il doit séparer les planches suivant leur origine dans le tronc pour former une charge ou alors la séparation par essence est suffisante ?

I.1.2 Anatomie des espèces de bois étudiées

I.1.2.1 Anatomie du chêne sessile (*Quercus petraea* Liebl.)

Le chêne sessile (**figure 7**) est un bois à aubier différencié et appartient au groupe de feuillus à zone initiale poreuse (**figure 8**).

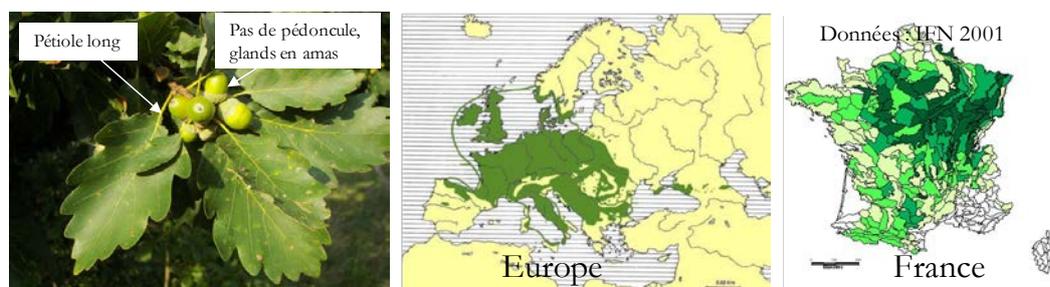


Figure 7: Chêne sessile ou rouvre (*Quercus petraea* Liebl.), feuilles et glands [Schwetzinger Hardt]; distribution géographique (France: volume sur pied en m³ par km², par région forestière nationale □ 0 – 10, ■ 10 – 200, ■ 200 – 500, ■ 500 – 1000; ■ 1000 - 4600)

Son anatomie, selon une étude de Jacquiot *et al.* (1973), peut être décrite comme suit :

- Présence de nombreux vaisseaux dans le bois de printemps ou bois initial (2 à 4 rangs de vaisseaux), mesurant entre 300 et 500 μm de diamètre ; forte présence de thylles dans les vaisseaux du duramen ;

- Tendence des vaisseaux du bois d'été ou bois final à se disposer en plages radiales larges, parfois nettement délimitées en cas de cernes larges et un bois final important et moins distinctes en cas de cernes étroits ; leur diamètre peut diminuer jusqu'à 20 μm ;

- Les fibres libriformes du bois final chargées du soutien sont groupées entre les plages de vaisseaux d'été et sont caractérisées par leur paroi épaisse, alors que les fibres trachéides se trouvent mélangées aux vaisseaux ;

- Présence de rayons ligneux bien distincts, dont la plupart sont unisériés, très fins et formés de 20 cellules en moyenne, d'autres larges ou plurisériés ;

- Présence abondante de parenchyme paratrachéal et apotrachéal diffus.

Tous ces éléments peuvent se communiquer grâce aux nombreuses ponctuations à orifices, en fentes et croisées.

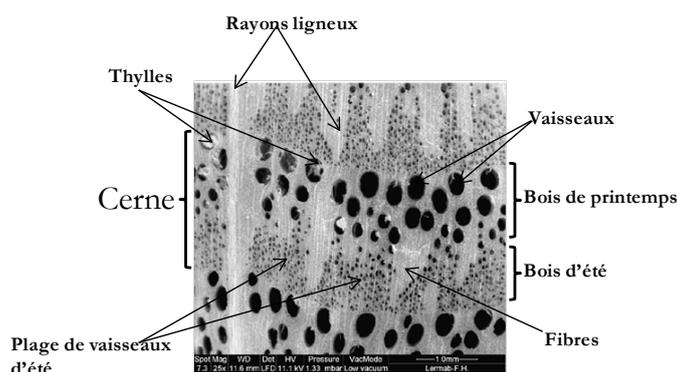


Figure 8 Coupe transversale d'un chêne sessile montrant les éléments anatomiques [Huber 2008]

I.1.2.2 Anatomie du sapin pectiné (*Abies alba* Mill.)

Le sapin pectiné, parfois appelé sapin blanc ou sapin commun, est un conifère de la famille des pinacées. C'est l'arbre européen le plus haut, atteignant les 60 m voire 80 m de hauteur. Son écorce est d'abord lisse, gris argenté, contenant de petites poches de résine sous forme de vésicules, puis devient crevassée à un certain âge, tandis que les feuilles sont sous forme d'aiguilles non piquantes présentant deux lignes blanches à la face inférieure (**figure 9**).

Le sapin est une espèce tolérante vis-à-vis de la lumière, à croissance initiale lente et connue pour sa forte capacité de régénération même sous un couvert exubérant. Ainsi, on le retrouve principalement parmi les espèces à feuilles caduques d'Europe méridionale, centrale et occidentale (**figure 9**), à une altitude comprise entre 400 m et 1800 m.



Figure 9: Sapin pectiné (*Abies alba* Mill.) : (a) écorce gris argenté à petites vésicules de résine, (b) rameau et face inférieure des aiguilles, (C) répartition géographique

Le sapin pectiné est un bois à aubier différencié. Le bois, tendre et léger surtout si croissance rapide, ne présente pas de canaux résinifères mais peut contenir des poches de résine traumatique.

Ses trachéides d'été se distinguent de celles du printemps par leur paroi épaisse et colorée. Elles sont de forme très allongée atteignant jusqu'à 4,5 mm de longueur. Le bois d'été est généralement assez large, succédant au bois de printemps de façon plutôt progressive (**figure 10**). On y note l'absence de canaux résinifères. En revanche, les cellules de parenchyme radial et longitudinal y sont présentes. Les rayons ligneux sont homogènes et unisériés. Ils communiquent avec les trachéides du bois initial par des ponctuations de champ de croisement du type taxodioïde et avec les trachéides du bois final par des ponctuations du type picéioïde (Venet 1986).

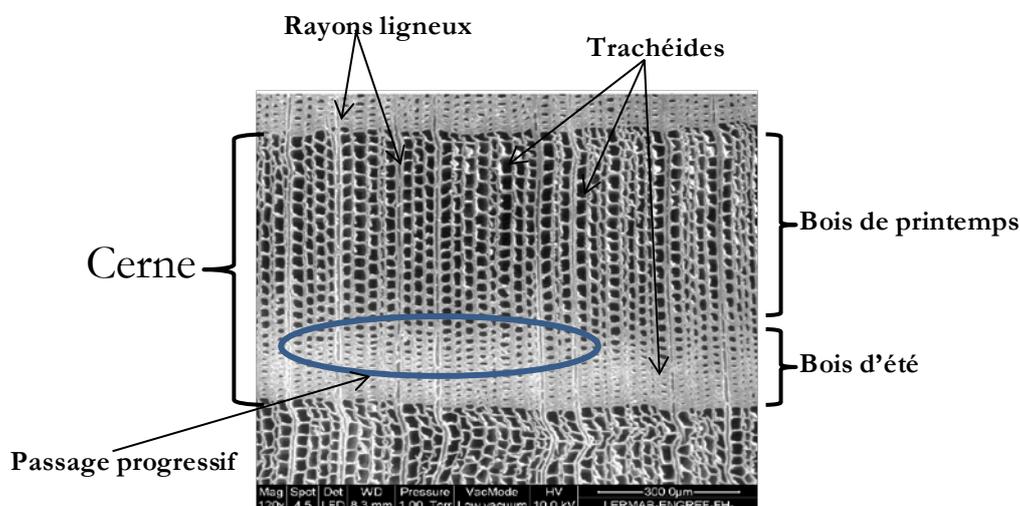


Figure 10 Coupe transversale d'un sapin pectiné montrant les éléments anatomiques [Huber 2008]

I.1.3 Les propriétés intrinsèques du bois

Une propriété d'un matériau désigne en général une caractéristique de ce matériau, identifiable et mesurable, qui permet de comparer ses avantages à ceux d'un tel ou tel autre matériau lors d'un choix de matériaux.

Les propriétés du bois sont regroupées en catégories qui suggèrent les systèmes métriques qui permettent de les mesurer. On distingue les propriétés physiques des propriétés mécaniques et chimiques. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux propriétés d'usages, c'est-à-dire celles qui

permettent de caractériser le bois pour des fins d'applications et donc de le comparer aux autres matériaux.

I.1.3.1 La composition chimique du bois

Le bois est un mélange de trois polymères naturels : cellulose, hémicelluloses et lignine, dans une proportion de 45-50%, 25-35%, 21-25%, respectivement, en fonction de l'espèce de bois. La cellulose et les hémicelluloses sont formées à partir des monosaccharides appelés oses ou sucres simples tandis que la lignine est formée de motifs phénol-propane.

À ces trois polymères de structure car faisant partie de la structure des parois cellulaires du bois (**figure 11**), s'ajoutent les composés non structuraux appelés extractibles d'une teneur de 2-8% en fonction de l'espèce, le reste étant constitué de cendres (< 1 %).

Le bois appartient à la classe des matériaux composites : la matrice = la lignine, la fibre de renfort = cellulose, agent interfacial permettant le lien entre les premiers = hémicelluloses.

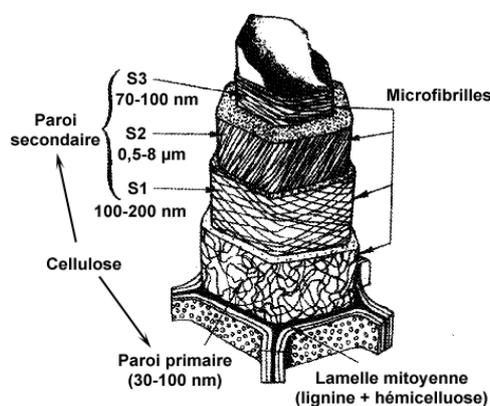


Figure 11 : Structure anatomique d'une trachéide (Chimie du bois <http://www.auvergne.udppc.asso.fr>)

La cellulose

La cellulose est le constituant structural principal des parois cellulaires du bois. C'est un mono polymère formé de glucose, précisément un agencement répétitif de deux molécules de β -D-glycopyranose (**figure 12**) ou cellobiose liées par des liaisons glycosidiques 1 \rightarrow 4. Les chaînes de cellulose sont quant à elles liées par des liaisons hydrogène entre groupement hydroxyyles (**figure 13**) formant les microfibrilles de cellulose présentant des zones cristallines responsables de la rigidité de la cellulose et sa résistance au traitement thermique et des zones amorphes souvent réduites par traitement thermique. Le degré de cristallinité du bois en général est de l'ordre de 60-70% (Jebrane 2009), tandis que le degré de polymérisation de la cellulose se situe entre 10000 et 15000.

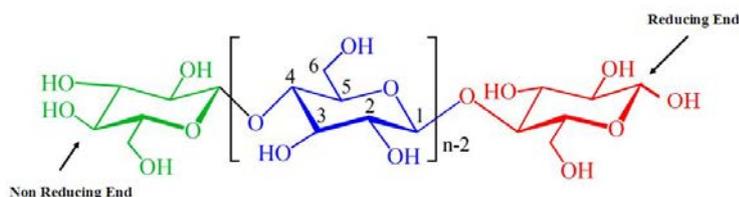


Figure 12: Structure moléculaire du β -D-glycopyranose, unité de base de la cellulose

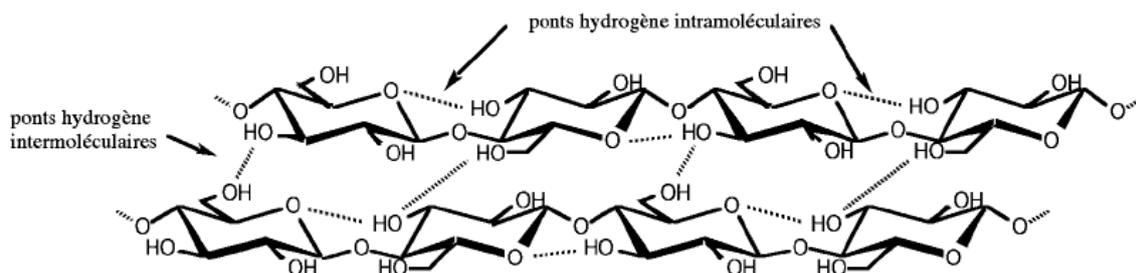


Figure 13 : Liaisons hydrogène intra et inter moléculaires entre deux chaînes adjacentes de cellulose [Navi et Heger 2005]

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyoses formées de plusieurs unités de sucres simples différentes (figure 14). Contrairement à la cellulose, leurs chaînes moléculaires sont plus courtes, elles présentent des ramifications à partir d'une chaîne principale, comportent beaucoup de zones amorphes et leur composition et teneur sont fonction de l'espèce de bois et se distinguent en xylanes, mannanes, glucanes, galactanes et pectines en fonction des oses de base.

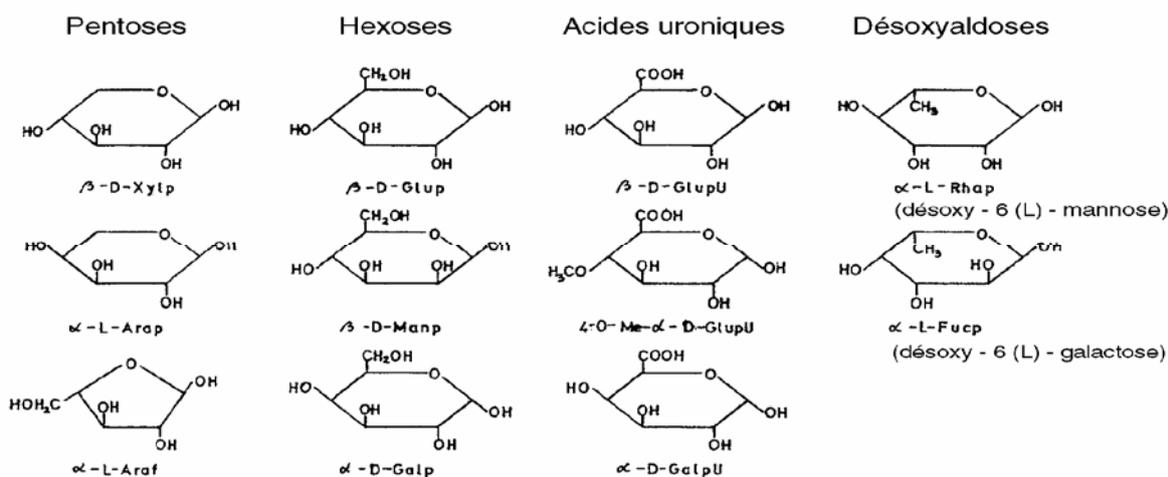


Figure14 : Structures des sucres constituant les hémicelluloses (Jodin 1994)

La lignine

La lignine est un polymère amorphe et de nature phénolique synthétisé à partir des alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (figure 15). Elle diffère de la cellulose par sa structure tridimensionnelle (figure 16). Chez les résineux la lignine est formée principalement des unités guaiacyles dérivant de l'alcool coniférylique, chez les feuillus elle est constituée à la fois des unités guaiacyles et syringyles dérivant respectivement des alcools coniférylique et sinapylique. La nature amorphe de la lignine la rend sensible au traitement thermique qui contribue à la dénaturer fortement rendant le bois moins rigide.

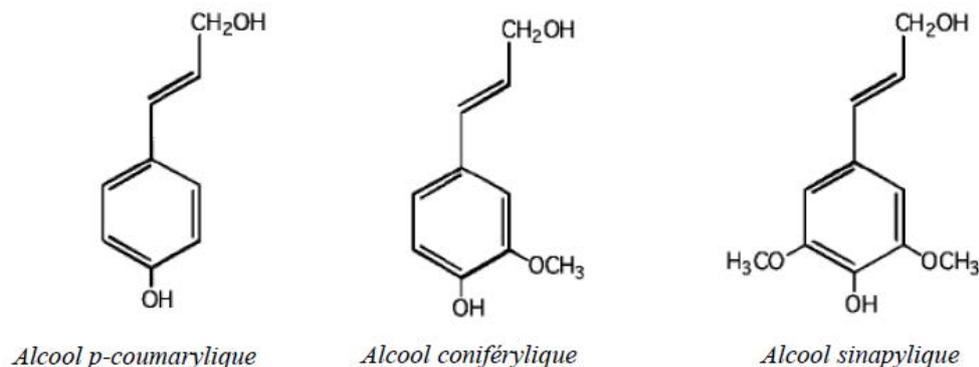


Figure 15 : Motifs précurseur de la synthèse des lignines selon [Fengel et Wegener 1989]

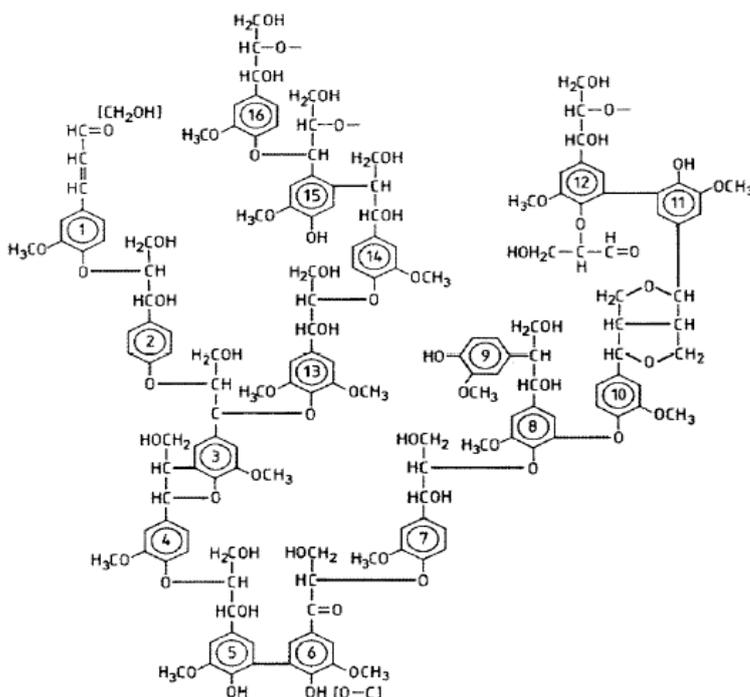


Figure 16: Une structure de lignine de d'épicéa selon [Fengel et Wegener 1983]

Les extractibles

Les extractibles sont des composés de faible poids moléculaire, solubles dans les solvants organiques et l'eau, se trouvant dans les vides cellulaires, dont la teneur et la nature dépendent de l'espèce de bois, de la partie de l'arbre analysée, du lieu de la provenance de l'arbre et de la saison d'abattage (Doussot *et al.* 2002 , Prida et Puech 2006). Ils confèrent au bois de nombreuses propriétés telles que la couleur, la durabilité et l'odeur (Fengel et Wegener 1984). Ils sont classés en trois catégories :

- Les composés terpéniques volatiles et présents dans les huiles essentielles du bois comprenant les terpènes simples et les terpénoïdes ;
- Les composés phénoliques (phénols simples, tanins condensés et tanins hydrolysables, lignanes, flavonoïdes, tropolones, stilbènes, quinones...) ;
- Les cires et graisses (acides gras saturés et insaturés, alcaloïdes...)

Les extractibles sont très sensibles à la chaleur et sont les premiers à être affectés lors du traitement thermique en s'évaporant, diminuant ainsi la masse volumique du bois (Singleton *et al.* 2003)

I.1.3.2 Les propriétés physiques du bois

Masse volumique du bois (kg/m³)

Elle désigne la quantité de matière contenue dans une unité de volume. Elle peut être apparente lorsqu'on prend en compte le volume des vides présents dans le lumen et entre les cellules ; elle est réelle lorsque les vides ne sont pas pris en compte et seul le volume de la paroi cellulaire est mesuré.

Densité du bois, expression de la quantité de la paroi cellulaire

Elle désigne la masse volume du bois par rapport à la masse volumique de référence, l'eau. Il existe plusieurs types de densité en fonction de ce que l'on veut exprimer. Pour l'usage du bois c'est la densité du bois sec à l'air (12% d'eau) calculée à partir de la masse du bois sec à l'air qui est généralement utilisée. Pour les mesures en laboratoire c'est la densité anhydre (théoriquement 0 % d'eau) calculée à partir de la masse anhydre du bois qui est utilisée; par conséquent, seule l'humidité au cours de prises de mesure du volume peut affecter la valeur de cette densité.

La densité est probablement la propriété du bois la mieux connue et la plus étudiée, en raison des relations interspécifiques qui la lient aux autres propriétés du bois notamment les propriétés mécaniques (Guitard 1987), physiques comme le retrait (Le Moguédec 2000), la couleur (Nishino *et al* 2000) ou la durabilité (Chave *et al.* 2009).

Dans le cadre de la variabilité des propriétés du bois, anatomiquement parlant, les relations entre la densité et la masse volumique sont intéressantes dans la mesure où la densité de la matière ligneuse étant constante (environ 1,5), seule la géométrie cellulaire (diamètre, épaisseur de paroi) influence finalement la densité totale du matériau (Decoux *et al* 2004) conduisant ainsi à de différents niveaux de variabilité à l'échelle macroscopique (Nepveu 1994).

À l'échelle de cernes d'accroissement annuel, on observe, du moins pour les espèces tempérées, le contraste de densité entre le bois de printemps et le bois d'été, en fonction des espèces. Ainsi, nombre d'espèces résineuses et des feuillus à zone initiale poreuse comme le chêne, présentent généralement une hétérogénéité de densité, tandis que des espèces à pores diffus comme le peuplier ou le hêtre ont une densité plus homogène.

La variabilité de la densité du chêne sessile a été modélisée par plusieurs auteurs : Zhang *et al* 1993, Degron et Nepveu 1996, Guilley *et al* 1999a et b, Le Moguédec *et al* 2002, Guilley et Nepveu 2003, Le Moguédec et Nepveu 2004, Guilley *et al* 2004b. Tous ont proposé plusieurs formes de modèles mixtes pour prédire la densité du bois à l'échelle du cerne comme une fonction de l'âge cambial, de la largeur du cerne, de la localisation dans le duramen ou dans

l'aubier y compris un éventuel effet arbre. Tout récemment, Castaño-Santamaría et Bravo (2012) ont défini la densité du duramen et de l'aubier en fonction du type de tissu et de la hauteur dans l'arbre par rapport à la base du tronc, incluant l'effet arbre.

Le chêne est un bois mi-lourd et sa densité moyenne à maturité à 12 % de teneur en eau est de 0,74 (CTBA¹³ juin 2007).

Les indications techniques retrouvées dans la littérature concernant le bois de chêne ne précisent pas lequel des deux chênes est concerné (chêne sessile ou chêne pédonculé)¹⁴ ; par conséquent, nous nous référerons à ces valeurs sans distinction aucune.

Le sapin est un bois léger, sa densité moyenne à maturité à 12 % de teneur en eau est de 0,49.

À noter qu'en réponse à la croissance (rapide ou lente), vis-à-vis de la densité, les résineux se comportent à l'opposé des feuillus, surtout les feuillus à zone initiale poreuse. En effet, les résineux à croissance rapide produisent, certes, des cernes d'accroissement larges tout comme les feuillus à zone initiale poreuse, mais, contrairement à ces derniers, le bois formé ainsi chez les résineux est léger. Il y a plus de trachéides à lumen large et paroi mince ; les trachéides à paroi épaisse y sont peu nombreuses. La conséquence directe est une augmentation de la proportion du bois de printemps. Ces mêmes essences dans les conditions à croissance lente auront plutôt des cernes minces et du bois dense.

Les feuillus à zone initiale poreuse lorsqu'ils sont soumis à une croissance rapide, produisent des cernes moins larges et du bois plutôt dense pendant l'été. Ici, c'est la proportion du bois d'été formé de fibres à paroi épaisse qui augmente, alors que la proportion du bois de printemps elle reste constante que ce soit en condition de croissance rapide ou pas. Les mêmes essences en conditions de croissance lente produiront des cernes minces mais du bois léger.

En fait, les résineux sont par nature des essences à croissance rapide. La persistance de leur feuillage en saison froide leur permet en effet de reprendre la croissance très tôt dès le premier degré au-dessus de la température d'hiver. Lorsque les conditions de croissance sont encore meilleures, leur taux de croissance se verra accélérer sur une plus longue période. Ce qui a pour conséquence de produire plus du bois de printemps. À *contrario*, les feuillus étant lents à débourrer, ils finissent leur printemps n'ayant fabriqué que très peu de bois. Lorsque les conditions de croissance sont meilleures, c'est finalement durant l'été qu'ils produiront la majeure partie du bois, d'où la proportion élevée du bois d'été.

Le sapin pectiné et le chêne sessile sont deux espèces qui illustrent bien cette différence puisque le bois du sapin à croissance rapide est plus léger que le même à croissance lente, alors que celui du chêne sessile à croissance rapide est plus dense que le même à croissance lente. C'est ce que nous verrons plus tard dans la caractérisation de nos échantillons.

¹³ Centre technique du Bois et d'Ameublement, l'actuelle FCBA (Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement).

¹⁴ Le chêne sessile ou rouvre (*Quercus petraea* Liebl.) parfois appelé chêne noir, est généralement nerveux, dense et dur, comparé au chêne pédonculé (*Quercus robur* Liebl.) parfois appelé chêne blanc, qui est généralement tendre et moins dur.

La densité n'étant pas homogène dans l'arbre, par conséquent elle sera distribuée plus ou moins différemment sur une planche et sur plusieurs planches en fonction de l'ampleur d'hétérogénéité existante axialement (sur l'axe vertical de l'arbre) ou radialement (de la moelle vers l'écorce).

Durabilité naturelle

Elle indique la résistance intrinsèque du bois dans le temps aux intempéries et aux attaques d'organismes destructeurs tels que les champignons et les insectes. Elle ne concerne que le duramen ; l'aubier étant considéré comme non durable vis-à-vis des agents de dégradation biologique du bois. Le chêne à maturité (arbre prêt à être exploité pour production de matériau) en zone tempérée est considéré comme naturellement durable vis-à-vis des champignons et se place en classe 2¹⁵. Sa classe d'emploi supérieure est la classe 3¹⁶ et il ne peut couvrir la classe d'emploi 5¹⁷ (NF EN 335-2).

Cette durabilité du chêne est liée à la présence des tanins solubles dans l'eau, elle peut diminuer avec le lessivage de ces derniers en cas d'exposition sévère (NF EN¹⁸ 1994).

Stabilité dimensionnelle

C'est la capacité du bois à maintenir ses dimensions face aux variations des conditions environnementales (température, pression, humidité relative de l'air (HR)). Le bois est un matériau anisotrope, autrement dit ses propriétés ne sont pas identiques sur les trois directions anatomiques. Ainsi, il se retire et gonfle de façons bien différentes selon la direction considérée des fibres (longitudinale), des rayons (radiale) ou celle tangente aux cernes de croissance de l'arbre (**figure 17**).

Le bois de chêne est sensible au séchage ; il doit donc être séché prudemment et lentement car le risque de déformation et de gerces est élevé en raison du phénomène de collapse¹⁹. Son coefficient de retrait volumique à maturité est plutôt moyen se situant entre 0,44% et 0,45 %, avec un retrait tangentiel total fort (RT) entre 9,7 % et 10,6 % et un retrait radial total entre 4,5 % et 5% (CIRAD²⁰ 2012).

Le coefficient de retrait volumique total du sapin à maturité est situé entre 0,44 % et 0,51 %, alors que les retraits tangentiel et radial total (RT, RR) sont respectivement entre 8,7 % et 11 % et 4 % et 5,1 % (CIRAD 2012).

¹⁵ Situations dans lesquelles le bois est à l'intérieur sous abri et non exposé aux intempéries (pluie battante) mais peut subir occasionnellement de l'humidité non persistante.

¹⁶ Le bois se trouve à l'extérieur exposé aux intempéries mais sans contact avec le sol subissant de l'humidité plus ou moins constamment.

¹⁷ Bois dans l'eau salée (eau de mer ou saumâtre) de manière régulière ou permanente.

¹⁸ Norme Européenne applicable en France et donc éditée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

¹⁹ Terme anglais signifiant effondrement, fléchissement, pour désigner la rupture des éléments microstructuraux du bois qui a lieu lorsqu'à l'intérieur d'un morceau de bois des gradients de température importants existent d'un point à l'autre

²⁰ Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, créé en 1984 et spécialisé dans la recherche agronomique appliquée aux régions chaudes.

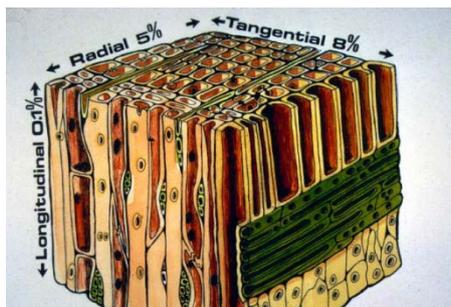


Figure 17 : Anisotropie de retrait du bois [Terry Brown]

L'instabilité dimensionnelle d'une pièce de bois est un inconvénient pour son utilisation à cause des déformations plus ou moins graves qu'elle est susceptible d'engendrer en fonction de la situation de mise en service du bois, d'où la nécessité de traiter le bois afin d'améliorer sa stabilité dimensionnelle.

Couleur

La couleur d'un bois est la perception visuelle que l'on a de ce bois. Même si cette notion est subjective et relève parfois de profession, la magie de la couleur nous permet toutefois d'identifier les essences de bois à l'œil nu.

En effet, comme la plupart des corps, le bois contient des substances ou molécules colorantes appelées pigments. Ces pigments sont capables d'absorber un certain nombre de longueurs d'ondes de la lumière tandis que le reste sera réfléchi. Tout dépend alors de la composition chimique du bois, c'est-à-dire du type de molécules contenues dans le bois. Par exemple, si le bois contient des pigments qui absorbent des longueurs d'ondes situées entre le violet et le vert, ces pigments vont réfléchir les longueurs d'ondes restantes du vert au rouge et qui correspondent à l'orange. Ainsi le bois apparaîtra orange.

Par le processus de duraminisation, l'aubier se renforce de pigments contenus dans les extractibles, lesquels absorbent dans un spectre différent, permettant de différencier visuellement le bois parfait.

Les chênes sessile et pédonculé sont un bois brun clair tirant sur le jaune paille, fonçant à la lumière, à aubier distinct du duramen; le fil est droit et le contre fil absent²¹. La maillure est large et bien visible (CIRAD 2012).

Le sapin est un bois blanc crème, un peu terne, parfois légèrement roussâtre ; les cernes bien marqués ; le grain fin à moyen, fonction de la vitesse de croissance (CIRAD 2012).

La couleur est une propriété esthétique du bois assez recherchée. Elle explique en plus de la durabilité naturelle pourquoi les bois exotiques (tropicaux en particulier) ont une valeur marchande plus élevée par rapport au bois indigène (tempérés). La couleur des bois blancs

²¹ Le contrefil se dit du bois dont les fibres sont successivement inclinées en sens différents par rapport à l'axe de l'arbre.

apparemment moins impressionnante peut être transformée par traitement thermique passant de claire à foncée améliorant ainsi leur qualité esthétique.

I.1.3.3 Les propriétés mécaniques du bois

Elasticité mesurée à travers le module d'élasticité (MOE), expression de la qualité de la paroi cellulaire

Elle désigne la faculté du bois à être déformable tout en reprenant sa forme d'origine lorsque la force qu'on lui applique disparaît.

Le bois de chêne offre une grande élasticité en flexion longitudinale statique à maturité et à 12 % de teneur en eau, dont la valeur est de 13300 ± 1750 MPa (CIRAD 2012).

Le MOE du sapin à flexion longitudinale statique à maturité et à 12 % de teneur en eau est de 14300 ± 3000 MPa (CIRAD 2012).

Contrainte de rupture ou résistance à la rupture (MOR)

C'est la charge maximale qu'un bois peut supporter sans rompre.

Les chênes sont résistants en compression axiale (58 ± 7 MPa) et en flexion statique (105 ± 15 MPa) à maturité et à 12 % de teneur en eau (CIRAD 2012).

Les contraintes de rupture en compression axiale et flexion statique du sapin sont respectivement de 41 ± 3 MPa et 80 ± 9 MPa à maturité et à 12 % de teneur en eau (CIRAD 2012).

I.1.4 Échelles de variabilité naturelle des propriétés du bois

I.1.4.1 L'origine

L'origine d'un bois désigne la situation géographique de l'arbre qui a produit ce bois (NF B 50-002 1961). Dans une étude de variabilité de la masse volumique des chênes provenant de différentes régions françaises (Alsace, Lorraine, Orne et Sarthe, Allier, Loir-et-Cher), Guilley *et al.* (2004) ont pu établir, à largeur de cerne fixée, une variation significative de la densité en fonction de l'environnement, en plus de l'effet agriculture. Un modèle de prédiction de densité de chêne a ainsi été construit.

Dans le but de déterminer les performances de jeunes plants de chêne de 4 ans par critère de descendance ou provenances, Polge *et al.* (1977) ont noté que la provenance ayant la croissance la plus rapide (Amance) était celle dont le pourcentage de fibres était le plus élevé. Par ailleurs, Snakkers *et al.* (2000) ont remarqué que les régions se différençaient pour les teneurs en eugénol²² chez le chêne sessile.

²² Composé extractible dérivé des phénylpropènes sous-classe des phénylpropanoïdes des plantes et ayant pour rôle de défense notamment contre les attaques microbiennes et herbivores.

I.1.4.2 Entre espèces, au sein d'une espèce et entre peuplements

La variabilité intraspécifique désigne les différences qui existent entre des individus appartenant à une même espèce. Quant à la variabilité interpeuplement, il s'agit des différences existant entre des individus appartenant à une même espèce, mais qui proviennent de deux peuplements séparés. Le chêne sessile et le chêne pédonculé sont deux espèces très apparentées, mais une observation attentive permet de noter des différences sensibles entre ces deux espèces que ce soit sur l'aspect physique (Lebourgeois 1999, Feuillat et al. 1997, Becker et Lévy 1990) ou chimique. Prida *et al.* (2006) ont trouvé plus d'Ellagitannin²³ dans les extractibles du chêne pédonculé (48.4 mg / g) contre 34,4 mg / g chez le chêne sessile, tandis que Snakkers *et al.* (2000) ont trouvé des variations de taux de tanins entre les arbres de futaie et de taillis sous-futaie dans un peuplement de chêne sessile.

Des variations significatives en cellulose, hémicelluloses et lignines ont été notées entre des arbres d'une même espèce d'eucalyptus (Bland 1971, Polge *et al.* 1977).

Rink et McBride (1993) ont étudié la variabilité de la couleur du bois de cœur du chêne pédonculé et du chêne blanc par luminance et ont noté que la couleur variait plus au sein d'une espèce qu'entre les deux espèces.

Du point de vue de la durabilité naturelle et du traitement thermique, ces différences existantes au sein des espèces et entre les peuplements peuvent se révéler problématiques au moment du choix du matériau pour un certain usage et l'homogénéisation du traitement en vue de produire un matériau homogène.

I.1.4.3 Interarbre

La variabilité interarbre désigne les différences de propriétés pouvant exister entre des arbres d'une espèce au sein d'un même peuplement. À l'échelle interarbre certaines espèces peuvent présenter des différences de propriétés assez significatives. C'est le cas par exemple des chênes sessile et pédonculé dont la grande variabilité interarbre de la densité du bois mature peut s'aggraver avec la sylviculture (Zhang *et al.* 1993), tandis qu'une forte variabilité interarbre semble caractériser le bois juvénile chez *Quercus faginea* (Knapic *et al.* 2011).

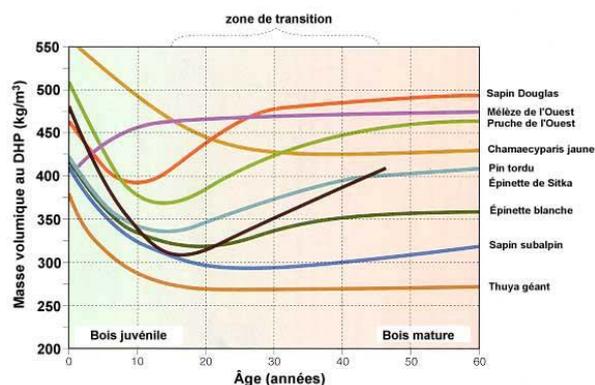


Figure 18: Quelques exemples de variations inter et intraspécifiques de la masse volumique au diamètre à hauteur de poitrine [Image Daya et Boudaia 2015]

²³ Polyphénol de la famille des tanins.

I.1.4.4 Intra-arbre

La variabilité intra-arbre désigne les différences de propriétés pouvant exister au sein d'un même arbre. Dans une étude de densité sur un mélange de chênes pédonculé et sessile du nord-est de la France, Zhang *et al.* (1993) ont développé un modèle prédictif intra-arbre de densité du bois par l'âge cambial et la largeur du cerne. L'existence d'une forte corrélation entre la densité du bois de ces espèces et l'âge cambial et la largeur du cerne rendait bien compte de l'ampleur de variations pouvant exister à l'intérieur des arbres étudiés. Les exemples sont plutôt nombreux : le bois juvénile du pin d'Oregon (*Pseudotsuga menziesii*) contient moins de cellulose et plus d'hémicelluloses que le bois mature (Zobel et McElwee 1958, Kennedy et Jaworsky 1960, Zobel *et al.* 1966) ; le taux de cellulose diminue avec l'âge chez *Eucalyptus globulus* Labill, mais beaucoup plus après 12 ans (Celbi 1979) ; dans le *pinus radiata* et le *pinus resinosa*, Ait., le taux de cellulose augmente alors que le taux de lignine et des pentoses diminue de la moelle vers l'extérieur jusqu'aux 10 – 15 cernes, au-delà desquels toutes les valeurs restent constantes (Uprichard 1980, Uprichard 1980, Dadswell 1959, Larson 1966).

La densité du bois, si importante pour plusieurs propriétés comme le gonflement et la réactivité chimique (Kellog 1969), peut considérablement varier lors du traitement thermique du fait des variations des composants organiques pariétaux : hémicelluloses, lignines, cellulose et degré de cristallinité de la cellulose (Jayme 1963, Jayme 1963). Les bois à densité basale élevée présentent souvent une forte densité apparente laquelle se trouve plus élevée dans le bois final que dans le bois initial dans tous les cernes de croissance de l'arbre et plus faible dans le bois juvénile que dans le bois mature (Perng 1981).

Le retrait du bois juvénile chez les feuillus et résineux varie en fonction des effets combinés de la densité, de l'angle des micro-fibrilles dans la paroi cellulaire et du taux de lignification (Meylan 1972). Un angle des micro-fibrilles grand implique donc un retrait longitudinal plus grand et un retrait transversal faible par rapport au bois mature. Cette différence de microstructure entre le bois juvénile et le bois mature peut causer des différences de modification thermique dans une planche comportant ces deux types de tissus.

I.1.4.5 Intracerne d'accroissement

La variabilité intracerne désigne les différences de propriétés pouvant exister au sein d'un même cerne de croissance de l'arbre. Par exemple, chez le douglas (*pseudotsuga menziesii* (Mirb) Franco), le taux de cellulose varie de 40 % dans le bois initial à 50 % dans le bois final, alors que le taux de lignines diminue de 28 % à 24 % (Kennedy 1969).

I.1.5 Facteurs influençant les propriétés du bois

La recherche des facteurs influençant la qualité des bois date depuis Theophrastus à travers sa réflexion sur les raisons des beaux arbres et la qualité du bois provenant de la Corse pour lesquelles il évoqua le beau climat, la bonne fertilité du sol et la faible densité des forêts corses de l'époque qu'il pensait devoir favoriser une meilleure production de bois.

On distingue deux catégories de facteurs qui influencent les propriétés du bois dans l'arbre sur pied:

1. Facteurs liés à la biologie
2. Facteurs liés à la provenance

I.1.5.1 La biologie

A. La génétique

La grande diversité des bois, de leurs propriétés et de leurs aptitudes, permet de varier leur utilisation et donc de répondre à des contraintes souvent tout aussi diverses. Cette diversité trouve son origine d'abord dans la reproduction sexuée dont le principal avantage est de produire des individus différents les uns des autres et différents de leurs parents. Ce qui permet aux individus d'une même espèce de résister à des changements environnementaux et d'évoluer grâce à la survie des mieux adaptés (Trouy 2015). Cependant, non seulement la diversité pose souvent le problème du choix de sources de graines à utiliser dans les boisements (Arbez 1969), elle implique aussi une variabilité de propriétés. En déroulage et fabrication de contreplaqués de peuplier, par exemple, la variabilité clonale pose souvent un problème de sélection en amont car tous les cultivars ne sont pas aptes au déroulage (Chantre 1996) et ne permettent pas d'obtenir les mêmes caractéristiques technologiques des panneaux (Chantre 1995).

Dans une étude sur les chênes sessile et pédonculé, Nepveu fait état d'une forte variabilité individuelle de qualité du bois dans chacune des deux espèces, notable aux différences des plans ligneux qui sont pour une bonne part sous contrôle génétique (Nepveu 1990, Nepveu 1984). L'auteur indique également que les deux espèces de chêne se différencient fondamentalement au niveau du type de bois. En effet, à largeur de cerne égale, le chêne rouvre paraît certes plus dur, plus résistant mécaniquement, mais il présente une rétractibilité plus élevée et davantage d'aubier. Cependant, Hillis (1984) soutient que l'âge et l'espèce influencent beaucoup plus la composition chimique que la génétique, la qualité du sol et la sylviculture.

Ensuite, une fois les individus constitués, les bois subissent des modifications individuelles ou collectives de leurs propriétés dues, cette fois, à plusieurs facteurs, dont les plus importants sont, le *climat*, les *conditions du site* et la *qualité du sol*, la *localisation de l'arbre dans le peuplement*, la *localisation du bois dans l'arbre* et surtout l'anthropisation par la *sylviculture*.

I.1.5.2 La provenance

On entend par provenance d'un bois l'ensemble des circonstances, des situations géographiques et des facteurs de milieu (climat, sol, peuplement) conditionnant la vie de l'arbre qui a produit ce bois (NF B 50-002 août 1961).

B. Le climat, la station et la fertilité du sol

Les arbres sont climatospécifiques, d'où la répartition géographique des espèces. En effet, le climat influence la croissance des arbres et donc la formation du bois, par la stimulation hormonale induite par des récepteurs spécifiques. Les caractéristiques des cellules sont le résultat de cette croissance et la structure anatomique du bois permet de corrélérer le temps de formation du bois aux périodes climatiques et ainsi reconstituer la dépendance ontogénique des cellules de l'arbre aux phénomènes climatiques et, vice-versa, l'historique des saisons se trouvant derrière les cellules de l'arbre formées durant ces saisons peut être retracée (Gonzalez et Ecksten 2003, Fritts *et al.* 1991).

Ainsi, les effets de la température et de la concentration du CO₂ sur la densité du bois et le taux de cellulose et d'extractibles ont été observés chez le pin sylvestre (Kilpelainen *et al.* 2004). Filipescu et ses collègues ont aussi étudié la variation régionale et climatique de la densité du douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.)) et ont noté les effets inverses de la température et les précipitations sur la largeur des cernes et la qualité du bois (Filipescu *et al.* 2014). L'asymétrie d'effet de variations climatiques sur la croissance en longueur et en diamètre a été relevée par Bouriaud et ses collègues sur de l'épicéa (Bouriaud *et al.* 2005). Houllier et ses collègues ont élaboré un modèle de prédiction de la qualité du bois d'épicéa sur la base des informations de croissance (Houllier *et al.* 1995).

Les caractéristiques anatomiques du bois d'épinette noire (*Picea mariana* Mill.) ont été examinées selon un gradient latitudinal dans la forêt boréale québécoise (St-Germain et Krause 2008). Il en ressort que la largeur des cernes diminuait avec l'élévation, tout comme le nombre de cellules, l'épaisseur des parois des cellules du bois final et le diamètre du lumen. Splechtna *et al.* sont arrivés à la même conclusion sur différentes essences (*Abies amabilis*, *Abies salicarpa*, *Pseudotsuga menziesii* et *Pinus concerta latifolia*) dans la Colombie-Britannique (Splechtna *et al.* 1998, Splechtna *et al.* 2000).

Dans une étude réalisée sur des conifères au nord-est de la France (Vosges), il apparaît que l'estimation de la quantité de biomasse par mesure du diamètre est influencée par la période de mesure. En effet, l'étude montre que la croissance en biomasse, c'est-à-dire le dépôt des couches carbonées sur les parois cellulaires pour former la paroi secondaire et les différentes couches, était souvent décalée de plusieurs jours de la croissance en diamètre, c'est-à-dire l'élargissement des cellules à peine formées pour prendre la taille adulte. La raison en est que la première est un phénomène température dépendant, le pic de sa courbe étant atteint avec le niveau élevé de température, donc forte présence du dioxyde de carbone CO₂, tandis que la seconde est un phénomène photopériode dépendant, son pic étant atteint au maximum de la durée des jours, donc de la présence du soleil (Cuny *et al.* 2012).

Ackermann (1995) a analysé sept placettes de chêne pédonculé provenant de trois stations différentes et a noté que les composantes de la densité du bois (densité moyenne du cerne, densité du bois initial et du bois final) apparaissaient significativement influencées par le type de station, malgré un effet arbre important.

L'influence de la station sur les propriétés physiques du bois de chêne a été étudiée par Dupouey (1983), Becker (1979) et Girault (1980). Les résultats ont montré des différences de rétractibilité²⁴ (jusqu'à 30 % d'écart) entre les individus.

La connaissance des conditions du site et la qualité du sol permet un meilleur choix d'espèce et une meilleure gestion forestière (Bergès *et al.* 2005). Ce facteur constitue en effet, avec le climat, un critère déterminant dans le choix du type de sylviculture car cela peut avoir des conséquences sur la croissance des arbres et du type de biomasse produit. Par exemple, en raison d'un relief assez montagneux et une altitude de forêts culminant les 500 m, la production du chêne de qualité en Suisse privilégie la croissance rapide pour un bois résistant mais nerveux. Une pratique qui se différencie significativement de la sylviculture des régions traditionnelles de production de chêne de France et d'Allemagne où l'on peut aussi tirer profit de la finesse et la régularité des cernes grâce à une croissance lente Schütz (1993).

Les chênes à croissance lente ont une densité inférieure aux chênes à croissance rapide. En fait, comme déjà évoqué plus haut, le type de croissance n'influe pas sur l'étendue du bois initial chez les feuillus ; la largeur des vaisseaux du bois de printemps reste constante, quelles que soient les conditions de pousse. Dans la **figure 19**, on note que dans le cas d'une croissance lente (*cas B*) la zone initiale poreuse est aussi importante que pour une croissance rapide (*cas A*), mais la zone du bois d'été sera moins large. Il y a plus de vide. Le bois est moins dense et moins nerveux. Ces types de chênes sont prisés des ébénistes et menuisiers car plus faciles à travailler. Dans le cas d'une croissance rapide (*cas A*), la zone correspondant au bois produit en été (constitué de petits vaisseaux) sera plus importante. Le bois possède moins de vide. Il est plus nerveux car plus dense mais meilleur mécaniquement. Ces types de chênes sont parfaits pour un emploi en construction.

Ces différences ne sont pas sans conséquence sur le procédé de séchage des deux types de bois, loin s'en faut de beaucoup. En effet, les chênes les plus denses sont souvent les plus délicats au séchage car les risques de collapse et de déformation sont plus élevés du fait de la présence de fortes contraintes internes liées à la maturation et l'angle des micro-fibrilles qui en résulte être serré.

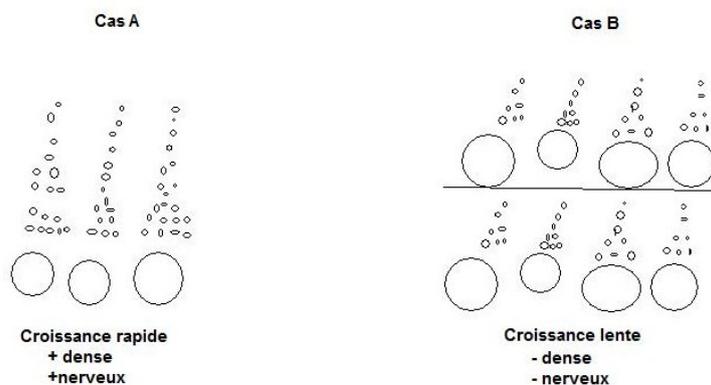


Figure 19 : Effets des conditions de croissance différentes chez le chêne

²⁴ Faculté du bois à subir le phénomène de retrait c'est-à-dire la réduction des dimensions d'une pièce de bois contenant environ 30 % d'eau, conséquence d'une exposition à une faible humidité relative de l'air ambiant et une température élevée.

Les effets de la croissance lente et de la croissance rapide du chêne furent pour la première fois évoqués par le Néerlandais Antonie van Leeuwenhoek (1632 – 1723) connu comme l'un des plus grands anatomistes du bois en travaillant sur la qualité du vin. En effet, ce grand marchand du textile, pour mesurer le volume exact du vin contenu dans les tonneaux afin de payer la juste taxe à la ville de Delft, étudia à l'aide de son petit microscope les cernes du chêne sessile à croissance rapide provenant de la France et ceux de la même espèce mais à croissance lente de son pays la Hollande. Il comprit que le chêne à croissance lente était trop poreux et établit tout de suite le lien entre la taille des cernes et la pureté du vin et donc la meilleure qualité du vin qu'offrait les tonneaux faits du chêne français. Il conclut que le chêne à croissance rapide était de qualité supérieure pour le vin.

C. La localisation de l'arbre dans le peuplement

Les peuplements mélangés permettent de mieux rentabiliser le terrain par une meilleure rotation d'exploitation grâce aux coupes commerciales intermédiaires, exemple pins / hêtres / sapins. En effet, il est possible d'extraire des pins de mauvaise qualité, couper des hêtres qui rentrent dans les houppiers des pins de qualité, ou encore des sapins de mauvaise qualité ou ayant atteint le diamètre d'exploitation.

Mais cela n'est pas sans effet sur la qualité du bois ! C'est le cas des mélanges d'espèces proches comme le chêne sessile et le chêne pédonculé. En effet, selon une étude réalisée par Feuillat et ses collègues, la différence de porosité est accentuée dans les peuplements mélangés de Cîteau en raison de la croissance plus lente du chêne pédonculé qui supporte mal la concurrence au contraire du chêne rouvre (Feuillat *et al.* 2000).

D. La localisation du bois dans l'arbre

La variation de masse volumique dans l'arbre a été rapportée par plusieurs études (Sonderegger *et al.* 2008). Ackermann a étudié l'influence des facteurs stationnels (type de station, placette dans type de station, arbre dans station) sur la densité moyenne du cerne, la densité du bois initial et du bois final. Il a noté qu'à âge de cerne fixé, puis largeur de cerne et âge fixés, l'essentiel de la variabilité des 3 composantes de la densité était dû à « l'effet arbre » Ackermann (1995).

E. La sylviculture

La sylviculture est l'ensemble des procédés par lesquels une forêt est entretenue, récoltée et remplacée par de nouveaux arbres. C'est en quelques sortes la manipulation d'un peuplement afin que les arbres produisent un type de bois particulier. Ainsi, toutes les propriétés du bois décrites dans les précédents paragraphes font partie intégrante de la qualité du bois lorsqu'elles rentrent dans les objectifs de la sylviculture. La qualité du bois peut être impactée par divers itinéraires techniques, soit à l'échelle microscopique ou macroscopique. Les itinéraires les plus usuels concernent l'espacement, l'éclaircie, l'élagage ou encore la fertilisation. Ce qui peut avoir un lien direct avec les propriétés du bois car les modifications dans la vitesse de croissance peuvent contribuer dans une quelconque mesure aux variations des propriétés tel que évoquées dans les précédents paragraphes. Dans ce paragraphe nous

parlerons des effets de la sylviculture sur les propriétés du bois décrites dans les précédents paragraphes.

➤ Espacement

L'espacement dans les forêts ou peuplements est une des techniques sylvicoles les plus pratiquées. Il consiste à fixer une distance initiale à respecter entre les nouvelles plantules au moment de la première plantation, dans le but d'influencer les conditions de croissance de ces plantules et spécifiquement les types de compétitions qui devront exister entre les plantules. Ainsi, une grande distance entre les plantules a pour conséquence une couronne plus développée en vertical et en horizontal, ce qui favorise la croissance en diamètre. Cependant, un très grand espacement peut produire des effets négatifs sur la qualité du bois, dans le sens où un houppier assez vif favorise la formation d'une grande proportion de bois juvénile (Jiang *et al.* 2007, Zobel 1992, Barbour *et al.* 2003).

En effet, une large proportion de bois juvénile est une conséquence d'un prolongement de sa durée de formation qui ne s'est pas interrompue avant que la base de la couronne vivante ne meurt et que la transition bois juvénile-bois mature advienne. Cette fin de formation est au contraire conclue par une croissance rapide de l'arbre (Kennedy 1995).

Cette durée de vie prolongée de la base de la couronne due à un grand espacement a également un effet sur la taille et le nombre de nœuds qui vont pousser longtemps. En revanche, l'espacement a un effet variable avec l'essence sur certaines propriétés comme, l'angle des micro-fibrilles, la densité ou le module d'élasticité (Barbour *et al.* 2003, Lassere *et al.* 2009).

➤ Éclaircie

L'éclaircie est une autre technique sylvicole couramment pratiquée. Elle consiste à réduire le nombre de tiges en vue de diminuer la compétition entre les individus. Elle peut intervenir soit peu d'années après boisement soit plusieurs années plus tard en fonction des objectifs, du type de peuplement et de l'essence. Dans certains cas, l'éclaircie peut être remplacée par l'élagage, qui consiste à éliminer volontairement certaines branches dans le but surtout d'orienter la croissance de l'arbre. Les deux techniques ont pour effet d'accélérer la croissance des arbres restant (Evans 2004).

Une éclaircie précoce à la fermeture de la canopée, donc du couvert végétal, peut produire le même effet que l'espacement initial sur les propriétés du bois (Cameron 2002), ainsi que sur l'angle des micro-fibrilles de la paroi cellulaire.

L'éclaircie accélère la croissance de l'arbre. Ce qui a pour conséquence d'augmenter la porosité du bois des résineux avec pour corollaire des propriétés mécaniques affaiblies et une diffusivité thermique faible pouvant influencer les réactions chimiques au cours des modifications thermiques. Pour les feuillus à zone initiale poreuse, une densification trop importante du bois par éclaircie car croissance rapide, rendrait ces types de bois plus nerveux

conduisant à un gradient de chaleur et donc de cinétique de dégradation thermique très importante.

➤ Durée de rotation

La durée de rotation fait référence au nombre d'années séparant les coupes pratiquées sur une parcelle de forêt. En général, dans les forêts de conifères où sont pratiquées les coupes rases, la durée de rotation est de l'ordre de 40-60 ans. Des longues durées de rotation ont pour avantage de produire du bois de bonne qualité, surtout si les peuplements sont denses car les « gros bois » (GB)²⁵ auront une faible proportion de bois juvénile et un plus grand volume de bois mature et de meilleures propriétés mécaniques et de stabilité au séchage. En effet, un peuplement serré et bien entretenu par un élagage bien programmé produira à long terme de gros bois dépourvus de gros nœuds.

Conclusion

En conclusion, l'intérêt de l'étude des propriétés du bois repose sur deux faits :

- D'abord, il y a l'ampleur de la variabilité naturelle des propriétés du bois qui conditionnent beaucoup l'adéquation entre le matériau transformé et les usages que l'on lui « prête »,
- Ensuite, il y a la multiplicité des sources de variation qui interviennent sur les propriétés et dont la qualité du bois.

La définition de la qualité du bois reste ambiguë parce que fortement conditionnée par l'usage final du bois ainsi que les procédés de transformations intermédiaires.

Parmi les propriétés intrinsèques du bois, la densité reste de loin la plus étudiée car elle est assez souvent corrélée aux autres propriétés comme la composition chimique et est déterminante dans les usages structuraux parmi les principaux marchés de valorisation du bois.

Plusieurs facteurs contribuent à déterminer les propriétés des différentes espèces de bois. La génétique est à l'origine des différences plus ou moins marquées que l'on observe entre les espèces, à l'intérieur des espèces et entre les arbres. Cependant, les facteurs environnementaux contribuent à donner forme et caractéristiques aux cellules des bois à de degrés divers. Ainsi, les facteurs extérieurs comme le climat, la station, la fertilité du sol ou encore la sylviculture apportent suffisamment d'informations sur la façon dont certaines propriétés du bois comme la densité ou la composition chimique sont distribuées dans l'arbre et entre les arbres. Mais, ces facteurs, parfois, ne disent pas tout... Ainsi, une bonne partie de la variabilité des propriétés du bois reste souvent sans raison évidente ! L'on est alors souvent tenté de s'en remettre à la génétique.

²⁵ Arbres dont le diamètre à 1,30 m sur écorce est supérieur à 70 cm au sud de l'Europe et supérieur à 50 cm au Nord de l'Europe selon l'Agence de l'Air et l'Espace (2008).

La qualité du bois dépend de l'utilisation finale ou des procédés intermédiaires. Par rapport au traitement thermique, les propriétés du bois peuvent jouer à 2 niveaux :

- a) La composition chimique qui conditionne la réactivité du matériau par la décomposition des hémicelluloses, des lignines, de la cellulose et des extractibles.
- b) L'organisation cellulaire, c'est-à-dire l'anatomie du bois qui influence le mouvement des fluides et qui peut ainsi avoir un effet sur le résultat du traitement.

L'on peut ainsi s'interroger sur l'aptitude des bois difficilement imprégnables, en raison de leur imperméabilité, à pouvoir être traités thermiquement dans les mêmes conditions que les bois très facilement imprégnables sans conséquences sur les caractéristiques physiques et mécaniques ?

I.2 Le traitement thermique

I.2.1 Historique

Contrairement à ce qui pourrait sembler, le principe du traitement thermique n'est pas une invention scientifique, mais une pratique ancestrale, qui consistait à passer la pointe des lances au feu afin de les durcir (préhistoire) ou les piquets à la flamme avant de les mettre en terre (antiquité). Nos ancêtres remarquèrent alors que ce faisant, les objets en bois ainsi traités résistaient beaucoup mieux au phénomène de pourriture.

Le premier défi de l'homme moderne a été de reproduire industriellement cette approche empirique de l'amélioration des caractéristiques du bois. Il l'a fait, d'abord, sans s'intéresser à l'aspect qualitatif du produit final, ensuite, il s'est intéressé à la qualité du matériau final.

En effet, la littérature indique que c'est à partir des années 1920 que les premières observations sur les effets de la chaleur sur l'humidité d'équilibre du bois liée au retrait et gonflement commencèrent (Tiemann 1920, Kollmann 1936, Stamm 1937). Et c'est en 1946 aux Etats Unis d'Amérique que fut rapporté pour la première fois que le traitement thermique améliorait la stabilité dimensionnelle du bois (Stamm 1946). Ce qui donna lieu à quelque velléité d'invention de procédé qui fut nommé « Staybwood » (Seborg 1953). Cependant, les résultats de ces travaux eurent peu de succès, comme bon nombre de travaux de recherche entrepris dans la filière forêt-bois à cette période ; probablement en raison de l'abondance du bois de haute qualité d'alors...

Néanmoins, les études sur le bois traité thermiquement continuèrent timidement. Elles furent surtout portées sur la stabilité dimensionnelle (Seborg 1953, Kollmann et Schneider 1963, Kollmann 1963, Kollmann et Fengel 1965, Kollmann 1965, Nikolov et Enceev 1967).

En France, c'est à partir des années 1970, avec la première crise pétrolière (1973), que commencèrent les études sur le traitement thermique pour des fins énergétiques (Shell). En effet, ce matériau était considéré comme une source d'énergie située entre le charbon et le bois de chauffage. Ce sont ces études qui ont donné naissance au procédé français Bois

rétifié® développé au sein de l'École Supérieure des Mines de Saint-Étienne (EMSE) en 1975. Quelques années après la fin de la crise pétrolière (malgré la seconde crise de 1979) la voie énergétique fut abandonnée... et les mêmes chercheurs commencèrent à s'intéresser aux effluents gazeux et liquides issus du procédé, ainsi qu'au résidu solide (Bourgois 1988, Bourgois 1989). C'est grâce à cette seconde approche que les effets comme l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et la résistance fongique furent mis en exergue. Néanmoins, la stabilité dimensionnelle en resta la propriété majeure.

Il faut dire que l'intérêt à développer des sources d'énergie à partir du bois n'a pas seulement existé en France à la suite des crises pétrolières de 1970 - 1973. En effet, d'autres travaux similaires ont été entrepris à travers les pays industrialisés. En Hollande, au sein du laboratoire KSLA²⁶ de Shell Arnhem, Ruyter et ses collègues mirent aussi au point les principes du traitement thermique du bois (Ruyter 1989). Là encore, comme en France, l'approche énergétique fut abandonnée par Shell suite à la baisse des prix du pétrole. Néanmoins, en 1994, un groupe de recherche indépendant poursuivit l'activité à Wageningen à l'échelle industrielle et y développa le procédé Plato®²⁷ (Boonstra 2006)

Au cours des années 1990, plusieurs groupes de recherche continuèrent à adapter les méthodes de traitement thermique à l'échelle industrielle (Viitaniemi 1996 ; Weiland 1997 ; Boonstra 1998) à travers l'Europe et, à partir des années 2000, l'intérêt pour le bois traité thermiquement va connaître un rebond en Europe et partout dans le monde. Cet intérêt coïncide avec le déclin de l'approvisionnement en bois naturellement durable, de la demande croissante en matériaux éco-compatibles, de la déforestation sup-tropicale et de la réglementation de plus en plus rigoureuse sur les produits de préservation du bois, surtout en Europe (BPD 98/8/CE).

Dès lors, les études, longtemps portées sur la stabilité dimensionnelle, se sont orientées vers d'autres effets liés au traitement thermique à savoir la résistance aux champignons et bactéries, les caractéristiques mécaniques et la couleur (Kamdem 2002, Kim 1998, Mitsui 2001, Hakkou 2006).

Très récemment c'est la question de comment améliorer la qualité du bois traité thermiquement à l'échelle industrielle qui est constamment posée, le but étant de trouver un ou plusieurs paramètres de contrôle afin de certifier la qualité du bois traité. Les travaux concernant cette problématique ont donné des résultats intéressants en proposant :

- la perte de masse comme indicateur de durabilité et de stabilité dimensionnelle (Chaouch 2011) : le paramètre de la perte de masse permet aujourd'hui de mieux suivre les cycles de traitement, du moins à l'échelle pilote, mais il est difficilement envisageable sur site industriel ;
- la composition élémentaire ou ratio O / C comme indicateur de durabilité et de stabilité dimensionnelle : analyses simples, peu coûteuses, mais comment échantillonner ?

²⁶ Koninklijke/Shell – Laboratorium, Amsterdam (Bays-Bas).

²⁷ Providing Lasting Advanced Timber Option

- les résultats des travaux concluants sur la mouillabilité permettent une meilleure définition du choix de finitions à appliquer sur le bois traité thermiquement (Hakkou 2005) ;
- l'étude de l'évolution des énergies surfaciques sur du pin et du hêtre offre la possibilité de développer un outil de caractérisation de l'intensité du traitement thermique par la couleur (Gérardin 2007) ;
- les propriétés mécaniques du frêne traité sous vapeur d'eau (ThermoWood®) chez Bois Durable de Bourgogne (BDB) ont révélé que le cisaillement était la propriété la plus négativement affectée alors que le module élastique (MOE) à la compression perpendiculaire au fil s'était amélioré avec le traitement (Hannouz *et al.* 2015).

I.2.2 Principe de la modification du bois par la chaleur et ses effets sur les propriétés du bois

1.2.2.1 Modifications chimiques intervenant au cours du traitement thermique

Du point de vue physico-chimique, les nouvelles propriétés du bois traité thermiquement résultent de la dégradation sélective des 3 polymères qui constituent la paroi cellulaire (hémicelluloses, cellulose, lignine) sous l'effet de la chaleur couplé au temps de résidence dans le milieu de réactions (Hakkou 2006, Nguila 2009).

Jusqu'à une température de traitement de 120 °C – 140 °C, la chaleur a pour effet d'éliminer du bois toute l'eau libre d'abord, ensuite, l'eau liée (pour des sections de bois à échelle industrielle). Les modifications chimiques significatives des constituants du bois commencent à partir de 180 °C. Ainsi, lors du procédé, les polymères du bois peuvent subir les réactions ci-dessous résumées (**Figure 20**). Ce qui a comme conséquence une modification totale du volume d'une pièce de bois donnée. Cependant, cette modification est fonction de l'essence et de la composition chimique (Candelier 2011, Chaouch 2011).

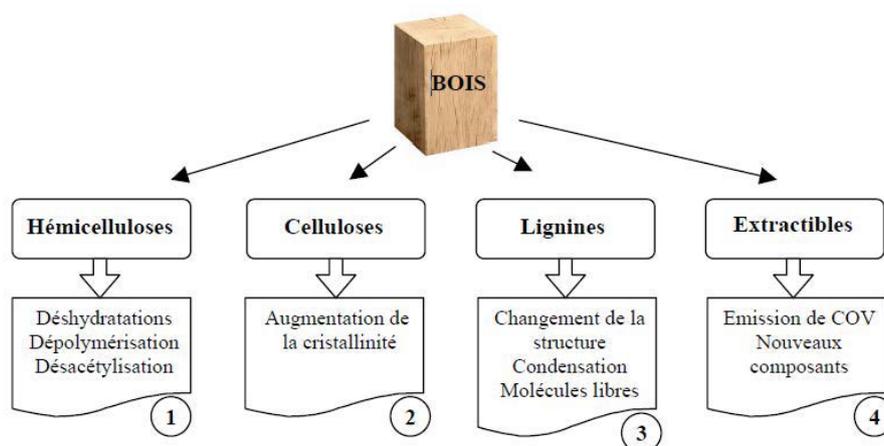


Figure 20 : Modifications chimiques des constituants du bois lors du traitement thermique [Source : Thermowood]

Le chemin vers la compréhension des mécanismes de la thermo-dégradation du bois survenant au cours du traitement thermique est encore vraisemblablement long. Néanmoins,

de nombreuses analyses ont essayé d'apporter quelques explications qui sont commentées dans les paragraphes suivants (Kamdern 2000, Bourgois 1989, Bourgois 1988, Nuopponen 2004).

Modification des hémicelluloses

Les hémicelluloses tout comme la cellulose sont des carbohydrates, constituants pariétaux du bois, mais elles sont les plus instables, en raison de leur structure amorphe, désordonnée et formée de plusieurs monomères de sucres différents qui leur confèrent une plus grande réactivité comparées à la cellulose. De plus, elles possèdent des groupes acétyle et hydroxyle. De ce fait, elles sont facilement dégradables en présence d'eau et d'acides (hydrolyse). Après le départ de l'eau liée, commencent les réactions de thermolyse des hémicelluloses (**figure 21**) par la dé-acétylation, catalysée par les groupements carboxyliques, dont les sous-produits principalement formés d'acides seront des précurseurs des réactions successives des polysaccharides, surtout les pentoses et les hexoses (Tjeerdsma 1998b, Shimizu 1971a, Shimizu 1971b, Nuopponen 2004).

La dégradation des polysaccharides à son tour conduit à la formation du furfural (**figure 22**) (produit des pentoses), l'hydroxyméthylfurfural (produit d'hexoses) et des aldéhydes dont le plus important est le formaldéhyde (Nuopponen *et al.* 2004). Parallèlement à la dé-acétylation, a lieu la déshydratation des hémicelluloses, qui conduit à une réduction des groupes hydroxyle (Weiland 2003).

Cette dégradation d'hémicelluloses accompagnée de leur baisse considérable a été expérimentée sur du hêtre (*Fagus sylvatica*) et sur du pin maritime (*pinus pinaster*) par Avat (1993) et par Repellin (2005), ainsi que sur le peuplier (*populus spp*) et le pin maritime par Joseleau (2000) et par Repellin (2005).

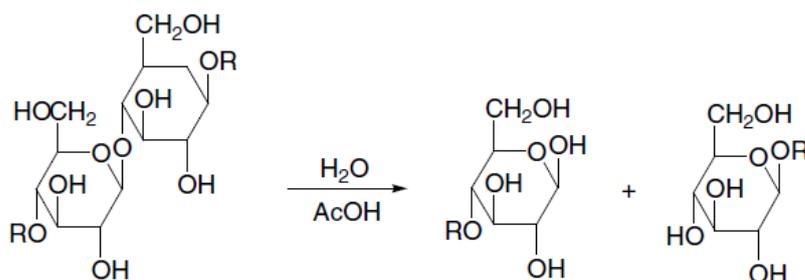


Figure 21: Exemple de décomposition d'hémicelluloses par rupture de liaison β(1-4) (Nguila 2008)

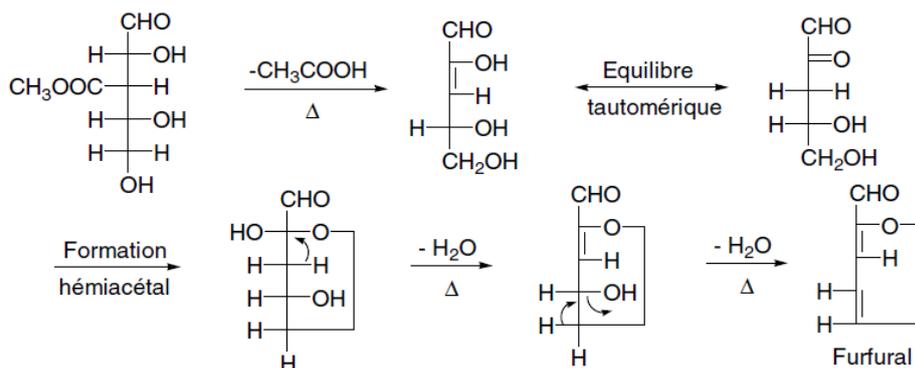


Figure 22: Chemin de formation du furfural (Nguila 2008)

La modification des hémicelluloses des feuillus diffère de celle des résineux (Esteves 2008, Nguila 2007) et permet de mieux expliquer l'altération des propriétés mécaniques du bois traité thermiquement (Repellin 2006) et les raisons de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle.

Modification des lignines

Les lignines, qui servent de matrice (béton) aux cellules du bois, constituent plus de 60 % des espaces intercellulaires et de la paroi primaire y compris la lamelle moyenne ; bref une bonne proportion de la partie sombre de la paroi cellulaire est constituée de lignines. Bien que leur structure chimique exacte ne soit pas encore déterminée, les composants des lignines sont néanmoins connus depuis bientôt plusieurs décennies.

Lors du procédé de traitement thermique, les lignines subissent une modification qui a lieu dès la température de 200 °C et se poursuit jusque 240 °C (Funaoka *et al.* 1990) aboutissant à une réticulation plus marquée de leur structure (Nguila 2007, Esteves 2008, Weiland 2000, Gao 2014), ainsi qu'une baisse de leur masse.

Les liaisons faibles de la lignine sont attaquées par le groupement C=O des aldéhydes produits de dégradation des hémicelluloses. Ce qui conduit à la modification de la structure des lignines ou réticulation interne et lui confère une propriété stable par rapport aux variations de volume (Tjeerdsma *et al.* 1998b). À l'aide d'un spectre NMR CP/MAS²⁸ du ¹³C et du ³¹P et d'une chromatographie d'exclusion de taille, Brosse *et al.* (2010) ont pu observer que le traitement thermique affectait la lignine du hêtre principalement par le clivage des liaisons β-O-C et de recondensations (**figure 23**). La baisse du nombre de liaisons carbonyle C=O et l'augmentation des ponts éther C-O-C avec la température a été observée chez le pin maritime. Elles ont pour conséquence de renforcer le réseau existant entre les molécules du bois.

Cette réticulation expliquerait la résistance fongique du bois traité thermiquement vis-à-vis des champignons de pourriture blanche (Lekounougou 2009, Yalcin 2015).

²⁸ Nuclear Magnetic Resonance Cross-Polarization Magic Angle Spinning (Résonance Magnétique Nucléaire par Polarisation Croisée à l'Angle Magique), souvent appliquée aux solides.

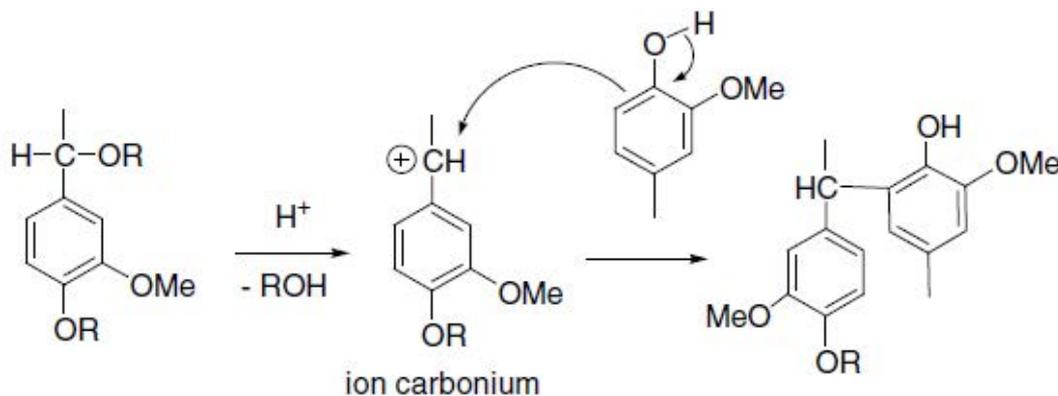


Figure 23: Réaction de condensation de la lignine via la formation d'ion carbonium (Weiland et Guyonnet 2003)

Modification de la cellulose

Bien que constituée d'un plus grand nombre d'unités de glucose (DP²⁹ 5000 à 10 000), des trois constituants (polymères) du bois, la cellulose est celle qui semble ne pas subir de dégradation significative lors du traitement thermique, si ce n'est une diminution de sa partie amorphe suivie d'une augmentation de sa partie cristalline (Avat 1993, Weiland 2000, Sivonen *et al.* 2002), surtout pour des températures ne dépassant pas 200 °C (Bhuiyan *et al.* 2001).

En effet, la cellulose cristalline se décompose entre 300 °C et 360 °C en minimum ; en-dessous de 300 °C il n'y a pas de modification significative (Kim *et al.* 2001). Cutzach *et al.* (1999) ont identifié les dérivés de la dégradation thermique des hexoses de la cellulose et hémicelluloses du chêne, ils se trouvent être le 5-méthylfurfural (MF) responsable de l'odeur d'amende grillée et le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) responsable de l'odeur caramel souvent présentes sur le bois traité thermiquement, et qui, dans ce cas, proviennent de la dégradation des hexoses des hémicelluloses.

Modification des extractibles

Les extractibles sont les constituants du bois les plus sensibles au traitement thermique, en raison de leur très grande instabilité (composés non structuraux du bois). Ils sont fortement générés dès 160 °C et augmentent à 200 °C en migrant en surface comme l'ont constaté Nuopponen *et al.* (2003). Les plus volatiles sont très vite évaporés, tandis que d'autres subissent de fortes transformations. Ces transformations des extractibles seraient en partie responsables de la coloration du bois traité thermiquement et auraient un effet négatif sur l'adhésion et le collage du bois traité thermiquement.

Leur extraction inhiberait en partie la formation d'acide formique et acétique, ainsi que la production du lévoglucosane. Leur décomposition serait similaire à celle des lignines mais avec une vitesse de dégradation supérieure aux basses températures. Les principaux produits obtenus sont des acides carboxyliques aliphatiques mais peu de dioxyde de carbone CO₂ en

²⁹ Le Degré de Polymérisation (DP) désigne la longueur d'une chaîne polymère (nombre d'unités monomères d'une même molécule comme dans la cellulose ou de molécules différentes constituant cette chaîne). Les oligomères ont un degré de polymérisation compris entre 2 et quelques dizaines.

raison de la faible teneur en oxygène des composés extractibles. Il semble que le traitement thermique fait d'abord augmenter les extractibles du fait de la dégradation des hémicelluloses puis, au fur et à mesure du traitement, ils vont diminuer avant que les plus volatiles d'entre eux ne disparaissent.

Conclusion

Les chemins des réactions chimiques du bois sous l'effet du procédé de traitement thermique ne sont pas encore totalement compris, d'où l'usage abondant du conditionnel qui jalonne la description de certaines modifications possibles des constituants du bois au cours des traitements. Néanmoins, sur la base de la pyrolyse des hémicelluloses, de la cellulose, des lignines et des extractibles, il apparaît que le processus de décomposition thermique du bois dépend de la composition, de la structure et la teneur de ses constituants.

I.2.2.2 Les effets du traitement thermique sur les propriétés physiques du bois

Perte de masse

Après le traitement thermique, la masse du bois se trouve diminuée. Il est désormais admis que cette perte de masse est largement due à la dégradation des hémicelluloses pour les raisons citées plus haut.

La perte de masse est le résultat de la dégradation chimique des polymères du bois suivie de leur volatilisation (Candelier 2011). Une perte de masse d'environ 12 % permet d'obtenir une durabilité fongique comparable à celle obtenue par imprégnation du bois aux produits chimiques (Chaouch 2011).

Durabilité

Une conséquence directe de la modification thermique des bois est une amélioration de leur durabilité biologique bien que les résultats soient liés aux procédés, aux types de bois et à l'intensité du traitement (Chaouch *et al.* 2011, Kamdem *et al.* 2002, Dirol and Guyonnet 1993, Kim *et al.* 1998, Mazella *et al.* 2003, Troya and Navarrette 1994, Tjeerdsma 2000, Sailer *et al.* 2000). La **figure 24** présente le lien entre le traitement thermique et la durabilité des bois traités thermiquement en corrélant la perte de masse (WL) due à la dégradation du bois par un champignon de pourriture brune et la perte de masse (ML) due à la chaleur et la durée du traitement thermique.

Concernant les insectes, les tests de résistance du bois traité thermiquement à ce jour ont donné des résultats discordants, rendant difficile toute conclusion en faveur des avantages offerts par le traitement thermique contre les termites ou ténébreux marins (Militz 2002, Nunes *et al.* 2004, Westin *et al.* 2006).

En revanche, un traitement thermique couplé au traitement chimique au bore a montré des résultats plutôt intéressants contre les termites (Salman *et al.* 2015).

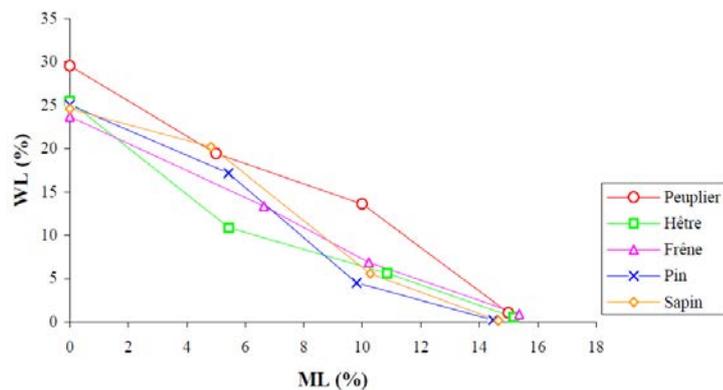


Figure 24 : Corrélation entre la perte de masse due aux réactions de thermo-dégradation (ML) et celle (WL) causée par un champignon de pourriture brune, *Poria placenta* [Chaouch 2011]

Stabilité dimensionnelle

Une conséquence directe de la perte de masse est un retrait volumique du bois ainsi qu'une perte de densité. Par le procédé de réтификаtion® il est possible de réduire le gonflement volumique du bois naturel à 30 % - 50 % (Chanrion 2002). Après le traitement thermique, le bois acquiert une meilleure stabilité dimensionnelle. Ce qui signifie que son état hygroscopique est profondément modifié (Mouras 2002). Giebeler (1983) a constaté une baisse du gonflement total entre 50 % et 80 % sur du hêtre, du bouleau, du peuplier et du sapin traités entre 180° C et 200° C dans une atmosphère dépourvue d'oxygène. Militz (2002) a pu observer que la stabilité dimensionnelle variait avec l'essence et le plan de coupe. Il a noté que l'ASE (*Anti Swelling Efficiency*)³⁰ radial du hêtre, du pin sylvestre et du pin de Monterey était respectivement de 10 %, 33 % et 35 % alors qu'en tangentiel il était respectivement de 13 %, 41 %, 50 %. La **figure 25** présente quelques valeurs de stabilité dimensionnelle de quelques essences traitées par réтификаtion® suivant la norme FN B 51-006. Les essais ont été conduits dans un four par convection forcée, chauffé par des résistances électriques jusqu'à 300 °C, le bois étant progressivement chauffé jusqu'à pyrolyse suivie d'un refroidissement rapide (<https://www.emse.fr>).

³⁰ L'Efficacité anti-gonflement (ASE) d'un bois désigne l'efficacité d'un traitement qui lui a été appliqué par rapport à la stabilité dimensionnelle. Plus cette valeur est élevée, meilleure est la stabilité dimensionnelle.

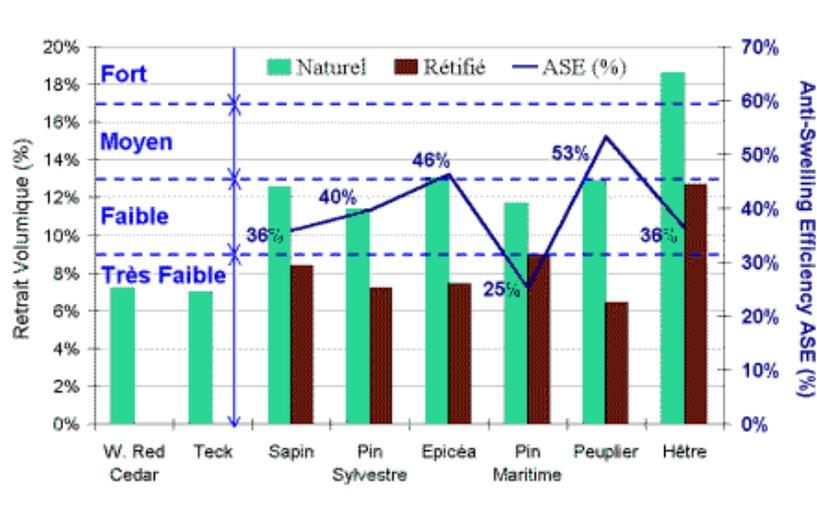


Figure25 : Stabilité dimensionnelle de quelques essences obtenue par réтификаtion® [Guyonnet]

Changement de couleur

Le bois change de couleur après le traitement thermique, passant de clair à brun, voire foncé. Cette modification de couleur peut être due à la formation de nouveaux produits de la dégradation des hémicelluloses (Sehlstedt-Persson 2003, Sundqvist 2004) et des extractibles (McDonald *et al.* 1997) survenue au cours du traitement : les extractibles colorés se transforment en d'autres pigments, et les goudrons issus de la dégradation des polymères se déposent entre les cavités. L'oxydation des quinones des extractibles contribue par exemple à modifier la couleur du bois (Mitsui 2001, Bekhta et Niemz 2003). L'amplitude de ces modifications peut être influencée par l'atmosphère de traitement (vapeur, huile, vide, azote), teneur en eau initiale du bois, type d'équipement (système ouvert ou fermé) (Hill 2006, Yildiz *et al.* 2006) et la composition chimique du bois (Sundqvist 2004, Sundqvist 2006, Ahajji 2009).

Esteves *et al.* (2008) ont analysé la couleur du pin maritime (*Pinus pinaster*) et de l'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) traités par air chaud (170 °C – 200 °C) et par vapeur d'eau (190 °C – 210 °C). Ils ont relevé une variation de couleur de 50 % pour une valeur de perte de masse de seulement 4 % sur le bois traité par air chaud. Cette baisse de couleur était très corrélée à une diminution du taux de glucose, d'hémicelluloses et de lignine. Par ailleurs, ils ont noté que les composantes rouge (a^*) et jaune (b^*) du système CIELAB³¹ utilisé se dégradent beaucoup plus avec le traitement, et la section transversale des deux essences était moins sensible au traitement. En outre, Patzelt *et al.* (2003) ont noté que la modification de couleur due à un traitement thermique effectué sous haute température mais à temps réduit n'était pas différente de celle causée par un traitement thermique à basse température sur une durée plus longue. Ce qui corrobore les observations de Bekhta et Niemz (2003) sur le fait qu'une bonne partie du brunissement du bois traité à 200 °C a lieu dans les 4 premières heures.

³¹ CIELAB ou CIE $L^*a^*b^*$ est un espace colorimétrique pour les couleurs de surface défini par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) en 1976, qui permet de mesurer les écarts entre les couleurs perçues par la perception humaine des rayonnements lumineux.

La couleur contribue indubitablement à donner de la valeur ajoutée au matériau (Militz 2002) rendant ainsi compétitives les essences de peu de valeur esthétique.

I.2.2.3 Les effets du traitement thermique sur les propriétés mécaniques du bois

Le bois traité thermiquement est ramolli au niveau de la lamelle mitoyenne de la paroi cellulaire. C'est une conséquence de la modification de la lignine dont l'atteinte et le dépassement de la température de transition vitreuse (70 °C) engendrent une rupture des tensions internes formées lors de la croissance de l'arbre. Ce phénomène a pour conséquence une diminution de la résistance mécanique des parois cellulaires et donc du matériau, le bois devenant plus fragile ; le MOR est affaibli (Duchez 2001). La **figure 26** montre les pertes du module de rupture enregistrées sur différentes essences de bois traitées par le procédé de réтификаtion®, selon la norme NF B 51-008.

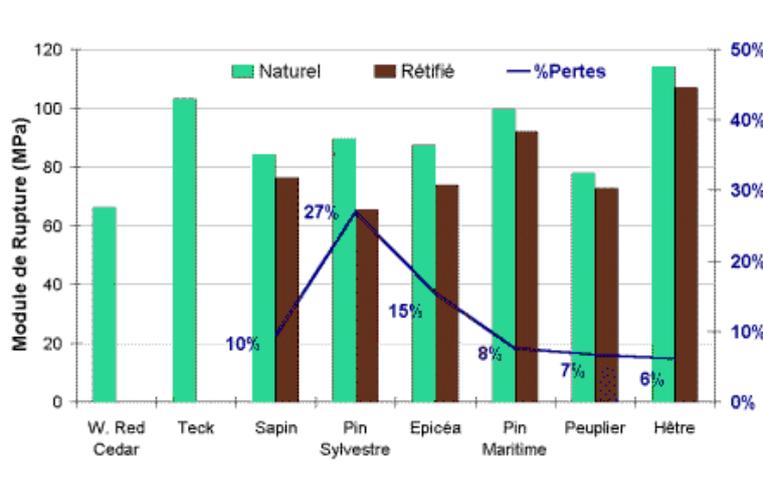


Figure 26: Pertes du module de rupture statique 4 points causées par réтификаtion® [Guyonnet]

I.2.3 Quelques technologies de traitement thermique du bois

Les diverses technologies de traitement thermique du bois ont pour point commun la recherche des propriétés améliorées du bois à travers la chaleur en présence d'une atmosphère neutre. Cependant, elles diffèrent principalement les unes des autres par les paramètres suivants :

- le système d'appauvrissement de l'air en oxygène, gaz de réaction ou gaz vecteur et gaz de protection du système réacteur (vapeur d'eau, dépression, azote, huile chauffante)
- la température maximale de traitement,
- la durée totale du traitement,
- la vitesse de montée en température (°C.min⁻¹),
- la présence ou non d'étape de séchage avant le traitement (Militz 2002).

Parmi les technologies existantes, on cite:

Le procédé Bois Rétifié® (New Option Wood SA, France)

Le procédé de Bois Rétifié® (**figure 27**) est une invention de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne dont les brevets, les licences et la marque "Le Bois Rétifié®" sont détenus par la société New Option Wood. La construction des fours quant à elle est assurée par le constructeur stéphanois "Fours & Brûleurs Rey" qui a sorti le premier four industriel de 2 m³ en 1997.

Appelée réтификаion® (combinaison de réticulation et torréfaction), cette technologie travaille dans une atmosphère sous azote (en-dessous de 2 % de O₂). Le procédé commence avec du bois sec (environ 12 % de teneur en eau) et se décompose en trois étapes :

1. séchage entre 20 °C et 120 °C
2. relaxation du bois entre 150 °C et 200 °C
3. dégradation des hémicelluloses et modification de la structure des lignines entre 200 °C et 240 °C (Militz 2002).



Figure 27 : Four Bois rétififié® (<http://www.thermotreatedwood.com>, Rétiwood)

Le procédé Perdure® (BCI, France – PCI industrie Inc., Canada)

Le procédé Perdure® fait partie du système ouvert car travaillant en pression atmosphérique ; et utilise principalement l'azote comme gaz de protection. C'est une invention de la société française BCI en 1995, dont le brevet a été racheté par la société canadienne PCI Industries Inc en 2000, qui détient aujourd'hui tous les droits mondiaux de cette technologie.

Le procédé utilise des gaz chauds comme vecteur de chaleur, et débute par une étape de préchauffage du bois frais autour de 100 °C. Ensuite, le bois est maintenu au séchage jusqu'à élimination complète de l'eau, avant de procéder au traitement proprement dit qui se déroule entre 200 °C et 230 °C en fonction des caractéristiques finales visées et de l'essence de bois. C'est pendant le traitement qu'une modification macromoléculaire du bois a lieu, accompagnée de l'évacuation de la vapeur résiduelle et des gaz brûlés (www.perdure.com). À la fin de cette étape vient l'étape de refroidissement qui se fait par injection de vapeur d'eau dans l'enceinte de traitement. La durée du traitement oscille entre 12 et 18 heures en fonction de l'essence, des sections, de la teneur en eau du départ et du volume total de la charge. La **figure 28** présente un modèle de four Perdure®.



Figure 28: Four Perdure® 12 m³ [PCI Industries Inc.]

Le procédé PLATO® (Plato International BV, Hollande)

Ce procédé est classé dans le groupe du système hybride car utilisant la vapeur d'eau surchauffée comme énergie de séchage et gaz de protection dans un premier temps et l'azote comme gaz de protection dans un second temps. Il se décompose en quatre étapes :

1. une hydro-thermolyse, dans laquelle le bois est chauffé à 150 °C dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau (Boonstra 1998). Dans cette phase seule la cellulose reste entière. Les hémicelluloses vont se transformer en aldéhydes et acides organiques, et la lignine sera activée pour des réactions successives ;

2. une phase de séchage qui s'effectue dans des séchoirs à bois industriels conventionnels (séchoirs à condensation);

3. une phase de polymérisation, où le bois est à nouveau chauffé à 170 °C – 190 °C mais dans un environnement contenant soit de la vapeur d'eau atmosphérique soit sec contenant plutôt de l'azote. Ici ont lieu les réactions de polycondensation et de réticulation entre les aldéhydes formées de la dégradation des hémicelluloses et les lignines activées, pour former les molécules apolaires hydrofuges, conduisant à la réticulation de la lignine;

4 une phase de conditionnement où le bois est finalement séché dans des séchoirs à bois industriels conventionnels jusqu'à la teneur en eau d'utilisation (Joris Van Acker & Marc Stevens) dans *Qu'est-ce que le traitement thermique* (www.bois.be).

Le procédé THERMOWOOD® (VTT, Finlande) (Viitaniemi et al. 1997)

Ce procédé (**figure 29**) utilise la vapeur d'eau comme vecteur thermique et pour « inerte » l'atmosphère et se déroule en trois étapes:

1. Le bois est rapidement chauffé à 100 °C par vapeur d'eau, cela permet d'éviter la fissuration du matériau et de mieux agir sur ses modifications physiques. Ce chauffage est poursuivi jusque 130 °C;

2. Ensuite, le traitement se poursuit entre 185 °C et 230 °C pendant 2 à 3 heures (Militz 2002) ou entre 130 °C et 240 °C pendant 0,5 à 4 heures (Syrjanen 2000);

3. La température est ensuite abaissée sous pulvérisation jusque 80 °C – 90 °C (Militz 2002).

Ce procédé a connu du succès en Europe, avec près de 90 % du bois traité thermiquement en Europe en 2007 (Boonstra 1998).



Figure 29 : Modèles de Fours ThermoWood (Tekmaheat Oy)

Le procédé sous vide (WDE MASPELL, Termo Vuoto, Italie)

C'est un procédé développé par le fabricant d'autoclave WDE Maspell (Italie). Ici, l'électricité ou l'huile sont utilisées comme source de chaleur dans une atmosphère sans oxygène en dépression entre 150 et 200 mbar. La température de traitement va de 110 à 230°C. Durée: non fournie. Capacité de 5 à 25 m³. Dans ce procédé le type de transfert peut être soit par conduction soit par convection. Dans le premier cas le bois est directement en contact des plaques chauffées soit électriquement soit à de l'huile. Dans le second cas le bois est chauffé grâce à des ventilateurs à haut rendement qui diffusent la chaleur provenant de la paroi interne en acier du four, l'huile chauffante se trouvant entre les deux parois externe et interne en acier (**figure 30**). Le vide permet de réduire la température d'ébullition de l'eau dans le bois, ainsi que le temps de l'ensemble du traitement. Il permet également un meilleur traitement grâce à une vitesse de dégradation plus modérée qu'il peut assurer par l'évacuation continue des composés volatiles provenant du bois et qui contribueraient à accélérer le processus de thermo-dégradation des polysaccharides du bois (Allegretti *et al.* 2012). Quant aux plaques métalliques situées entre les planches de bois, elles serviraient à maintenir ces dernières droites et redresser celles initialement déformées.



Figure 30 : Four WDE Maspell (<http://www.wde-maspell.it>)

Le procédé allemand OHT Menz Holz: Oil Heat Treatment

Dans ce procédé le traitement a lieu dans un autoclave (figure 30) et dans un bain d'huile végétale chauffante (vecteur thermique et système « d'inertage »).

Pour obtenir un meilleur compromis entre la durabilité du bois et la consommation d'huile, le procédé se déroule à 220 °C et il est nécessaire de maintenir cette température pendant 2 à 4 heures pour permettre que le cœur des pièces soit aussi bien traité que la surface. A la fin du traitement l'huile est évacuée vers le bac de stockage.



Figure 31 : Four Menz Holz (<http://www.thermotreatedwood.com>)

S'il présente l'avantage de permettre un transfert de chaleur plus rapide et homogène ce procédé a aussi un inconvénient lié à la présence de l'huile dans le bois et la dégradation ultérieure des propriétés de cette huile retenue dans le bois (Militz 2002).

Chapitre II - MATÉRIELS ET MÉTHODES

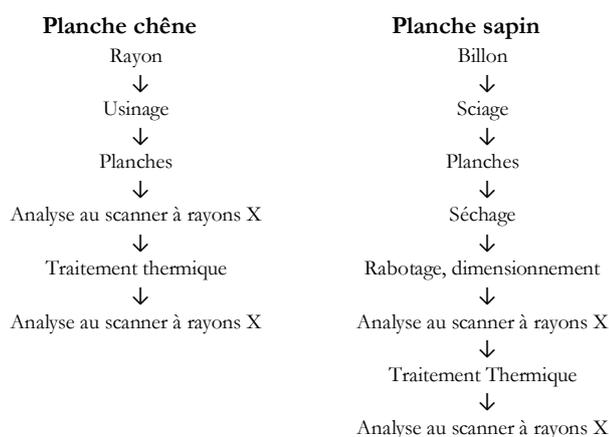
II.1 Matériel végétal

II.1.1 Étude à l'échelle de planches

Protocole expérimental

Pour mener à bien cette étude, un protocole expérimental a été défini. Le lecteur ne devrait cependant pas s'étonner que cette partie sur le **matériel et méthodes** soit présentée ici alors qu'elle existe déjà dans les publications qui forment l'ensemble du chapitre suivant sur les **résultats et discussions**. En effet, c'est pour aider le lecteur dans la compréhension de l'ensemble du manuscrit que nous avons tenu à rapporter ici quelques détails concernant l'échantillonnage tel que réellement effectué sur le terrain, détails qui ne figurent pas nécessairement dans les publications.

Le diagramme suivant présente les étapes suivies lors de l'échantillonnage des planches du chêne et du sapin.



II.1.1.1 Échantillonnage du chêne sessile

L'étude macroscopique du chêne sessile a été réalisée sur des planches de 250mm(L) x 110mm(R) x 25mm(T) (Longitudinale, Radiale et Tangentielle), lesquelles ont été prélevées sur les arbres dont les caractéristiques sont présentées dans le **tableau 2**.

Tableau 2: Variabilité interarbre de 5 chênes sessiles (*Quercus petraea* Liebl.) *Compte-rendu d'essai : Variabilité géographique de la teneur en extractibles des chênes rouvres français. G. Snakkers, J. Chaumet.

Arbre	Région	Structure	Fertilité du sol	Hauteur base houppier (m)	Age du (année)	Largeur moyenne de cerne à 1 m 30 (mm)	Densité (kg/m ³)
2385	Alsace	Taillis	Moyenne	16,1	181	1,81	694
2388	Alsace	Futaie	Moyenne	20,3	143	1,84	750
2492	Orne et	Taillis	Bonne	9,1	102	2,82	697
2487	Loir et	Taillis	Bonne	10,8	149	2,25	663
2390	Alsace	Futaie	Mauvaise	23,5	171	2,19	690

L'objectif était de travailler sur des arbres de provenances différentes présentant une grande variabilité de masse volumique liée à leur passé sylvicole (Guilley *et al.* 2004b). L'idée était d'obtenir deux planches dans le duramen de chaque arbre dans la direction radiale de manière à disposer de deux niveaux de masse volumique différents (variabilité intra-arbre).

Dans cette première partie d'étude, cinq rayons (plateaux courts), débités au paravant par l'INRA Champenoux comme illustrés sur la partie supérieure du schéma de la **figure 32**, ont été transformés en planches suivant la découpe illustrée sur la même figure dans la partie inférieure. Pour chaque rayon, deux planches sont ainsi prélevées:

- une dans la partie interne du duramen, c'est-à-dire vers le cœur, dénommée «C»
- une dans la partie externe du duramen, c'est-à-dire vers l'écorce, dénommée «E»

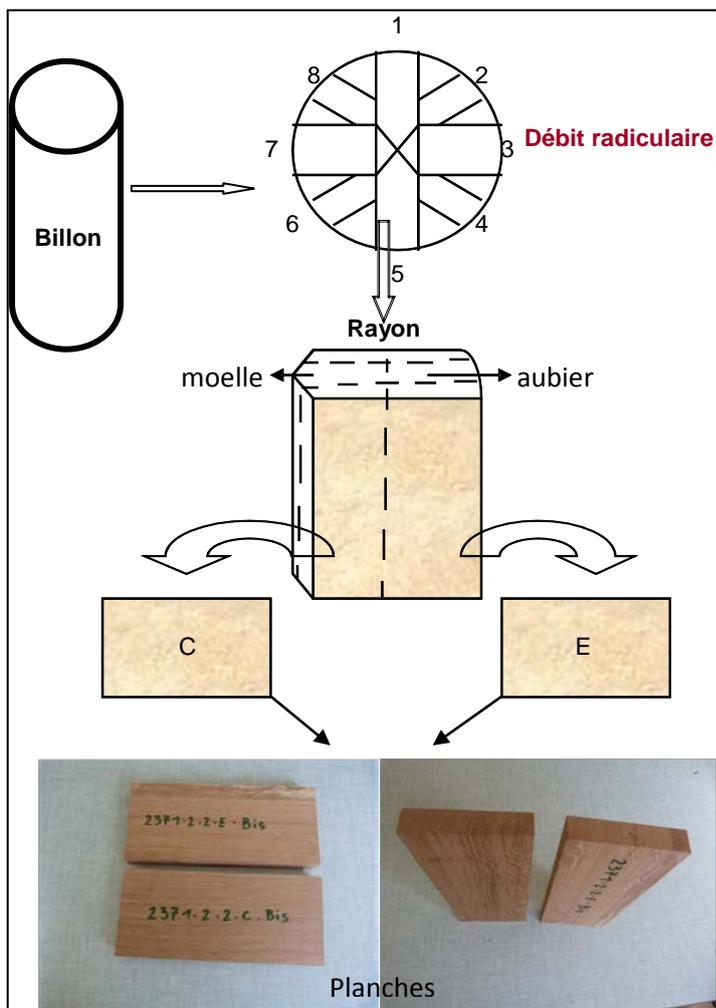


Figure 32: Préparation des planches de chêne sessile à la caractérisation avant le traitement thermique

La **figure 32** présente les rayons tel que obtenus dans la partie supérieure du schéma de la **figure 33** et stockés dans les locaux de l'INRA Champenoux avant le début de notre échantillonnage des planches, l'abattage des cinq arbres ayant été réalisé entre juin 1993 et septembre 1994.



Figure 33: Rayons de chêne sessile stockés dans les locaux de l'INRA Champenoux

II.1.1.2 Échantillonnage du sapin pectiné

Dans cette étude, quatre arbres de sapin pectiné provenant de deux parcelles expérimentales de l'ONF³² situées dans la forêt Domaniale de Mont-Sainte-Marie (Doubs) ont été utilisés. L'expérience concernait le dépressage précoce dans une forêt de régénération naturelle mixte (sapin-épicéa-hêtre), et avait débuté en hiver 1990-1991. Le but était de comparer des sylvicultures distinctes parmi lesquelles, un peuplement « témoin » en absence totale d'éclaircie, seul un dégagement, dont la hauteur initiale H_0 était de 9 m ; un peuplement dit « dynamique » avec dégagement-dépressage très dynamique : dès la hauteur initiale H_0 de 7,9 m, enlèvement de 5 tiges sur 6, objectif 900 tiges / hectare (espacement moyen de 3,5 m), deuxième intervention à $H_0 = 16$ m, objectif 600 tiges / hectare, puis suivi de la norme N 150 (150 tiges / hectare à $H_0 = 35$ m).

Les conditions du site sont les suivantes :

- région : Haut Jura (312)
- altitude : 940 m
- pente : 17 % à 43 %
- station : hêtraie-sapinière à fétuque
- pluviométrie : 1508 mm / an
- température moyenne : 7,0 °C
- nombre de jours de précipitation : 151 j
- nombre de jours de gèle : 154 j

Les quatre arbres sont répartis de la manière suivante (**figure 34**) :

- 2 arbres provenant de la sylviculture témoin
- 2 arbres provenant de la sylviculture forte ou dynamique

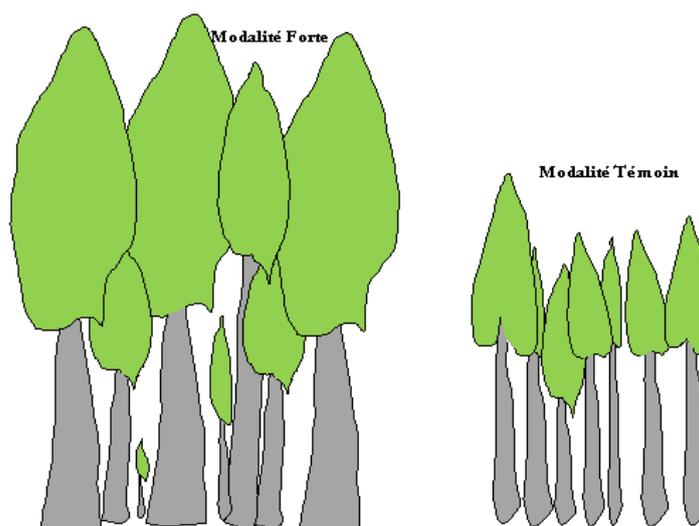


Figure 34 : Schéma représentatif des deux modalités de sylviculture expérimentale du sapin pectiné de la forêt domaniale de Mont-Sainte Marie

³² Office National des Forêts

Prélèvement des planches

Les arbres décrits au paragraphe II.1.1.2 ont été donc abattus puis tronçonnés en vue d'obtenir d'un côté les billons destinés à l'étude au niveau de la planche et de l'autre les rondelles destinées à l'étude au niveau du cerne (**figure 35**). Ainsi, les billons ont été sciés et, les planches obtenues, ont été séchées dans un séchoir artificiel à l'ENSTIB³³ entre 9 % et 10 % de teneur en eau. Programme de séchage suivant a été appliqué : 65 °C pour -85% de perte d'eau, puis 70 °C pour -80% de perte d'eau et 70 °C pour -65%.

Une fois le séchage terminé, les planches ont été rabotées et mises à dimensions.

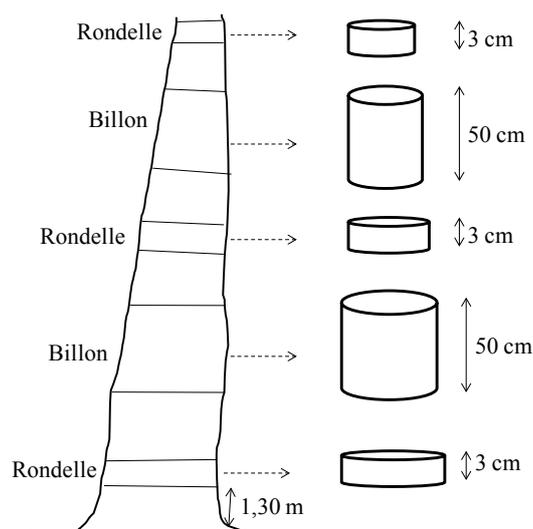


Figure 35 : Schéma décrivant le tronçonnage tel que réalisé sur les 4 arbres de sapin pectiné

II.1.1.3 Caractérisation des planches à l'aide du scanner à rayons X

Une analyse tomographique est ensuite réalisée sur les planches obtenues comme ci-dessus à l'aide d'un scanner à rayons X (**figure 36**) afin d'en déterminer les caractéristiques, à savoir leur densité anhydre tel que définie dans le paragraphe I.1.2.1.

La tomographie, qui signifie représentation en coupes (du grec *tomê*, coupe, et *graphê*, écriture, c'est-à-dire représentation), est une technique d'imagerie qui consiste à reconstituer le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées par tranches depuis l'extérieur de cet objet. Ces mesures peuvent être effectuées à la surface même de l'objet ou à distance. Le résultat est une reconstruction de certaines propriétés de l'intérieur de l'objet, selon les informations que fournissent les types de capteurs utilisés (capture d'une particule, pression acoustique, **atténuation d'un faisceau lumineux**, différence de vitesse ou de polarisation d'ondes sismiques...).

Parmi les principales techniques existantes on a la tomographie axiale calculée aux rayons X (scanner ou CT pour *Computed tomography*) dont dispose le laboratoire LERFoB. C'est une technique d'imagerie médicale qui consiste à mesurer l'absorption des rayons X par les tissus puis par traitement informatique, les données sont numérisées, et enfin, l'on peut reconstruire

³³ École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois, Épinal

des images 2D ou 3D des structures anatomiques. L'acquisition des données s'effectue en soumettant l'objet au balayage d'un faisceau de rayons X.

Cette technique s'appuie sur la propriété de la matière à atténuer les rayonnements X en les absorbant en fonction de la composition atomique, c'est-à-dire en fonction de la masse atomique des atomes qui composent la matière. Le principe consiste à émettre un faisceau X d'intensité I_0 sur le bois. Celui-ci, par diverses interactions, n'en transmet qu'une partie I . L'atténuation est alors définie par le rapport I/I_0 . Ce qui permet de déterminer la densité du bois.

On appelle rayon X une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise entre 0,01 nanomètre et 10 nanomètres et contenant des photons chargés d'énergie. Le nom X a été choisi en référence à l'inconnue en mathématiques X par l'ingénieur Allemand Wilhelm Röntgen qui le découvrit en 1895. Plusieurs façons existent pour produire des rayons X. Dans le cas du scanner à rayons X de l'INRA Champenoux, c'est une source radioactive qui est utilisée. Le principe est basé sur la désintégration de certains isotopes qui peut produire des rayons X.

Les éléments du scanner sont:

- 1 un système de mesure contenant :
 - un tube émetteur de rayons X, qui permet de diriger les rayons X selon un «axe de détection»,
 - un ensemble d'acquisition de mesures dont les détecteurs recueillent les rayons X résiduels après la traversée de l'échantillon,
- 2 un système de reconstruction de l'image : les signaux électriques sont convertis en nombres binaires, eux-mêmes transformés en différents niveaux de gris traduisant le degré d'atténuation des rayons X,
- 3 une console de visualisation de l'image.

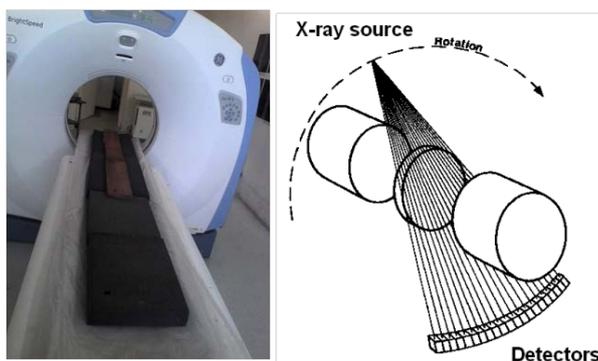


Figure 36: Le scanner du LERFoB (General Electric BrightSpeed Excel4 2007)

Attributs :

- Scanner médical RX dédié au bois
- Obtention d'une série d'images 2D

- Images en 512*512 pixels
- Résolution en x-y : 0,2 à 1 mm par pixel
- Résolution en z : 0,62 à 10 mm
- Visualisations 3D à partir des coupes
- Etude de la structure interne du bois (densité, humidité, nœuds, croissance...)
- Méthode non destructive pour les planches de bois
- Outil utilisable pour d'autres matériaux (ex. sol, coquilles de moule)

Caractéristiques techniques :

- Générateur de rayons X : 80 à 140 kV jusqu'à environ 440 mA
- Ensemble de 16 détecteurs linéaires de 1,25 mm de largeur
- 4 canaux simultanés = 4 coupes par rotation
- Vitesse de rotation de 0,5 à 10 sec
- Vitesse d'avancement : quelques m/min
- Modes axial et latéral : Utilisation en mode axial et utilisation en mode hélical

Après analyse au scanner, les densités anhydres sont obtenues ; les planches peuvent alors être traitées thermiquement.

II.1.1.4 Traitement thermique au four sous vide

Description du dispositif pilote du LERMaB

Le LERMaB dispose d'un four pilote semi-industriel du type macro-thermobalance qui permet de réaliser le traitement thermique par conduction.

C'est un dispositif en forme d'autoclave (**figure 37**) en inox, isolé thermique (laine de roche recouverte de feuillard d'aluminium), pouvant supporter une dépression 200 hP, d'une capacité de 0,25 m³. Le dispositif interne comporte trois plaques métalliques chauffantes et serpentées par des résistances électriques qui assurent leur régulation. Lors du traitement thermique, deux planches sont introduites entre les trois plaques. Ainsi, chacune des planches est en contact direct avec deux plaques (**figure 38**). Ce qui permet d'assurer une homogénéité thermique au niveau des surfaces avant l'évolution vers l'intérieur de la planche.

L'ensemble ainsi formé se trouve suspendu à une balance, qui elle est fixée sur un châssis métallique posé sur quatre pieds. Pendant le traitement, les températures sont automatiquement acquises à l'aide des thermocouples situés en bout et au cœur des plaques et des planches (50 mm de profondeur).

Les deux ouvertures situées aux extrémités du four permettent le chargement et le déchargement du bois ainsi que l'insertion des thermocouples.



Figure 37 : Dispositif du four pilote macro-thermobalance [LERMaB]

Grâce au dispositif d'entrée et de sortie d'azote ainsi que le système du vide présents, il est possible de traiter le bois soit sous azote soit sous vide. Dans le cadre de mes travaux, c'est une pression relative de 200 hP qui a été utilisée. Ralentir les réactions thermochimiques pour un meilleur contrôle du cycle de traitement thermique, tel est le rôle de l'atmosphère inerte.

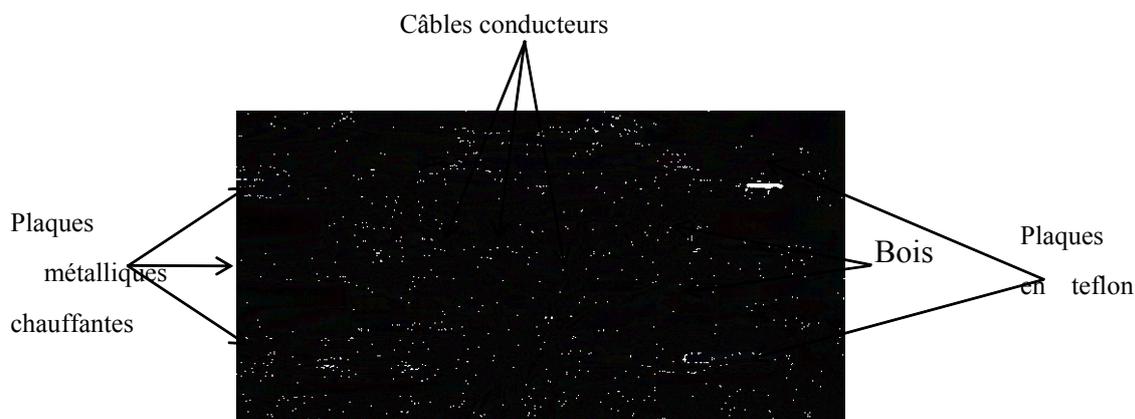


Figure 38: Dispositif opératoire du principe de traitement thermique par conduction [LERMaB]

Acquisition des données

En termes de dimensions, le pilote permet de réaliser des traitements de bois dans des conditions qui soient le plus proches possible de celles industrielles. Ainsi, les pièces de bois traitées étaient en moyenne de l'ordre de 250 mm (L) x 110 mm (R) x 25 mm (T) pour le chêne et 400 mm (L) x 110 mm (R) x 20 mm (T) pour le sapin.

Ce pilote permet en outre de répondre à des objectifs tels que :

- traiter le bois par conduction sous vide
- enregistrer la perte de masse durant toutes les phases du traitement (**figure 39**)
- enregistrer les températures des plaques métalliques ainsi que celles en surface et à cœur des planches
- programmer les étapes du traitement ainsi que les montées en température (°C / min) et les durées (min)

Toutes les programmations du pilote sont possibles via un PC grâce à une interface Homme / Machine au travers du logiciel SIMATIC WinCC V 7.0 flexible Runtime (Siemens,

Germany). Ainsi, un automate assure la gestion du « pilote instrumenté » en échangeant avec le PC.

Conduite du traitement thermique

Il est désormais admis qu'un traitement thermique du bois conduisant à une perte de sa masse anhydre d'environ 12 % est un optimum pour lui conférer une meilleure durabilité et une meilleure stabilité dimensionnelle. Un examen du retour d'expériences du laboratoire était nécessaire afin de définir un programme de traitement du chêne permettant d'atteindre les 12 % de perte de masse sans défauts de fentes et gauchissement. Ainsi, le programme de traitement qui a été défini pour le chêne sessile prévoyait :

- une étape de séchage à 103 °C pendant 180 mn pour la stabilisation de la masse (de la température ambiante, une montée en température de 0,30 °C.mn⁻¹ jusqu'à 103 °C, puis le four est maintenu à cette température pendant 180 mn)
- une étape d'isotherme de stabilisation thermique à 170 °C pendant 180 mn pour homogénéiser la température au sein de la planche (de 103 °C, montée en température de 0,30 °C.mn⁻¹ jusqu'à 170 °C et maintien pendant 180 mn)
- une étape d'isotherme de traitement à 220 °C pendant 2 heures (de 170 °C montée en température de 0,30 °C mn⁻¹ jusqu'à 220 °C et maintien pendant 120 mn) pour permettre aux réactions de thermo dégradation de se réaliser
- une étape de refroidissement

Pour le sapin pectiné plusieurs essais ont été réalisés afin d'aboutir à un programme permettant d'obtenir une perte de masse autour de 12 % sans défaut de traitement. Ce programme comportait trois phases (**figure 39**) :

- après un séchage à l'étuve à 103 °C, les planches sont pesées, mesurées, puis introduites dans le four où une phase de séchage a été programmée à 103 °C. Une montée de 0,25 °C.min⁻¹ permet d'atteindre cette température, puis le bois passe directement à
- une deuxième rampe de montée en température de 0,25 °C.min⁻¹ jusqu'au deuxième palier dit de stabilisation thermique à 229 °C, le temps de résidence à ce palier est de 160 min
- ensuite, une troisième et dernière montée en température est entamée à 0,01 °C.min⁻¹ pour atteindre le palier de traitement final de 230 °C pour lequel le bois séjournera encore 160 min avant d'entamer la phase de refroidissement.

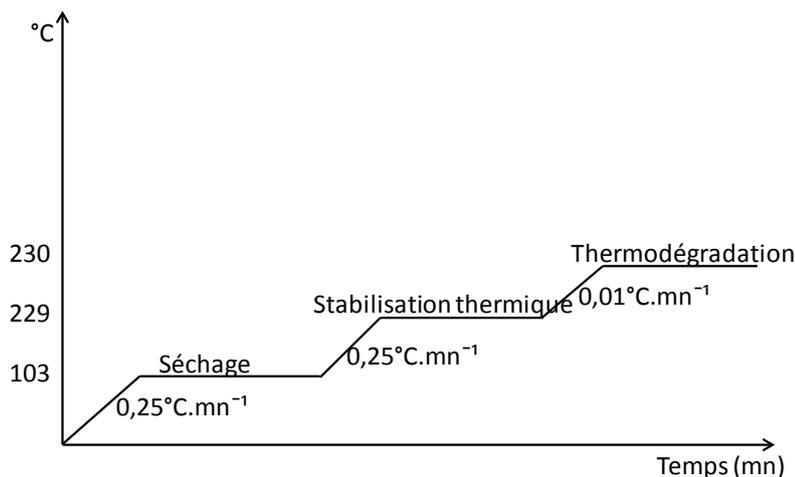


Figure 39 : Étapes de traitement thermique permettant d'atteindre 12 % de perte de masse sur du sapin pectiné

Le traitement des essences est considéré réalisé lorsque les thermocouples (bois et plaques) affichent $50^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$. Le four est alors ouvert et les planches sont pesées puis mises de nouveau à l'étuve à 103°C afin d'équilibrer leur masse à 103°C . Elles sont ensuite pesées pour obtenir la masse nécessaire au calcul de la perte de masse finale comme suit :

$$\text{Mass Loss (\%)} = (m_0 - m_1) / m_a$$

- Mass Loss est la perte de masse en anglais,
- m_0 est la masse anhydre du bois
- m_1 est la masse du bois traité et rééquilibré à 103°C à l'étuve.

Le traitement thermique du sapin s'est déroulé en deux étapes.

D'abord un premier essai a été effectué sur des échantillons de planches exemptes de nœud après découpe (**figure 40**). En effet, la présence de nœuds ou de quelques singularités du bois pourrait influencer les réactions chimiques des parties du bois normal (bois sans singularité) de la planche étudiée. Le but était de mesurer l'effet du seul facteur constitué du type de croissance due à la sylviculture sur la cinétique de modification thermique des planches. Ainsi l'utilisation des planches témoin et de modalité forte sans défaut était plus intéressante.

Ensuite, après examen des résultats de cette première expérience, nous avons décidé de poursuivre le traitement de toutes les planches du sapin témoin et de modalité forte, cette fois sans éliminer au préalable les nœuds.

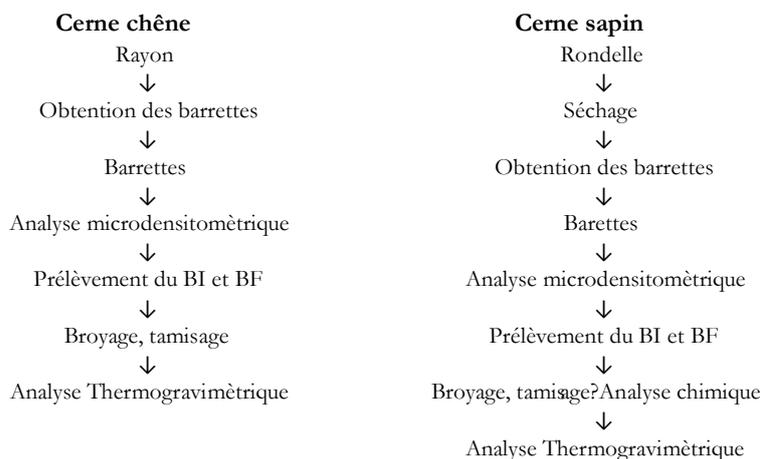


Figure 40 : Photos montrant des planches de sapin pectiné avec les lignes de découpes des nœuds à gauche et les cernes de croissance rapide à droite

II.1.2 Étude à l'échelle du cerne

Protocole expérimental

Comme pour l'obtention des planches à l'échelle « macroscopique », un protocole a été défini afin de prélever les échantillons devant servir aux analyses à l'échelle « microscopique ». Le diagramme suivant présente les étapes suivies lors de l'échantillonnage des éléments du cerne du chêne et du sapin.



II.1.2.1 Échantillonnage des cernes du chêne et ceux du sapin pour analyses thermique et chimique

L'étude à l'échelle du cerne passe d'abord par la caractérisation des cernes à étudier (densité, largeur, âge). Pour ce faire, une analyse densitométrique a été réalisée grâce à un micro-densitomètre disponible à l'INRA champenoux. Le principe de la micro-densitométrie est basé sur l'absorption du rayonnement X par le matériau. Cette méthode a été mise au point par Hubert Polge en 1966.

On considère que l'image obtenue sur le film est fonction de deux paramètres, d'une part de l'épaisseur traversée, et d'autre part de la densité du matériau.

Pour s'affranchir du paramètre « épaisseur », on découpe les échantillons avec un train de scies fraise jumelées de manière à obtenir deux faces rigoureusement parallèles. L'image ainsi obtenue sur le plan film est en relation directe avec la densité.

Préparation des barrettes pour la densitométrie

Les cernes du chêne ont été obtenus à partir de deux rayons, tels que définis dans les paragraphes précédents, provenant de deux arbres dont les caractéristiques sont présentées dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Variabilité interarbre de 2 chênes sessiles (*Quercus petraea* Liebl.) *Compte-rendu d'essai : Variabilité géographique de la teneur en extractibles des chênes rouvres français. G. Snakkers, J. Chaumet

Arbre	Région	Structure	Fertilité du sol	Hauteur base du houppier (m)	Age du (année)	Largeur moyenne de cerne à 1 m 30 (mm)	Densité (kg/m ³)
2547	Lorraine	Taillis	Moyenne	11,4	147	3,12	658
2390	Alsace	Futaie	Mauvaise	23,5	171	2,19	690

Les rayons sont d'abord préparés comme sur la **figure 41** avant d'être sciés à l'aide d'une scie à ruban afin d'obtenir des barreaux aux dimensions et formes recherchées pour leur passage à la fraiseuse (**figure 43**).

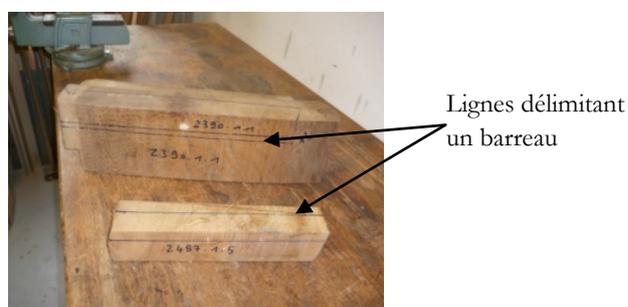


Figure 41: Photo montrant la préparation des barreaux à partir des rayons du chêne sessile

Quant au sapin les cernes ont été prélevés à partir des rondelles obtenues des arbres décrits dans le §II.1.1.2. Ces rondelles sont d'abord transformées en barreaux en vue de leur passage à la fraise comme dans le cas du chêne.

Découpe à la fraise

Le but est d'obtenir des plaquettes (barrettes) de 2 mm d'épaisseur rigoureusement constante (+ ou - 1 centième de mm) et d'orientation correcte dans le plan orthotropique en vue de leur exposition aux rayons X. Ce type de découpe s'effectuant en 2 phases (**figure 42**):

Phase 1 :

Découpe d'un barreau à partir d'une rondelle, prendre soin d'orienter autant que faire ce peut le barreau dans sa direction longitudinale/tangentielle. Dimensions du barreau : 35 mm de longueur dans le sens du fil du bois, 35 mm d'épaisseur dans le sens tangent aux cernes de croissance, sa largeur dans le sens radial du tronc dépendant du diamètre de l'arbre

Phase 2 :

Découpe de la barrette de 2 mm de long dans le sens du fil à l'aide de 2 scies fraise jumelées. Une barrette est prélevée dans chacun des deux arbres et des deux barreaux.

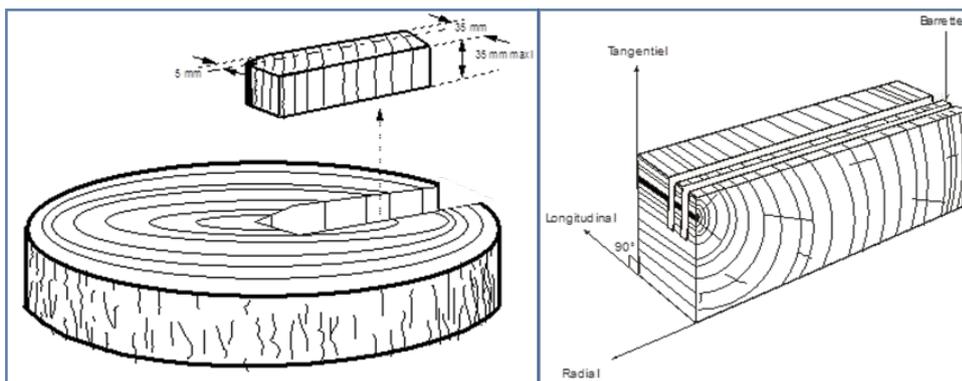


Figure 42 : Schémas de découpe des barrettes à partir d'une rondelle phase 1 à gauche, phase 2 à droite

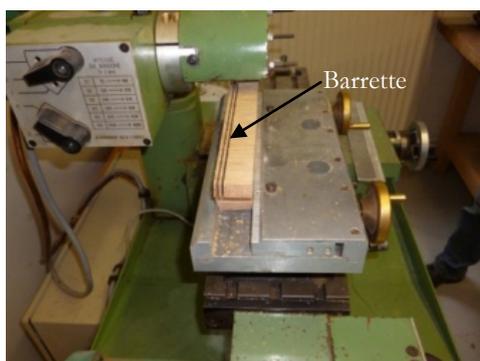


Figure 43 : Photo montrant la découpe d'une barrette de chêne à la fraise

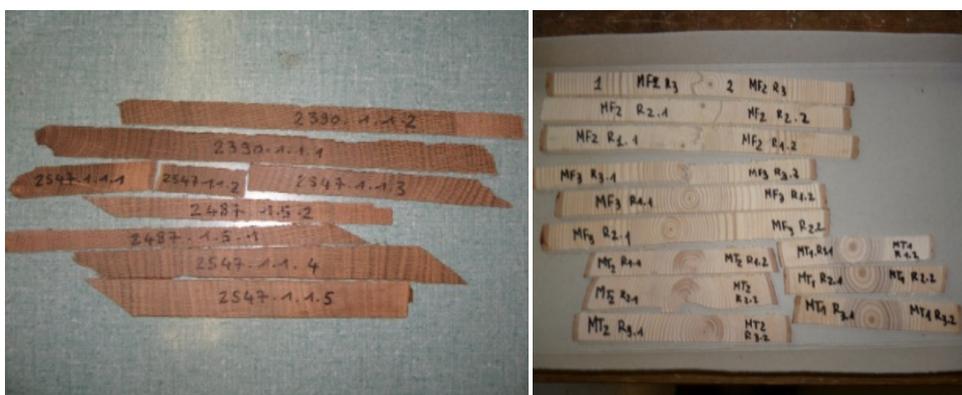


Figure 44 : Photos de barrettes du chêne (droite) et du sapin (gauche)

Exposition de l'échantillon (barrette) aux rayons X

L'image densitométrique est obtenue à l'aide d'un microtomographe à rayons X. Une fois développé, le film (**figure 45**) est numérisé avec un scanner conventionnel à une définition de 1000 dpi, le traitement de l'image obtenue est effectué à l'aide de logiciel spécifique développé à l'ERQB (Équipe Recherche Qualité Bois) du LERFOB par Frédéric Mothe. Une fois ce traitement appliqué à l'image, nous disposons de la densité pixel par pixel de l'échantillon.

Il serait bien sûr déraisonnable d'exploiter cette information brute, c'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer des moyennes de densité par zone (**Figure 47**).

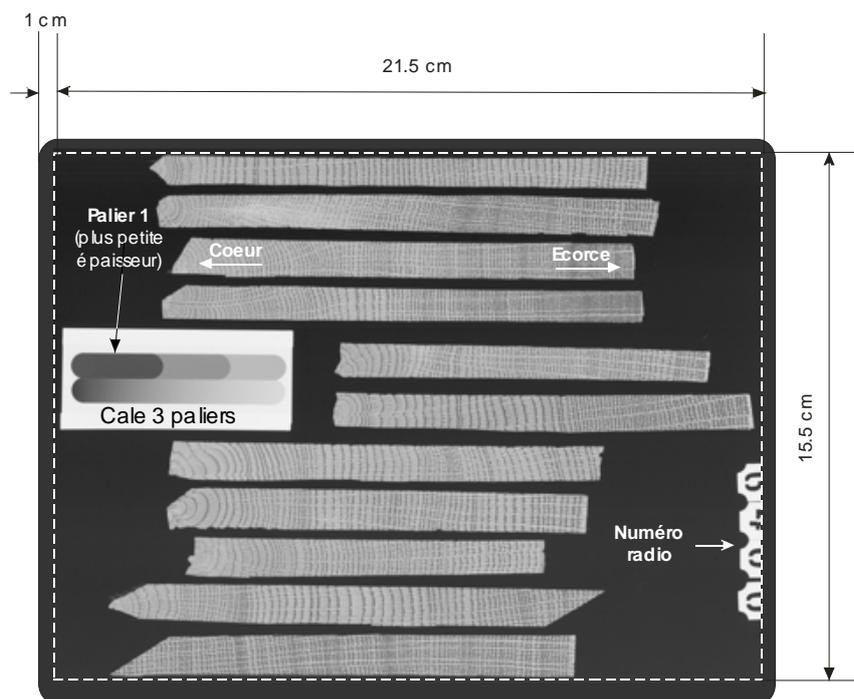


Figure 45 : Disposition et surface d'image de densité des cernes obtenue par microtomographe

Mais avant de procéder au calcul de densité de cernes, il est nécessaire d'effectuer leur délimitation le long du rayon (figure 46). Cette opération est d'une importance capitale puisque la valeur de densité des cernes ainsi que leur âge en dépendent.



Figure 46: Délimitation des cernes le long du rayon

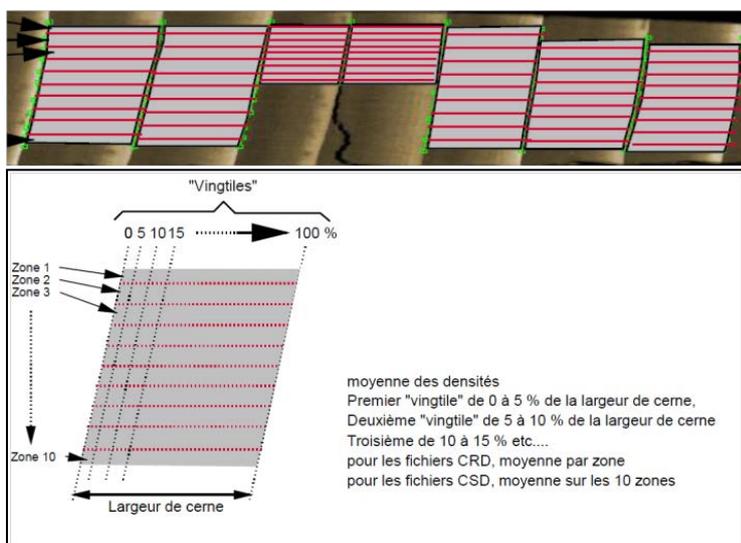


Figure 47: Moyenne de la densité du cerne par zone

La mesure densitométrique nous permet enfin non seulement de disposer des densités des cernes mais aussi du profile radial des arbres à étudier puisqu'elle nous fournit également la largeur des cernes. Ce qui permet de mettre ces deux paramètres en relation.

Une fois les cernes caractérisés, il est désormais possible de procéder à leur prélèvement ainsi que leur séparation entre le bois de printemps ou bois initial (BI) et le bois d'été ou bois final (BF). Cette opération a été réalisée à l'aide d'une lame microtomique et d'un marteau de menuiserie (**Annexe 2**). Toutefois, en raison de la taille des cernes souvent très variable, seuls les cernes suffisamment larges à l'œil nu et permettant le passage de la lame entre les deux compartiments du cerne sans « bavure » ont été utilisés.

Une fois les deux types d'échantillons constitués, le matériel ainsi obtenu sous forme de copeaux est ensuite broyé à l'aide d'un broyeur RetschMM200 (Haan, Germany) puis tamisé à 0,160 mm de granulométrie.

II.1.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (thermo = chaleur, gravi = poids, metri = mesure) est une technique d'analyse qui permet de mesurer les variations de masse en fonction de la température. L'appareillage qui a été utilisé dans le cadre de ce travail est le modèle Mettler Toledo TGA/DSC STARe (**figures 48, 49, 50**). Cet appareil est constitué principalement de :

- Une microbalance ultrasensible permettant de mesurer les variations de poids à 0,1 µg pour des échantillons allant jusqu'à 5 g
- Un four étanche horizontal capable de supporter les températures allant jusqu'à 1100 °C dans un environnement bien contrôlé (1)
- Un gestionnaire ou contrôleur de gaz piloté par le logiciel et qui mesure et régule le débit du gaz de protection et de réaction choisi, entre 0 et 200 ml/min, grâce à un débitmètre intégré (2)
- Un passeur d'échantillons automatique qui assure l'exploitation en mode automatique 24h / 24h (3)
- Un système de refroidissement par cryostat qui permet de maintenir le module dans une température stable (4)

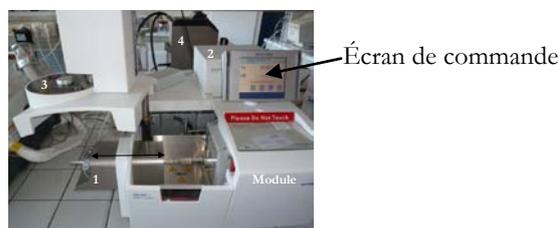


Figure 48: Photo de l'équipement d'analyse thermogravimétrique (ATG) de METTLER TOLEDO [LERMaB]

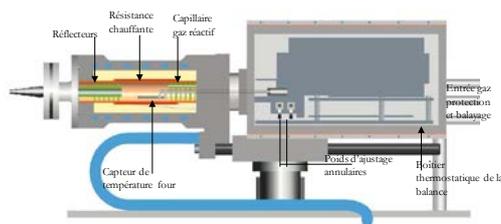


Figure 49: Schéma interne du système ATG METTLER TOLEDO



Figure 50: Photo montrant le porte échantillon METTLER en situation du four ouvert

II.1.2.3 Conduite d'analyse thermogravimétrique

Un logiciel dénommé STARe assure l'interface entre l'opérateur et le module.

Le lancement de l'analyse commence par une pesée du creuset en alumine de 70 μ l et de la poudre de bois d'une quantité d'environ 10 mg (cette opération peut être automatique à l'aide de la microbalance du module ou manuelle à l'aide d'une balance de précision à 0,0001 g). Ces deux valeurs sont très utiles à l'appareil pour déterminer les variations de masse au fur et à mesure de la chauffe. Ensuite, le programme de traitement est créé. Ce programme de traitement commence par une étape de séchage à 103 °C pendant 30 minutes. Ensuite, vient le traitement proprement dit, qui se déroule à 220 °C pour le chêne et 230 °C pour le sapin, pendant 2 heures, suivi du refroidissement. La montée en température est de 10°C / min, et le traitement se déroule sous un flux d'azote de 50 ml / min.

À la fin du traitement les données sont récupérées puis traitées afin de déterminer les pertes de masse des échantillons. Il est aussi possible d'obtenir directement des graphiques mettant en relation la masse du bois et la température en fonction du temps comme sur la **figure 51**.

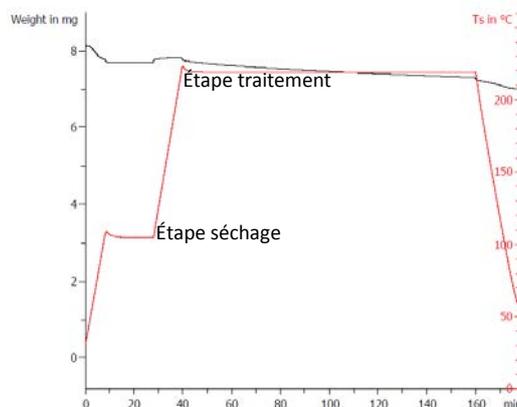


Figure 51: Courbes ATG montrant l'évolution de la masse (courbe noire) en fonction de la température (courbe rouge) pour un programme de traitement à 220 °C 2 h

II.1.2.4 Analyse chimique

Extraction des constituants du bois de faibles poids moléculaire / extractibles

Cas du chêne

Deux types d'extraction ont été réalisés sur le chêne : l'extraction aux solvants organiques pour la détermination des constituants macromoléculaires (cellulose, hémicelluloses et lignines), l'extraction à l'eau pour la détermination du taux d'extractibles hydrolysables comme les tannins.

- Extraction aux solvants organiques

Les échantillons obtenus comme décrits dans le paragraphe II.1.2.1 ont été broyés et tamisés entre 0,2 et 0,4 mm de granulométrie (TAPPI)³⁴ avant d'être séchés à masse anhydre puis une quantité d'environ 2 g est extraite au Soxhlet avec un mélange de toluène / éthanol C₇H₅CH₃ / C₂H₆O (2 :1 v/v) pendant 6 heures, puis avec seulement de l'éthanol pendant 6 heures. Après extraction, les solvants ont été évaporés au Rotavapor RII et les extractibles obtenus ont été maintenus au dessiccateur puis pesés. Le taux d'extractibles est enfin obtenu selon la formule suivante :

Taux d'extractibles = [masse des extractibles après dessiccation / masse de la poudre de bois anhydre] x 100

- Extraction à l'eau

Le même type d'échantillon ci-dessus a été extrait à l'eau chaude pendant 6 heures. Pour séparer l'eau des extractibles un système de lyophilisation a été utilisé. Les extractibles obtenus ont été mis au dessiccateur puis pesés. Le taux d'extractibles est obtenu selon la même formule que celle décrite ci-dessus

Cas du sapin

Les poudre de bois anhydre d'environ 2 g ont été extraites au Soxhlet avec un mélange toluène / éthanol (2 :1 v / v) pendant 6 heures, puis seulement de l'éthanol pendant 6 heures. Les solvants sont ensuite évaporé au Rotavapor RII et les extractibles obtenus sont mis au dessiccateur puis pesés. Le taux d'extractibles contenus dans les différents échantillons est déterminé selon même formule que celle appliquée dans le cas du chêne.

Dosage des constituants du bois du chêne et du sapin

- Détermination du taux d'holocellulose

³⁴ Technical Association of the Pulp and Paper Industry

Les taux d'holocellulose ont été obtenus suivant la méthode décrite par Rowell *et al.* 2005). Une quantité de 2,5 g de poudre de bois sans extractible tel que obtenue ci-dessus (extraction aux solvants organiques) et séchée à masse anhydre est placée dans un ballon de 250 ml dans lequel 80 ml d'eau distillée est ajoutée. L'ensemble est d'abord chauffé à 70 °C sous agitation puis 0,5 ml d'acide acétique et 1 g de chlorite de sodium sont ajoutés et l'ensemble est laissé à reflux. Après 60 minutes de réaction, 0,5 ml d'acide acétique et 1 g de chlorite de sodium sont encore ajoutés. Cet ajout est répété 6 ou 8 fois jusqu'à ce que la poudre de bois devienne blanche, puis le mélange est laissé pendant 24 heures sans ajout supplémentaire. Au terme du processus, la température est baissée à celle ambiante et l'ensemble est filtré à l'entonnoir Büchner et rincé à l'eau distillée et à l'acétone jusqu'à disparition de la couleur jaune et de l'odeur caractéristique du chlorite. Le résidu solide d'holocellulose est ensuite séché à 103 °C pendant 24 heures puis placé au dessiccateur et pesé. Le taux d'holocellulose est obtenu selon la formule suivante :

$$\text{Taux d'holocellulose} = [\text{masse d'holocellulose} / \text{masse de la poudre sans extractible}] \times 100$$

➤ Détermination des taux de cellulose

Les taux de cellulose ont été obtenus par délignification suivant la méthode de Hurschner-Hoffner à partir des poudres de bois sans extractible tel que décrites plus haut. 1 g de poudre séchée est placée dans un ballon de 250 ml dans lequel 40 ml d'éthanol C₂H₆O (95 %) et 10 ml d'acide nitrique HNO₃ (16N) sont ajoutés. L'ensemble est mis à reflux (cf holocellulose) sous agitation à 100 °C pendant 60 minutes. Le mélange est filtré en veillant à garder la partie insoluble dans le ballon. 40 ml d'éthanol et 10 ml d'acide nitrique sont de nouveau ajoutés et l'ensemble remis à reflux sous agitation pendant 60 minutes puis filtré comme précédemment. Cette opération est répétée entre trois et quatre fois jusqu'à ce que la poudre de bois devienne blanche. Le bois est alors considéré dépourvu de lignine et d'hémicelluloses, et au bout de la 4^{ème} heure d'hydrolyse, le mélange est filtré et rincé abondamment à l'eau distillée puis à l'éthanol et le résidu blanc de cellulose séché à 103 °C pendant 24 heures. La masse de la cellulose obtenue est pesée, puis le taux de cellulose est calculé selon cette formule :

$$\text{Taux de cellulose} = [(\text{masse de cellulose}/1)] \times 100$$

(1 g de poudre sans extractibles ayant été utilisé pour la détermination de la cellulose)

➤ Détermination des taux de lignine de Klason

Les pourcentages de lignine de Klason ont été obtenus par dépolymérisation des macromolécules du bois, c'est-à-dire par dissolution de la cellulose et des hémicelluloses. Pour cela, 0,175 g de poudre de bois sans extractible tel que décrite ci-dessus (extraction aux solvants organiques) et séchée à 103 °C est placée dans un tube à centrifuger gradué. 1,5 ml d'acide sulfurique H₂SO₄ (72 %) y sont ajoutés et l'ensemble est placé dans un bain-marie à 30 °C sous agitation pendant 1 heure.

Ensuite, le mélange est dilué avec 42 ml d'eau distillée, ainsi la concentration de l'acide sulfurique est ramenée à 30 %. Les tubes sont ensuite mis à l'autoclave à 120 °C pendant 1

heure et 30 minutes. Après refroidissement le mélange est filtré au Büchner et le résidu solide de lignine de klason rincé et séché à 103 °C pendant 24 heures puis pesé. Quant au filtra obtenu, il sera complété avec de l'eau distillée dans une fiole à 100 ml, ce qui servira à la détermination par chromatographie ionique des taux de sucres issus de la dépolymérisation.

Les taux de lignine de Klason sont calculés selon la formule

Taux de lignine de Klason = [masse du résidu solide sec / 0,175] x 100

Chapitre III -RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Comme mentionné dans l'introduction générale, la problématique de la reproductibilité du traitement thermique et de la qualité du bois traité thermiquement est, à l'heure actuelle, beaucoup plus souvent abordée sous l'angle procédé que sous celui de la variabilité naturelle et de la qualité du bois à l'entrée du four.

Dans le contexte du projet **EVAQBT2** supporté par le LabEx ARBRE, il semblait intéressant d'entreprendre une étude pluridisciplinaire regroupant le LERMaB et le LERFoB et permettant de mettre en relation la variabilité de la ressource et la reproductibilité observée lors du traitement thermique. Les propriétés du bois traité thermiquement pouvant en grande partie être reliées à son niveau de thermo-dégradation directement liée à la composition chimique du matériau et à sa masse volumique (Chaouch *et al.*, 2010; Chaouch *et al.*, 2011; Candelier *et al.*, 2011), il paraissait pertinent d'étudier le comportement de planches de densités différentes provenant de modes de sylviculture différentes lors du traitement thermique en utilisant un scanner à rayons X disponible au LERFoB, afin d'aborder l'aspect qualité du bois dans le traitement thermique.

Se posait alors la question du choix de l'essence, un critère important étant de disposer suffisamment de données sur le passé sylvicole des arbres à étudier. Le LERFoB disposant d'échantillons de chêne ayant déjà été très largement caractérisés dans le cadre d'une étude antérieure sur l'effet de la variabilité du bois (région, structure de peuplement, arbre) face aux attaques de champignons et de termites dans le but de mettre en évidence des corrélations entre la durabilité et d'autres propriétés telles que la couleur ou la densité, en vue de maîtriser une éventuelle variabilité individuelle par des mesures non destructives en forêts (Guilley *et al.* 2004), le choix de cette essence semblait dès lors incontournable. Par ailleurs, le traitement thermique peut permettre une voie de valorisation de l'aubier de chêne, qui présente une durabilité moindre que le duramen et qui est souvent purgé lors du sciage constituant un autre argument pour le choix de cette essence.

III.1 Les variations naturelles de la densité du chêne sessile et leurs effets sur la thermo-dégradation du bois

III.1.1 Introduction

Ce premier article a porté sur une étude dite "macroscopique" portant sur le comportement de planches de chêne de densités différentes lors du traitement thermique en utilisant la tomographie à rayons X. L'idée était dans un premier temps de travailler sur des pièces de bois proches des planches utilisées à l'échelle industrielle et, à l'aide du scanner, de cartographier leurs profils de densité avant et après traitement pour évaluer l'impact du traitement thermique. La perte de masse étant considérée comme un indicateur du niveau de traitement du bois et donc de ses propriétés telles que sa durabilité, sa stabilité dimensionnelle ou sa couleur, l'évolution de la densité des planches semble donc un bon moyen de contrôler l'homogénéité du traitement. Parallèlement aux études réalisées sur les planches, des analyses "microscopiques" réalisées à l'échelle des cernes de croissance de l'arbre ont été effectuées par micro-densitométrie et analyses thermo-gravimétriques.

Les résultats de cette première étude sont présentés ci-après sous la forme d'une publication intitulée "**Variations in the natural density of European oak wood affect thermal degradation during thermal modification**" publié dans Annals of Forest Science.

Variations in the natural density of European oak wood affect thermal degradation during thermal modification

Joël Hamada, Anélie Pétrissans, Frédéric Mothe, Julien Ruelle, Mathieu Pétrissans & Philippe Gérardin

Annals of Forest Science

Official journal of the Institut National de la Recherche Agronomique (INRA)

ISSN 1286-4560

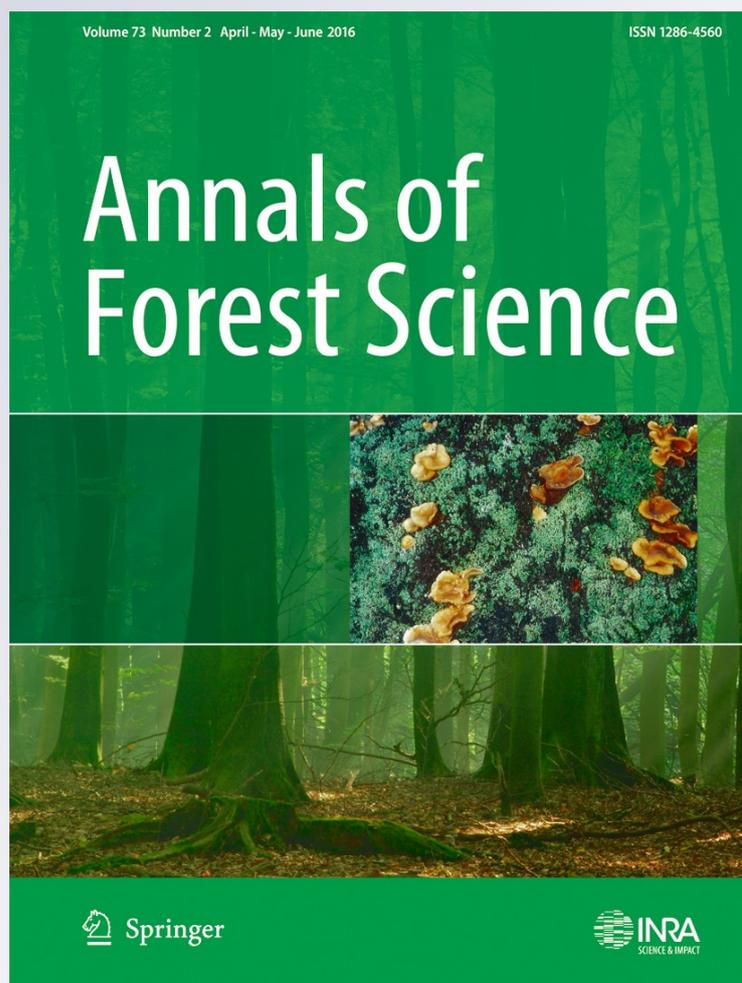
Volume 73

Number 2

Annals of Forest Science (2016)

73:277-286

DOI 10.1007/s13595-015-0499-0



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by INRA and Springer-Verlag France. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Variations in the natural density of European oak wood affect thermal degradation during thermal modification

Joël Hamada¹ · Anélie Pétrissans¹ · Frédéric Mothe² · Julien Ruelle² · Mathieu Pétrissans¹ · Philippe Gérardin¹

Received: 24 March 2015 / Accepted: 23 June 2015 / Published online: 16 July 2015
© INRA and Springer-Verlag France 2015

Abstract

• **Key message** Thermogravimetric analysis, performed on small samples of earlywood (EW) or latewood (LW), indicated that earlywood is more susceptible to thermal degradation than latewood. These results suggest a direct relationship between wood density (which depends on the EW/LW ratio and indirectly on silviculture) and the response of wood during thermo-modification processes.

• **Context** One of the main difficulties in developing thermo-modified wood products at an industrial scale lies in the difficulty of obtaining consistent products with a stable quality (durability, dimensional stability, color). This may be due

either to the thermal treatment process itself or to inter- or intra-specific heterogeneity of wood properties.

• **Aims** We investigated the effect of the natural variability of oak wood, particularly in density, on the degree of thermo-degradation during thermal treatments.

• **Methods** X-ray computed tomography was used to assess the effect of initial wood density of oak boards on their thermo-degradation. Intra-ring wood density was estimated using thermogravimetric analysis and micro-densitometry.

• **Results** X-ray CT did not allow establishment of a clear correlation between initial wood density and mass loss due to thermo-degradation, while thermogravimetric analysis, performed separately on earlywood and latewood samples, revealed a larger susceptibility to thermal degradation of the less dense earlywood samples compared to more dense latewood samples

• **Conclusion** Initial wood density, which is directly controlled by the earlywood/latewood ratio modulated by silvicultural practices, directly influences thermo-degradation during thermal treatment. Initial wood density therefore appears to be a potential parameter influencing industrial thermal treatment processes.

Handling Editor: Jean-Michel Leban

Contribution of the co-authors Joël Hamada, Frédéric Mothe, Julien Ruelle: carrying out the experiments, interpreting the results, and correction of the paper.

Mathieu Pétrissans: interpreting the results and correction of the paper.

Anélie Pétrissans: co-designing and coordination of the PhD thesis, supervision of the work, interpreting the results, and writing the first draft of the paper.

Philippe Gérardin: co-designing and coordination of the PhD thesis, supervision of the work, interpreting the results, and writing the final draft of the paper.

✉ Philippe Gérardin
philippe.gerardin@univ-lorraine.fr

¹ Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, EA 4370-USC INRA, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

² Laboratoire d'Etude des Ressources Forêt Bois, UMR INRA-AgroParisTech 1092, INRA Centre de Nancy Lorraine, Route d'Amance, 54280 Champenoux, France

Keywords Density · Earlywood · Thermal treatment · Latewood · Oak · Ring · Thermogravimetric analysis · Variability · X-ray CT

1 Introduction

Interest in the use of wood as building material is growing due to woods' intrinsic technological properties and its ability to reduce greenhouse gas emissions. However, exposed to outdoor conditions, unprotected wood undergoes degradation

due to several biotic or abiotic agents. Biocidal treatments allow protecting wood from degradation; however, their utilization has grown to be controversial because of their toxicity. Environmental pressure in France and in most European countries during the last decade has led to the development of more environmentally acceptable protection methods. In this context, thermal modification processes are an attractive alternative to classical wood preservation methods for some applications. Wood thermal treatment improves some properties of the material such as its durability to decay (Hakkou et al. 2006; Guller 2012) and its dimensional stability (Mouras et al. 2002). The influence of treatment conditions on chemical composition and conferred properties of thermally modified wood have been intensively investigated. Previous studies have shown that new properties conferred to thermally modified wood are directly related to thermal treatment intensity, which depends directly on duration and treatment temperature (Nguila Inari et al. 2009; Šušteršič et al. 2010). These findings have resulted in the development of a quality control marker for thermally modified wood based on mass loss (ML). Producing final products with constant quality (durability, dimensional stability, color) on an industrial scale is a challenge. These difficulties can be attributed to either the thermal treatment processes themselves or to the inter- and intra-species wood heterogeneity. Inter-species property differences including parameters such as chemical composition and density have been reported to strongly influence degradation reactions occurring during thermal treatment and consequently the final properties of the material (Chaouch et al. 2010; Candelier et al. 2011). Thus, hardwoods are generally more sensitive to thermal degradation than softwoods, while woods with high densities seem to be more sensitive to thermal degradation than less dense woods (Chaouch et al. 2010). Relative to intra-species differences, wood quality of European oak is reported to be deeply influenced by ring width depending on ecological factors, soil quality, forest management, tree age, and genetics (Bouriaud et al. 2004; Zhang et al. 1993; Knapic et al. 2007; Bergès et al. 2008). In this context, wood density is often used as a functional trait in tree ecology to evaluate wood quality. Wood quality of ring porous species has been reported to be strongly correlated to growth rate which influences the ring's width and density (Polge and Keller 1973). Differences between earlywood (EW) and latewood (LW) properties contribute to changes in timber dimensional stability (Kretschmann and Cramer 2007). Furthermore, differences in the chemical composition between EW and LW exist (Kibblewhite et al. 2010), which may influence their thermal degradation kinetic. Recently, Shchupakivskyy et al. (2014) have described a higher susceptibility of oak's EW to thermal degradation comparatively to its LW using high-frequency densitometry.

The aim of this study was to assess initial intrinsic wood properties including density and the EW/LW ratio of the wood

and determine how this may impact the thermal degradation of wood and the properties conferred to the final material. A better understanding of the effect of initial wood quality on thermal degradation reactions is postulated, and research in this area may aid in the better utilization of wood in industrial thermal treatment processes to improve the competitiveness of the wood forestry sector. Two approaches were used: (1) X-ray computed tomography (CT) was used to assess the initial density of oak boards before and after heat treatment, and (2) X-ray micro-densitometry and thermogravimetric analysis (TGA) were used to measure the pre- and post-treatment thermal stability of EW versus LW.

2 Material and methods

2.1 Materials

Oak heartwood was chosen in this study because of the availability of prior sampling data on wood quality as related to tree origin (Guilley and Nepveu 2003; Guilley et al. 2004). Ten radially cut European oak boards (*Quercus petraea* Liebl), $250 \times 110 \times 25 \text{ mm}^3$ ($L \times R \times T$), were used for the X-ray CT study. Five trees (2385, 2388, 2390, 2487, 2492) previously studied to assess the influence of site quality, silviculture, and region on wood density (Guilley and Nepveu 2003; Guilley et al. 2004) were chosen to provide boards of different initial densities (Table 1). Two pieces from the same tree were used: one close to the pith (inner heartwood) identified as "IHW" and one close to the sapwood (outer heartwood) identified as "OHW". "OHW/SW" was used to identify board 2390 containing heartwood and sapwood. X-ray micro-densitometry and thermogravimetric analysis was performed on two trees (2390 and 2547) issued from distinct French stands (Guilley et al. 2004) presenting different densities, mean ring width, crown base height, and silvicultural history (Table 2). The separation of EW and latewood LW was performed only for the 20 rings between the 15th and the 50th annual ring, as these were some of the largest rings and they provided a good opportunity to assess the ring density without potential overlap with other rings. A microtome knife and hammer were used to separate EW from LW. Samples of EW were mixed together and milled using a Retsch MM 200 (Haan, Germany) to $<0.160 \text{ mm}$, before drying at $103 \text{ }^\circ\text{C}$. The same procedure was applied for LW samples. Combined EW and LW samples were also assessed using the same procedures.

2.2 X-ray computed tomography

Densities of oak boards were determined before and after thermal treatment by X-ray CT using a General Electric Bright Speed Excel 4 apparatus. The 3D images were used to plot a density map for each board before and after curing

Table 1 Classification of wood origins, age, initial density, and mass loss

Sample	Stand (regions)	Forest management	Age (year)	Average ring size (mm)	Initial density (kg/m ³)	Final density (kg/m ³)	ML (%)	
							Meas.	Calc.
2385 IHW	Alsace	Coppice	181	1.81	611±64	564±54	10.6	9.4
2385 OHW	Alsace	Coppice	181	1.81	516±54	472±50	12.6	11.0
2388 IHW	Alsace	Even-aged	143	1.84	663±62	617±58	12.0	10.4
2388 OHW	Alsace	Even-aged	143	1.84	631±79	582±74	13.2	11.1
2492 IHW	Normandie	Coppice	181	2.98	698±92	641±92	12.4	10.9
2492 OHW	Normandie	Coppice	181	2.98	651±86	606±85	12.2	10.5
2487 IHW	Center	Coppice	149	2.25	602±88	575±84	10.1	7.7
2487 OHW	Center	Coppice	149	2.25	536±84	496±75	12.8	11.4
2390 OHW	Alsace	Even-aged	171	2.19	623±75	575±68	7.2	5.3
2390 OHW/SW	Alsace	Even-aged	171	2.19	507±77	476±69	9.8	7.9

using a calibration method described by Freyburger et al. (2009). Each board was virtually sliced into 1,000 cubic volumes (20L×10R×5 T) leading to a 1,000-point cartography image. Every cubic volume is an image of 512×512 pixels whatever the size of the field of vision. In the maximal magnification, the field diameter is approximately of 10 cm giving a pixel size around 200 µm. In our experiments, pixel size was fixed to 300 µm, approximately. ML and density variation were calculated using a dedicated plugin for the image processing software ImageJ (Schneider et al. 2012) and a script for the statistical software R (R Core Team 2014).

2.3 X-ray micro-densitometry

Radial density variation of wood was characterized by X-ray micro-densitometry using a microfocus X-ray source (Hamamatsu L9181-02 130 kV) and a digital X-ray detector (Varian PaxScan 4030R). Radial profiles of wood density of the samples were computed from the radiographies using the Cerd software suite (Mothe et al. 1998a, b).

2.4 Board thermal treatment

Wood specimens were oven-dried at 103 °C for 48 h before thermal treatment. Thermal treatment was performed under nitrogen by conduction by placing wood samples between two metallic heating plates in an oven on a precision balance to assess ML continuously during heating (Chaouch et al.

2010). Treatment occurred in stages starting initially at 103 °C until mass stabilization, followed by 1 h at 170 °C, and then 2 h at 220 °C. The heating rate and gas flow were 1 °C min⁻¹ and 120 mL min⁻¹, respectively. The ML due to thermal degradation was calculated according to the formula:

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

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

2.5 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis was performed on 10-mg samples of EW or LW under nitrogen using a Mettler Toledo TGA/DSC STAR^c system. After drying at 103 °C, experiments were performed at 220 °C for 2 h. The heating rate and gas flow were, respectively, 10 K mn⁻¹ and 50 mL min⁻¹. The thermal behavior of EW and LW samples issued from the heartwood of trees 2390 and 2547 was analyzed separately on sample, and five replicates of experiments were carried out for each sample.

2.6 Determination of chemical composition

All analyses for extractives, holocellulose, and Klason lignin content were adapted from literature procedures with minor modifications (Rowell et al. 2005).

Table 2 Averaged wood density according to wood compartments

Sample	Stand (regions)	Forest management	Age (year)	Averaged ring size (mm)	Averaged ring density (kg/m ³)	Averaged earlywood density (kg/m ³)	Averaged latewood density (kg/m ³)
2390	Alsace	Even-aged	171	2.19	744.10	633.27	802.98
2547	Lorraine	Coppice	147	3.12	700.66	582.94	768.62

2.6.1 Extractive content

EW or LW was ground to obtain particles ranging between 0.2 and 0.4 mm. This material was successively extracted in a Soxhlet extractor with a toluene/ethanol (2:1, v/v) mixture (6 h), followed by ethanol (6 h) and dried at 103 °C for 48 h. After extraction, organic solvents were evaporated under vacuum using a rotary evaporator. Crude extracts were stored in desiccators under vacuum for final drying and weighed to determine extractive content based on moisture-free wood powder.

2.6.2 Holocellulose content

Of the ground wood, 500 mg was placed in a 250-mL flask containing 30 mL of distilled water and heated at 75 °C. Acetic acid (0.1 mL) and 15 % aqueous sodium chlorite (2 mL) were then added each hour for 7 h. The mixture was filtered on a Büchner funnel and the residue washed with water, Soxhlet extracted for 2 h with ethanol, and dried at 103 °C to a constant mass.

2.6.3 Klason lignin content

One hundred seventy-five milligrams of the ground wood was mixed with 72 % H₂SO₄ (10 mL) for 4 h at room temperature. The mixture was then diluted with 42 mL of distilled water, refluxed for 4 h, and filtered. The Klason lignin thus obtained was washed with hot water and dried at 103 °C to a constant weight. The different filtrates were carefully transferred to a 1-L volumetric flask, rinsed with distilled water, and made up to a 1-L total volume for further monosaccharide content determination.

2.6.4 Monosaccharide content

Separation and quantification of simple sugars were performed using a Dionex ICS-3000 system consisting of an SP gradient pump, an AS autosampler, an ED electrochemical detector with a gold working electrode, an Ag/AgCl reference electrode, and Chromeleon version 6.8 (Dionex Corp., USA) software. A CarboPac PA1 (4×250 mm, Dionex) column with a guard column (4×50 mm, Dionex) was used as a stationary phase using isocratic conditions with 1 mM sodium hydroxide as the eluent. Eluents were prepared by dilution of a 46–48 % NaOH solution (PA S/4930/05 Fisher Scientific) in ultrapure water. All eluents were degassed before use by flushing with helium for 20 min; subsequently, they were kept under a constant helium pressure (eluent degassing module, Dionex). After each run, the column was washed for 10 min with 200 mM NaOH solution and equilibrated for 15 min to the initial conditions. Samples of monosaccharides were injected using a 25- μ L full loop, and separations were performed at

25 °C at a rate of 1 mL/min. The pulse sequence for pulsed amperometric detection consisted of a potential of +100 mV (0–200 ms), +100 mV integration (200–400 ms), –2,000 mV (410–420 ms), +600 mV (430 ms), and –100 mV (440–500 ms).

3 Results

3.1 Macroscopic approach

Results concerning initial and final densities measured by X-ray computed tomography, measured and calculated from X-ray CT data mass losses after thermo-modification, and information concerning wood characteristics according to previous studies (Guilley et al. 2004) are listed in Table 1.

For all trees studied, samples withdrawn from the internal heartwood area present higher density than the samples obtained from the outer heartwood/sapwood region of the same tree. This difference is very pronounced for trees coming from coppice forest management (trees 2385, 2487, and 2492). For the tree 2388, issued from even-aged management, the density difference is lower. Averaged values of density measured by X-ray CT before and after thermal treatment indicated a reduction of wood density in all cases after thermal modification. Figure 1 presents box plots and the statistical data of density variation of wood boards after thermal treatment.

Median density variation values are comprised between 25 and 50 kg/m³ with a mean value of 43 kg/m³ representing a decrease of approximately 7 % of the initial mass of the board. Behavior of wood boards obtained from the same tree shows that, in some cases, higher dense samples which constituted mainly of internal heartwood give a slightly higher density variation compared to the less dense samples issued from the external heartwood to sapwood zone (trees 2385 and 2492). Tree 2487 behaves differently; higher density inner heartwood

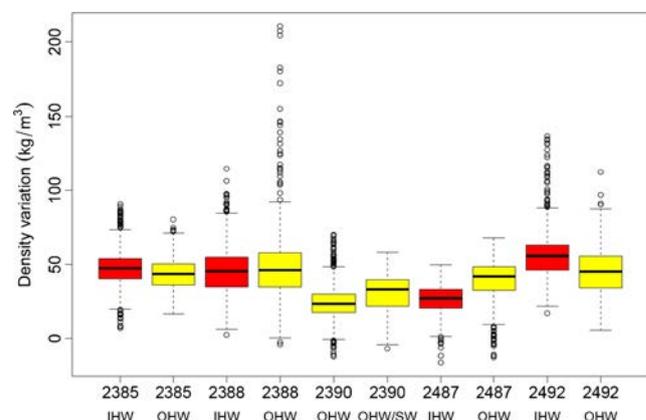


Fig. 1 Density variation of oak boards after thermal treatment measured using X-ray CT

presents weaker density variation after thermal treatment than lower density outer heartwood. Anyway, no obvious relation was found between the initial wood density and thermo-degradation level estimated through density variation after thermal treatment (Table 1).

Figure 2 represents box plots of mass losses according to the different boards studied.

No clear relationships between mass losses resulting from wood thermo-degradation and wood origin can be established. Figure 3 represents evolution of all mass losses determined from board density map versus initial density distribution.

Results highlight strong density variability inside a same board with an important dispersion of mass loss values for a given initial densities. Indeed, samples with a similar initial density can lead to different mass losses, while, at the same time, samples presenting similar mass loss can result from different initial density samples.

Finally, the mass loss distribution, averaged for all the boards depicted in Table 1, according to longitudinal, radial, and tangential directions, has been investigated using X-ray CT data and presented in Fig. 5.

It can be observed that mass loss was lower on the board's edges and higher in the core indicating different temperature conditions during the treatment process. These results may be explained by the exothermicity of thermo-degradation reactions explaining the higher temperature in the core compared to the edges resulting locally in a higher degradation of wood (Pétrissans et al. 2014).

3.2 Intra-ring approach

Variation of oak wood density along the radial direction according to the annual ring width was investigated to evaluate the effect EW/LW ratio on wood thermal stability using thermogravimetric analysis. Figure 6 describes the ring width and the ring density according to ring age.

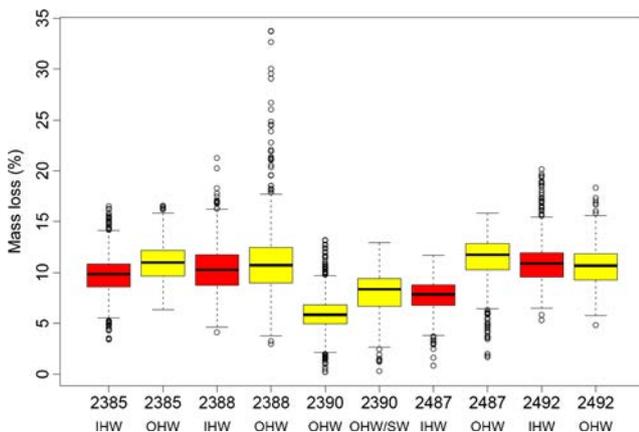


Fig. 2 Mass loss of oak boards after thermal treatment measured using X-ray CT

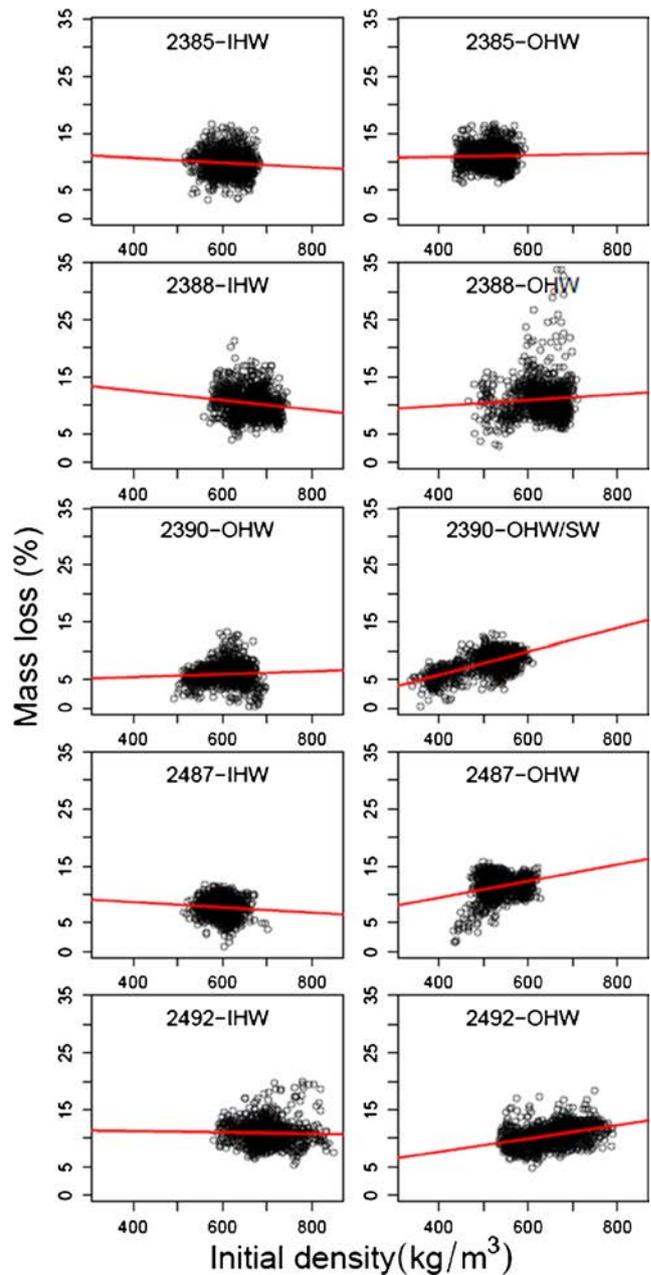


Fig. 3 Individual mass losses versus local densities recorded using X-ray CT

Strong variations of density exist locally according to ring age and width corroborating the density dispersion recorded using X-ray CT. For both trees, wood density tends to decrease with ring age, while ring width increases in a first time to become more or less constant in a second time. Table 2 and Fig. 7 describe density variations according to earlywood or latewood compartments.

In all cases, earlywood presents lower density compared to latewood. Thermal behavior of earlywood and latewood samples was then evaluated. Table 3 indicates chemical composition and the weight losses recorded by TGA for the different

Table 3 Chemical composition and weight loss recorded by thermogravimetric analysis

Sample	Extract (%)	Lignin (%)	Holocellulose (%)	WL (%)
2390 EW	1.1	27	72	12.44±0.32
2390 LW	1.5	27	73	11.13±0.15
2547 EW	0.7	28	72	11.64±0.38
2547 LW	1.3	24	76	11.11±0.20

samples of earlywood and latewood of trees 2390 and 2547, while Table 4 reported monosaccharide content of earlywood and latewood, respectively.

Results show a clear difference in the thermal behavior of the earlywood and latewood compartments, earlywood being more sensitive to thermal degradation than latewood. Monosaccharide content indicates also clear differences between earlywood and latewood, especially, concerning their glucose content, which is higher in latewood compartment.

4 Discussion

4.1 Macroscopic approach

In a general manner, no obvious relation was observed between the initial measured wood density and thermo-degradation level estimated through density variation after thermal treatment using X-ray CT or gravimetric measures (Fig. 1). Mass losses estimated from X-ray computed tomography images were compared to those obtained after thermo-modification by weighing (Table 1). A difference of about ±2 % was noticed between measured and calculated mass losses. This difference may be explained by the principle of mass loss determination using X-ray CT. Indeed, computed tomography measures precisely density distribution and dimensions of the sample, while sample's mass is estimated. This estimation may be at the origin of the difference observed between X-ray CT and gravimetric measurements.

Independently, of the initial wood density, it is difficult to establish a clear relationship between the effect of thermo-

degradation reactions and density evolution after thermal treatment (Fig. 2). Even if initial sample densities are quite different, with averaged densities ranging from 550 to 700 kg/m³, the averaged mass losses are relatively similar (10 to 12 %) showing again no clear relationship between initial wood density and wood's susceptibility to thermo-degradation. These results differ slightly from previously reported results on the effect of wood species on its susceptibility to thermo-degradation indicating that higher density wood species were generally more sensitive to heat than less dense wood species (Chaouch et al. 2010).

In order to go further into the results, all mass losses determined for board cartography were plotted versus initial density distribution (Fig. 3). Results highlight strong density variability inside a similar board with an important dispersion of mass losses for a given initial density. Behavior of each individual board indicated strong density variability inside the board with an important dispersion of mass losses for given initial densities. Points with similar initial density lead to more or less important mass losses, while points with similar mass loss can be obtained from different initial density samples. Again, no obvious relation can be determined between initial density and thermo-degradation. The only conclusion that can be made from the different graphs plotted in Fig. 3 concerns the different behavior of heartwood and sapwood when both are present in the same board. Indeed, representation of the points according to their localization in the board of sample 2390 OHW/SW clearly indicated two clusters of points corresponding to heartwood and sapwood (Fig. 4).

Lower density sapwood was less susceptible to thermo-degradation than higher density heartwood. This behavior may be due either to a difference of chemical composition between sapwood and heartwood or to a lower heat transfer in sapwood comparatively to heartwood due to its lower density.

Averaged mass loss distribution according to longitudinal, radial, and tangential directions of the board has been investigated using X-ray CT (Fig. 5). Results indicated that sample position in the board influences more or less thermal degradation processes. Indeed, it can be observed that mass loss was lower on the board's edges and higher in the core indicating different temperature conditions during the treatment process. These results may be explained by the exothermicity of

Table 4 Monosaccharide content (mg/L)

Sample	Rhamnose mg L ⁻¹	Arabinose mg L ⁻¹	Galactose mg L ⁻¹	Glucose mg L ⁻¹	Xylose mg L ⁻¹	Mannose mg L ⁻¹	Galacturonic acid mg L ⁻¹	Glucuronic acid mg L ⁻¹
2390 EW	2.097	1.391	31.663	559.706	16.862	2.434	14.989	2.695
2390 LW	3.449	1.781	58.079	796.862	18.695	2.078	18.954	3.505
2547 EW	1.699	1.331	29.188	525.287	16.218	1.987	13.569	2.782
2547 LW	2.853	1.877	48.643	719.549	22.661	2.106	16.861	3.479

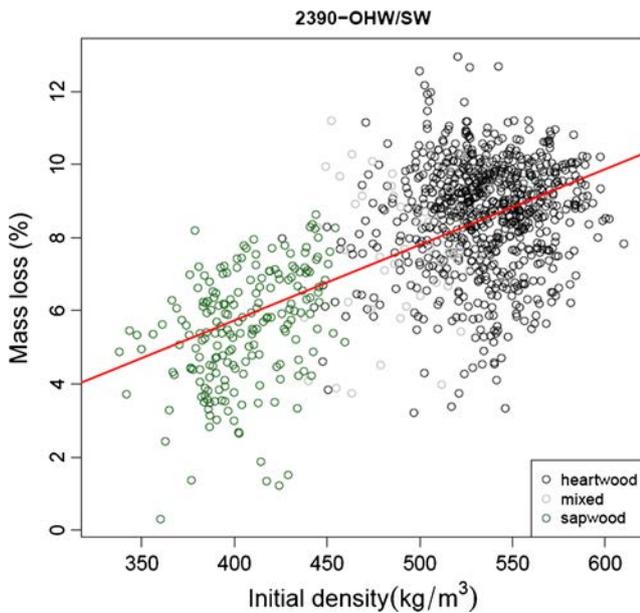


Fig. 4 Individual mass losses versus local densities recorded using X-ray CT recorded for board 2390 OHW/SW showing clusterization according to the origin of the point

thermo-degradation reactions explaining the higher temperature in the core compared to the edges resulting locally in a higher degradation of wood (Pétrissans et al. 2014).

4.2 Intra-ring approach

Even if X-ray CT is a well-recognized method to study wood density (Freyburger et al. 2009), this technique appears inappropriate within the framework of the present study to establish a clear and direct relation between initial density and thermo-degradation. X-ray CT emphasizes the high-density variability in a single board due to an inappropriate meshing unable distinguishing the ring's compartments and consequently finding a clear relation between local density and mass loss. Indeed, several studies highlight the variation of oak wood density along the radial direction according to the annual ring width and the resulting EW/LW ratio (Degron et Nepveu 1996, Guilley et al. 1999a, b; Le Moguedec et al. 2002; Guilley et Nepveu 2003, Le Moguédec et Nepveu 2004, Guilley et al. 2004). These studies show a clear difference between the densities of the earlywood and the latewood in the annual ring, which may explain the difficulties to obtain clear conclusions with X-ray CT. To evaluate the effect of earlywood and latewood densities on thermo-degradation, X-ray micro-densitometry was used to study radial wood density profiles of oak wood. Study was performed on boards obtained from two different trees (trees 2390 and 2547). Similarly to results reported in the literature (Guilley et al. 1999a, b; Le Moguedec et al. 2002; Guilley et Nepveu 2003, Knapic et al. 2007), it was found that density varies considerably during the tree growth and within a same ring,

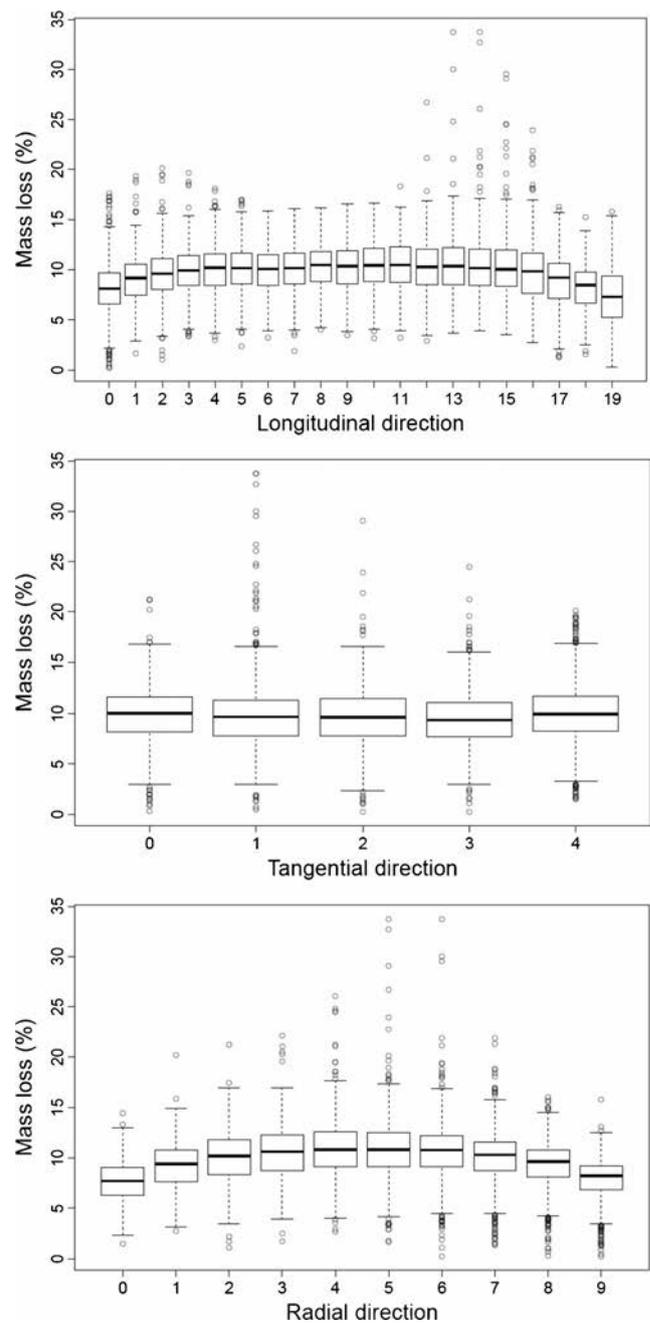
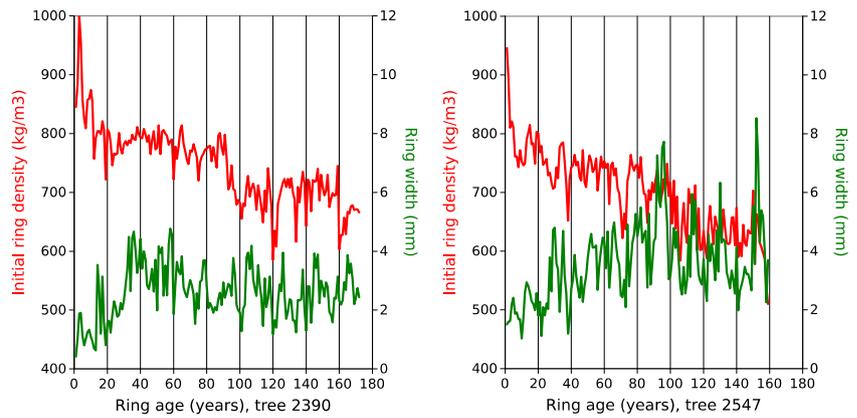


Fig. 5 Averaged mass loss distribution according to longitudinal, radial, and tangential directions of the board has been investigated using X-ray CT

earlywood presenting lower density compared to latewood (Figs. 6 and 7). Tree grown under even-aged management presents higher ring density compared to tree grown under coppice conditions (Fig. 6). Important density differences, comprised between 25 and 30 %, are observed between earlywood and latewood (Fig. 7). Averaged density of earlywood is considerably lower than that of latewood justifying the important variability observed by X-ray CT. To evaluate the influence of EW/LW ratio on thermo-degradation, earlywood

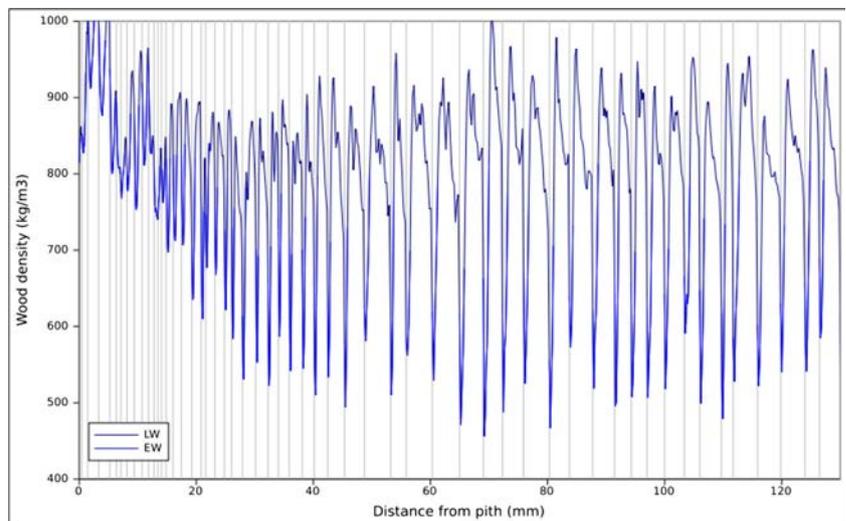
Fig. 6 Variation of mean ring density (*upper line*) and ring width (*lower line*) with age from the pith to sapwood



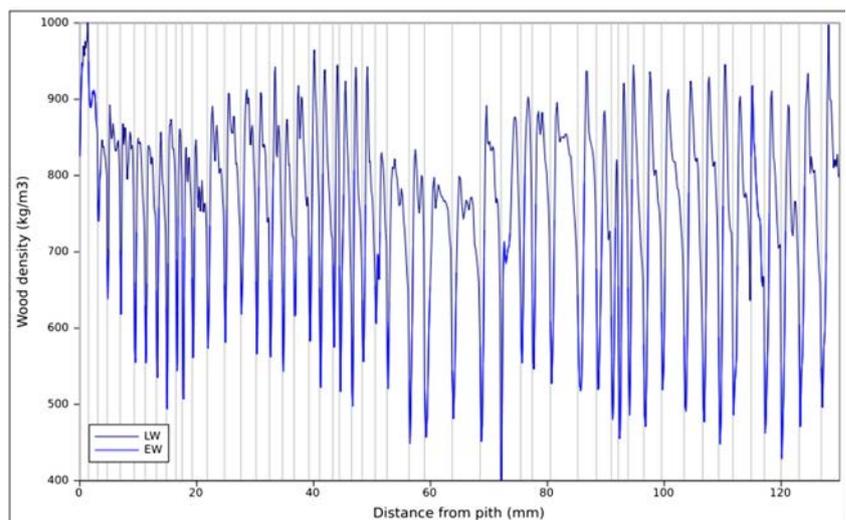
and latewood larger rings of trees 2390 and 2547 were separated, mixed together, and ground to fine sawdust before

thermogravimetric analysis (Table 3). Results showed a clear difference in the thermal behavior of the earlywood and

Fig. 7 Radial density profile density for the 50 innermost rings of trees 2390 and 2547 (*light blue* corresponds to earlywood, *dark blue* to latewood)



Tree 2390



Tree 2547

latewood compartments. For both trees studied, less dense earlywood samples were more susceptible to thermal degradation than the higher density latewood samples, when subjected to similar thermal analysis conditions. These results are in good agreement with those recently reported by Shchupakivskyy et al. (2014), showing that density of earlywood was significantly more reduced after thermal treatment than the density of latewood using high-frequency densitometry. Explanation of this difference of reactivity may be due to the anatomical and chemical structure of LW and EW compartments. Indeed, EW is known to present higher diameter vessels and thinner cell walls comparatively to LW, which presents thicker cell wall and smaller diameter vessels. Thickness of the LW cellular walls is directly connected to the thickness of the S2 layer of the secondary wall. Knowing that S2 layer is particularly rich in cellulose, it can be assumed that LW cellulose content is higher than EW cellulose content. Cellulose being less susceptible to thermal degradation than hemicelluloses and lignin (Nguila Inari et al. 2007), it seems reasonable to assume that LW is less susceptible to thermal degradation than EW. Chemical analysis performed on EW and LW samples indicated that LW contains slightly higher amounts of holocellulose than EW, which may be due to higher cellulose content (Table 3). More significantly, analysis of monosaccharide content after acidic hydrolysis (Table 4) indicates higher amounts of glucose in both LW samples confirming its higher cellulose content. These results explain also the difficulties encountered with macroscopic approach. Indeed, X-ray CT implies dividing board in small cubic volumes necessary for board cartography. Each of these volumes is constituted of different quantities of earlywood and latewood responsible for local density. Knowing that earlywood and latewood behave differently to thermal degradation, it seems logical that no clear correlation can be established with this technique. In the case of heartwood and sapwood, it has been possible to observe differences between lower density sapwood and higher density heartwood, which may be attributed to different wood chemical composition as a result of wood duraminization. According to all these results, it appears that wood quality, depending from density and ring width, is susceptible to influence wood thermal stability during industrial processes. Considering that the EW/LW ratio depends on numerous factors like tree age, genetics and ecology, soil quality, and forest management, it is clear that tree history can impact directly conferred properties of wood after thermal modification and especially its durability, which is directly connected to the level of degradation of wood cell wall polymers (Šušteršič et al. 2010).

5 Conclusions

The aim of this study was to investigate the effect of the initial variability of oak wood on its behavior during thermal treatment by mild pyrolysis. The study was carried using two approaches. The macroscopic approach at the scale board results did not allow finding a clear relation between the initial density and mass loss induced by thermal degradation. Thus, although the samples were different (averaged density ranging between 550 and 700 kg m⁻³), the averaged mass losses were quite similar (10–12 %). Emphasis was placed on the difference in thermal behavior between heartwood and sapwood, when both were present in the same board. The X-ray CT seemed to be well adapted to highlight the density variation and the mass loss heterogeneity according to longitudinal, radial, and tangential directions of the board presumably due to the thermal treatment process.

The intra-ring study allowed assessing the thermal sensitivity of both earlywood and latewood. It was observed that earlywood was more sensitive to thermal degradation than latewood. This difference of thermal reactivity is attributed to the higher cellulose content of latewood which presents larger S2 layer, rich in cellulose, in the secondary wall. Earlywood, containing more lignin and hemicelluloses than latewood, is therefore more susceptible to thermal degradation. Further studies are under consideration with softwood species to assess more deeply the behavior of the two ring compartments towards thermal degradation along the radial direction.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the Région Lorraine and Lab of Excellence ARBRE for PhD grant of the first author. LERMAB and LERFoB are supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE). Authors thank warmly Charline Freyburger and Pierre Gelhaye for their technical support for X-ray CT and X-ray micro-densitometry analysis, respectively.

References

- Bergès L, Nepveu G, Fanc A (2008) Effects of ecological factors on radial growth and wood density components of sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.) in Northern France. For Ecol Manag 255:567–569
- Bouriaud O, Breda N, Le Moguedec G, Nepveu G (2004) Modelling variability of wood density in beech as affected by ring age, radial growth and climate. Trees-Struct Funct 18:264–276
- Candelier K, Chaouch M, Dumarçay S, Pétrissans A, Pétrissans M, Gérardin P (2011) Utilization of thermodesorption coupled to GC-MS to study stability of different wood species to thermodegradation. J Anal App Pyrol 92:376–383
- Chaouch M, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P (2010) Use of wood elemental composition to predict thermal treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polym Degrad Stabil 95:2255–2259

- Degron R, Nepveu G (1996) Predicting intra- and inter-tree variability of wood density in sessile oak (*Quercus petraea* Liebl) through modelling earlywood and latewood width and density from cambial age, ring width and height in the tree. *Ann Sci For* 53:1019–1030
- Freyburger C, Longuetaud F, Mothe F, Constant T, Leban JM (2009) Measuring wood density by means of X-ray computer tomography. *Ann Sci For* 66, 804
- Guilley E, Nepveu G (2003) Anatomical interpretation of the components of a wood density mixed model in sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.): ring number from the pith, ring width, tree, inter-annual variation, heartwood formation. *Ann For Sci* 60:331–346
- Guilley E, Hervé JC, Huber F, Nepveu G (1999a) Modelling variability of within-rings density components in *Quercus petraea* Liebl. with mixed-effects models and simulating the influence of contrasting silvicultures on wood density. *Ann Sci For* 56:449–458
- Guilley E, Loubere M, Nepveu G (1999b) Identification in a sessile oak forest (*Quercus petraea*) presenting a low wood spiral grain. *Can J For Res* 29:1958–1965
- Guilley E, Hervé JC, Nepveu G (2004) The influence of site quality, silviculture and region on wood density mixed model in *Quercus petraea* Liebl. *For Ecol Manag* 189:111–121
- Guller B (2012) Effects of heat treatment on density, dimensional stability and color of *Pinus nigra* wood. *Afr J Biotechnol* 11:2204–2209
- Hakkou M, Pétrissans M, Gérardin P, Zoulalian A (2006) Investigation of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polym Degrad Stabil* 91:393–397
- Kibblewhite RP, Suckling ID, Evans R, Grace JC, Riddell M (2010) Lignin and carbohydrate variation with earlywood, latewood, and compression wood content of bent and straight ramets of a radiata pine clone. *Holzforchung* 64:101–109
- Knapic S, Louzada JL, Leal S, Pereira H (2007) Radial variation of wood density components and ring width in cork oak trees. *Ann For Sci* 64:211–218
- Kretschmann D, Cramer SM (2007) The role of earlywood and latewood properties on dimensional stability of loblolly pine. In *Proceedings of the compromised wood workshop*. Christchurch, pp 215–236
- Le Moguedec G, Nepveu G (2004) Using a chain of models to simulate the distribution between quality clusters of a set of boards coming from a sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.) resource. *Validation of the simulations*. *Wood Sci Technol* 38:451–463
- Le Moguedec G, Dhote JF, Nepveu G (2002) Choosing simplified mixed models for simulations when data have a complex hierarchical organization. An example with some basic properties in sessile oak wood (*Quercus petraea* Liebl.). *Ann For Sci* 59:847–855
- Mothe F, Duchanois G, Zannier B, Leban J-M (1998a) Analyse microdensitométrique appliquée au bois : méthode de traitement des données utilisée à l'Inra-ERQB (programme CERD). *Ann Sci For* 1998:301–313
- Mothe F, Sciami D, Leban J-M, Nepveu G (1998b) Localisation de la transition bois initial - bois final dans un cerne de chêne par analyse microdensitométrique. *Ann Sci For* 1998:437–449
- Mouras S, Girard P, Rousset P, Permadi P, Dirol D, Labat G (2002) Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Ann For Sci* 59:317–326
- Nguila Inari G, Mounguengui S, Dumarcay S, Pétrissans M, Gérardin P (2007) Evidence of char formation during heat treatment by mild pyrolysis. *Polym Degrad Stabil* 92:997–1002
- Nguila Inari G, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P (2009) Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. *Polym Degrad Stabil* 94:365–368
- Pétrissans A, Younsi R, Chaouch M, Gérardin P, Pétrissans M (2014) Wood thermodegradation: experimental analysis and modeling of mass loss kinetics. *Maderas Cienc Tecnol* 16:133–148
- Polge H, Keller R (1973) Qualité du bois et largeur d'accroissements en forêt de Tronçais. *Ann For Sci* 30:91–125
- R Core Team (2014) R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. URL <http://www.R-project.org/>
- Rowell RM, Pettersens R, Han JS, Rowell JS, Tshabalala MA (2005) Cell wall chemistry. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Taylor & Francis, Boca Raton London New York Singapore, pp 35–72
- Schneider CA, Rasband WS, Eliceiri KW (2012) NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Meth* 9:671–675
- Shchupakivskyy R, Clauder L, Linke N, Pfriem A (2014) Application of high-frequency densitometry to detect changes in early- and late-wood density of oak (*Quercus robur* L.) due to thermal modification. *Eur J Wood Prod* 72:5–10
- Šušteršič Ž, Mohareb A, Chaouch M, Pétrissans M, Petrič M, Gérardin P (2010) Prediction of decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polym Degrad Stabil* 95:94–97
- Zhang S, Owoundi R, Nepveu G, Mothe F, Dhote JF (1993) Modeling wood density in European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) and simulating the silvicultural influence. *Can J For Res* 23:2587–2593

III.1.2 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce premier article ont mis en évidence le fait que le scanner à rayons X n'était pas l'outil le mieux adapté pour étudier l'effet de la densité initiale du bois lors du traitement thermique, comme nous l'imaginions au départ de notre étude. En effet, les volumes élémentaires utilisés pour le maillage de la planche ne permettent pas d'obtenir une précision suffisante de la masse volumique initiale permettant d'évaluer, avec précision, l'effet du traitement thermique. La présence de quantités variables de bois de printemps et de bois d'été ayant des densités et des compositions chimiques différentes, conduit à une forte variabilité des masses volumiques mesurées, montrant ainsi les limites de l'utilisation du scanner par rapport à l'information recherchée. La mesure de l'influence de la masse volumique sur la perte de masse due au traitement thermique considère que la masse volumique est le seul facteur explicatif de la perte de masse. Si l'on s'en tient à la définition de la masse volumique vue précédemment (§I.1.2.1), il s'agit en effet de la quantité de matière contenue dans un certain volume. Or, ceci suppose que la nature des éléments constitutifs de la masse volumique n'est pas prise en compte, en particulier la composition de la matière contenue dans un certain volume de bois. Du point de vue de la thermodynamique, la masse volumique influence le mouvement des fluides au cours des réactions chimiques d'un matériau tandis que la composition chimique de la matière conditionne sa réactivité. De ce fait, le scanner ne permet pas de mesurer avec précision l'effet de la masse volumique étant donné la non-prise en compte de la réactivité chimique du matériau variant à l'intérieur du volume élémentaire retenu pour décrire la matière.

A un niveau plus macroscopique, le scanner à rayons X a permis de mettre en évidence la différence de réactivité de l'aubier, par rapport au duramen, vis-à-vis du traitement thermique, dans le cadre d'une planche contenant les deux types de tissus. En effet, la présence de deux nuages de points bien différenciés pour des pertes de masse mesurées dans la même planche, met en évidence une plus grande susceptibilité du duramen à la température, comparé à l'aubier.

Les travaux réalisés sur le chêne sessile par micro-densitométrie et analyses thermogravimétriques à l'échelle des cernes de croissance annuelle ont mis en évidence une forte variabilité intracerne : **le bois de printemps se dégradant plus rapidement que le bois d'été**. L'analyse thermogravimétrique a permis également de confirmer les différences observées entre l'aubier et le duramen par tomographie à rayon X : **le duramen se dégradant plus rapidement que l'aubier**.

Suite à ces premiers résultats, il nous a semblé important de poursuivre nos investigations sur le chêne au niveau de la variabilité intracerne, pour mieux comprendre l'effet de cette dernière sur les phénomènes de thermo-dégradation du bois lors du traitement thermique. Par ailleurs, la largeur de cernes étant souvent considérée comme un critère de qualité du bois (puisque corrélée à la densité, **Annexe 1**), ce paramètre nous semblait tout à fait pertinent dans le cadre de notre étude sur l'effet de la qualité initiale du bois sur les procédés de thermo transformation.

III.2 Variabilité intra spécifique de la stabilité thermique du bois du chêne sessile en fonction de la position radiale

III.2.1 Introduction

Les premiers résultats du travail ayant montré des différences de comportement à l'intérieur des cernes ainsi qu'entre le duramen et l'aubier, nous avons décidé d'étudier l'effet de la position radiale du bois, selon un rayon allant de la moelle à l'écorce, sur sa stabilité thermique par analyse thermogravimétrique. A cette fin, différentes zones de bois ont été prélevées le long du rayon des deux chênes étudiés précédemment de manière à disposer du bois juvénile, du duramen et de l'aubier afin d'étudier leur comportement à la température avec ou sans composés extractibles. Parallèlement, les différents constituants chimiques de ces différentes zones de bois ont été séparés et leur comportement vis-à-vis de la température étudié séparément. Dans le même temps, le bois de printemps et le bois d'été ont été séparés pour les cernes les plus larges et le comportement de chacun de ces compartiments a été étudié par analyse thermogravimétrique, pour déterminer leur susceptibilité à la thermo-dégradation. Les résultats de ces travaux sont présentés sous la forme d'un article intitulé "**Intraspecific variation of European Oak wood thermal stability according to radial position**" soumis pour publication à Wood Science and Technology.

Intraspecific variation of European Oak wood thermal stability according to radial position

Joël Hamada¹, Anélie Pétrissans¹, Frédéric Mothe², Julien Ruelle², Mathieu Pétrissans¹, Philippe Gérardin¹

¹ Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, EA 4370-USC INRA, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

² Laboratoire d'Etude des Ressources Forêt Bois, UMR INRA-AgroParisTech 1092, INRA Centre de Nancy Lorraine, Route d'Amance, 54280 Champenoux, France

*Corresponding author: Philippe GÉRARDIN

Phone (33) 3 83 68 48 40

e-mail: philippe.gerardin@univ-lorraine.fr

Abstract

In spite of the existence of different studies describing the effect of inter specific variability on wood thermal degradation, no study describes the effect of intra specific variability of wood. As physical properties as well as chemical composition of wood can vary between stands and even within tree, the effect of radial position of European oak wood (*Quercus petraea* Liebl.) on its thermal stability was investigated. Samples of heartwood, sapwood,

juvenile wood, earlywood or latewood taken from the radii of 2 trees were ground to fine sawdust before subjecting to thermogravimetric analysis (TGA) at 220°C for 2 hours. At the same time, holocellulose, cellulose and extractives as well as extracted heartwood and sapwood were also subjected to TGA using the same procedure. Results indicated that heartwood was more sensitive to heat than sapwood, the inner side of heartwood being more sensitive than the outer side. Differences were also noticed between native and extracted wood, the latter being less sensitive to thermal degradation. These results were consistent with the stability of each wood cell wall component indicating that extractives were more susceptible to thermal degradation than holocellulose, holocellulose being more susceptible than cellulose. At the ring level, earlywood was shown to be more sensitive to thermal degradation than latewood.

Keywords: density, chemical composition, earlywood, heartwood, heat treatment, latewood, oak, sapwood, thermogravimetric analysis, variability, wood

1. Introduction

Wood intrinsic properties variability has been extensively studied, and several authors have reported the existence of variability of wood properties between species, within species, between stands and even within tree (Zobel and Van Buijtenen 1989; Kimberley *et al.* 2015; Murphy and Cown 2015). Oak wood's density, as well as that of other species, and its close correlation with both cambial age and ring width, has been studied by several authors (Guilley *et al.* 1999; Knapic *et al.* 2007; Knapic *et al.* 2008; Koga and Zhang 2002; Debell *et al.* 2004). Moreover, wood chemical composition, which depends on species, is closely correlated with wood density, and varies from stand to stand, from tree to tree and within tree (Dharmdhikari 1995; Masson *et al.* 1995; Adamopoulos *et al.* 2005; Krutul *et al.* 2009; Niamke *et al.* 2010; Kiaei *et al.* 2015; Wimme and Gierlinger 2004). On the other hand, wood basic density, heartwood percentage, and growth ring angle have been found to affect drying process (Berberović and Milota 2011).

Even though some recent works on wood heat treatment have made a great contribution on that topic, they tended to focus either on process parameters (Repellin and Guyonnet 2003), inter-species thermal sensitivity (Chaouch *et al.* 2010; Candelier *et al.* 2011), decay resistance (Kamdem *et al.* 2002; Candelier *et al.* 2013; Yalcin and Sahin 2015), or on chemical composition of heat treated wood (Nguila Inari *et al.* 2009; Šušteršič *et al.* 2010). Shebani *et al.* (2008) and Poletto *et al.* (2012) have reported the effect of wood components on the thermal stability of wood, but once again, the study made comparison between species, and looked at residue weight at 600° C. Despite the knowledge on wood properties variability and its potential impact on some wood engineering properties or modification processes, no study exists to our knowledge on the relationships between the intrinsic intraspecific wood variability and quality and its behavior during the heat treatment processes.

At the current stage of the art, the nature and the mechanisms of reactions of wood components to thermal degradation remain more or less elucidated. However, the alteration of

hemicelluloses and amorphous cellulose, and the modification of lignin through depolymerisation and thermoreticulation due to heat treatment are often cited as chemical reasons accounting for heat treated wood mass loss (ML) and new properties conferred to the material (Boonstra *et al.* 2007; Windeisen *et al.* 2007; Brosse *et al.* 2010).

Since high temperatures affect wood chemical composition and wood chemical composition has some impact on wood thermal stability, the aim of the present study was to assess the variability of the thermal stability of wood samples taken along the radii in the cross-section of two oak trees in order to evaluate the effect of the initial wood quality and variability on heat treated wood final properties.

2 Materials and Methods

2.1 Sampling

Two oak trees, tree 2390 and tree 2547, already investigated in a previous study were chosen for this study (Hamada *et al.* 2016). Both trees revealed a clear relationship between wood properties and tree origin (Snackers 2000; Guilley and Nepveu 2003). The tree 2390 (171 years old) was grown on an even-aged stand and presented an oven dry density of 690 kg.m^{-3} , whereas the tree 2547 (147 years old) was grown on a coppice stand with 658 kg.m^{-3} as oven dry density.

Radii of both trees (Figure 1) were taken and sampled into juvenile wood, heartwood, sapwood. For each tree, portion of first 20 growth rings from the pith was taken as juvenile wood. Heartwood was taken entirely (from the 50th ring) both for chemical and thermal analysis, and also separated into earlywood (EW) and latewood (LW) in rings presenting sufficient width using a microtome knife and hammer, only for thermal analysis. In sapwood, due to insufficient number of rings, only the widest were chosen and separated into EW and LW before being mixed to form one single sample for EW and LW. Thus, sapwood of each tree had only 2 samples (EW and LW).



Figure 1. Photography showing European oak trees radii for sawdust sampling (only tree 2390 and 2547 were studied)

All samples of both trees as obtained were then ground and sieved to obtain particles size inferior to 0.160 mm for thermogravimetric analysis and between 0.200 mm and 0.400 mm for chemical analysis purpose.

2.2 Thermogravimetric analysis

Thermo gravimetric analysis was performed on 10 mg samples (juvenile, heartwood, sapwood; cellulose, holocellulose, extractives; earlywood and latewood) under nitrogen using a Mettler Toledo TGA/DSC STARe system. The heat treatment schedule included 2 steps: a first drying step at 103°C for 30 mn followed by a second thermal modification step performed at 220°C for 2 h. The heating rate and gas flow were 10°K.mn⁻¹ and 50 mL.mn⁻¹, respectively. Four experiments were performed on juvenile wood, heartwood, sapwood, extractives, holocellulose and cellulose sample; whereas only one experiment was performed on each EW or LW from heartwood rings and three replicate experiments on each mixed EW or LW from sapwood rings.

The mass loss (ML) due to thermal degradation was calculated according to the formula:

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

where m_0 is the initial dry mass of the sample stabilized at 103°C before TGA at 220°C and m_1 the final sample mass of the sample after TGA.

2.3 Chemical analysis

All analyses for extractives, holocellulose, and cellulose content were adapted from literature procedures with light modifications (Rowell 2005).

2.3.1 Extractives content

For extractives thermal analysis, 1 g of juvenile wood, heartwood and sapwood were extracted in a Soxhlet extractor with hot distilled water (6 h) to remove tannins and dried at 103°C for 48 h. Another quantity, approximately 1.5 g, of same samples was Soxhlet-extracted with 200 mL ethanol/toluene (2/1, v/v) 6 hours then ethanol 6 hours, for holocellulose and cellulose determination. After extraction, water was removed using a lyophilization (cryodesiccation) system, while organic solvents were evaporated under vacuum. Crude extracts were stored in desiccators under vacuum for final drying and weighed to determine extractives content based on moisture-free wood powder.

2.3.2 Holocellulose content

Holocellulose content was determined on heartwood and sapwood; juvenile wood sample was not sufficient to perform replicate experiments. For each tree 500 mg of extractive-free wood obtained through the Soxhlet extraction with 200 mL ethanol/toluene, was placed in a 250-mL flask containing 30 mL of distilled water and heated at 75°C. Acetic acid (0.1 mL) and 15% aqueous sodium chlorite (2 mL) were then added each hour for 7 h. The mixture was filtered

on a Büchner funnel and the residue washed with water, and dried at 103°C to a constant mass.

2.3.3 Cellulose content

The dried hollocellulose prepared as above was placed into a 250 mL glass beaker covered with a glass cover containing 10 mL of 17.5% NaOH solution and maintained at 20°C in a water bath. This mixture was agitated with caution with a rod glass until the hollocellulose was soaked with the NaOH solution. 5 mL of 17.5% NaOH solution were then added every 5 min during 15 min and the mixture left for 30 min. The mixture was then diluted with 33 mL of distilled water and kept for 1 h before filtration on a Büchner funnel. The crude α -cellulose residue was successively washed with 100 mL of 8.3% NaOH solution, 100 mL of distilled water, 15 mL of 10% acetic acid solution and finally 250 mL distilled water. The residual α -cellulose was dried at 103°C to a constant weight (Candelier *et al.* 2013).

3 Results and discussion

3.1 Chemical composition

The extractives, cellulose and holocellulose contents of juvenile wood, heartwood and sapwood for both tested trees are given on table 1.

Table 1. Cellulose, holocellulose and hot water extractives content of juvenile wood, heartwood and sapwood

Tree	Wood position	Extractives (%) ^a	Cellulose (%) ^b	Holocellulose (%) ^b
2390	Juvenile wood	7.5	-	-
2390	Heartwood	10.9	45.3±1.85	69.4±11.58
2390	Sapwood	5.6	49.4±1.73	68.9±0.77
2547	Juvenile wood	8.8	-	-
2547	Heartwood	10.8	43.5±0.82	71.9±0.77
2547	Sapwood	6.8	45.7±0.16	71.7±5.66

^a value of 1 extraction ; ^b average of 2 replicates

As expected, heartwood contained the highest extractives content (Mosedale *et al.* 1996; Morais and Peirera 2012; Kebbi-Benkeder *et al.* 2014), and conversely highest contents of polysaccharides were found in sapwood, what is consistent with previous studies indicating that lignification is more important in heartwood (Bodîrlau *et al.* 2007).

3.2 Thermogravimetric analysis

3.2.1 Wood component's thermal stability

The thermal degradation rates of extractives, cellulose and holocellulose for both studied trees are presented in table 2.

Table 2. Mass losses recorded by TGA of cellulose, holocellulose and extractives after treatment at 220°C for 2 h

Tree	Mass Loss (%) ^a		
	Cellulose	Holocellulose	Extractives
2390	5.81 ± 0.23	12.81 ± 0.33	19.46 ± 0.43
2547	5.49 ± 0.30	13.02 ± 0.39	20.63 ± 0.14

^a average value on four replicates

For both trees, extractives are more sensitive to thermal degradation than holocellulose and cellulose. Cellulose was less affected by heat than hemicelluloses, corroborating what is generally described in the literature (Shen *et al.* 2013; Poletto *et al.* 2012). Cellulose crystallinity impedes wood thermal degradation. This result is also consistent with the isothermic temperature of 220°C used during TGA, which remained far from cellulose degradation temperature commonly reported in the literature to occur at temperature above 300°C. The high ML of holocellulose in comparison to cellulose is ascribable to its hemicelluloses content, which are known to be rapidly degraded at 220°C (Boonstra *et al.* 2007).

3.2.2 Wood thermal stability according to radial position

3.2.2.1 Juvenile wood versus heartwood versus sapwood

Mass losses for unextracted and extracted juvenile wood, heartwood and sapwood are given in table 3.

Table 3. Mass losses recorded by TGA of native and extracts free juvenile wood, heartwood and sapwood after treatment at 220°C for 2 h

tree	extraction	Mass loss (%)		
		Juvenile	Heartwood	Sapwood
2390	no	12.67 ± 0.23	11.66 ± 0.27	9.81 ± 0.65
	yes	9.45 ± 0.16	9.24 ± 0.2	8.09 ± 0.34
2547	no	13.62 ± 0.38	13.23 ± 0.12	12.58 ± 0.57
	yes	10.38 ± 0.26	9.8 ± 0.4	9.57 ± 0.06

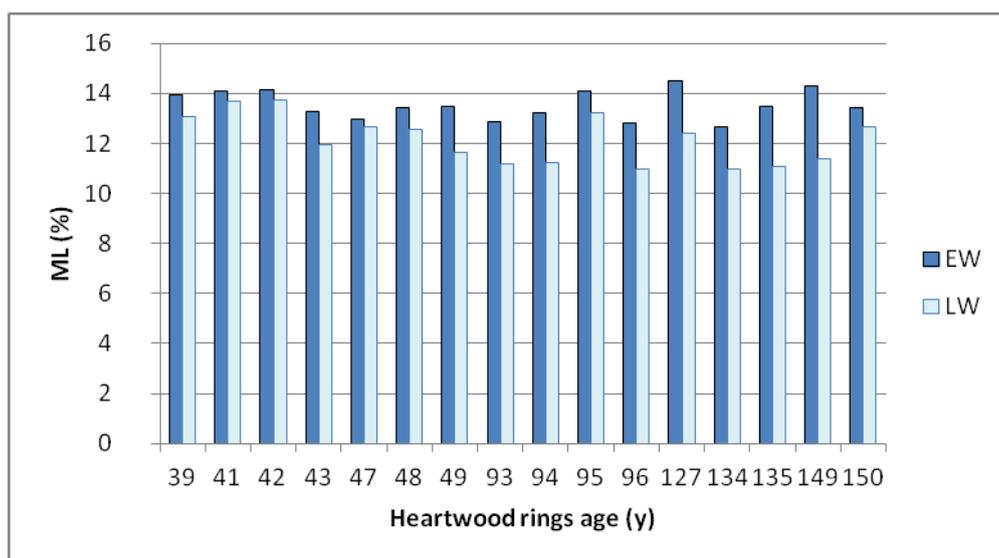
It can be noticed that, for both trees, extractive-free wood degraded less than native wood containing tannins, which confirms the higher susceptibility of extractives to thermal degradation mentioned above. Heartwood and juvenile wood degraded more than sapwood. Juvenile wood seems a little more sensitive to thermal degradation than heartwood. Indeed, juvenile wood was expected to degrade less than heartwood given its lower extractives content. However, other parameters, like macromolecular composition, may explain this result. In fact, according to literature, juvenile wood has lower cellulose content than

heartwood (Bodîrlau *et al.* 2007), but higher compression wood due to great micro-fibril angle, and higher lignin content (Agriculture Department 1998); which leads to higher thermal degradation. Conversely, mature wood having high cellulose crystallite size may explain the lower mass loss recorded for heartwood (Poletto *et al.* 2012). Another explanation may lie in the high fatty acids content present in juvenile wood (Krutul *et al.* 2009) which may generate acidic conditions with catalytic action onto dehydration occurring during thermal degradation.

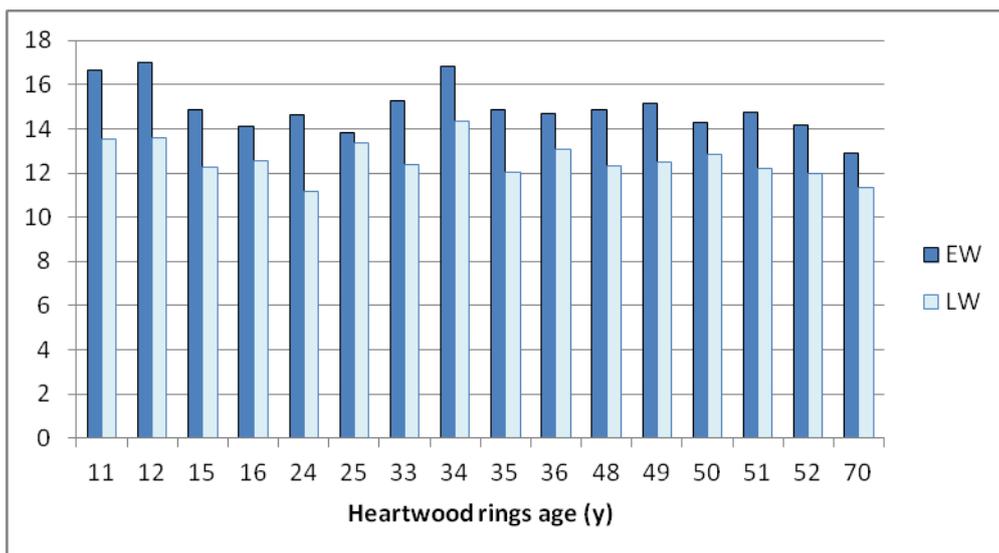
Differences can also be noticed between the 2 trees: tree 2547 presented higher ML percentages suggesting that it was more sensitive to heat. Snakkers *et al.* (2000) have demonstrated that stand factor greatly affects tannins content in *Quercus robur*, especially trees from coppice had higher concentrations of tannins than trees from even aged. We therefore think that tannins content may be the main reason explaining the greater thermal sensitivity of tree 2547.

3.2.2.2 Earlywood versus latewood

Growth rings' thermal stability is presented in figures 2 and 3.

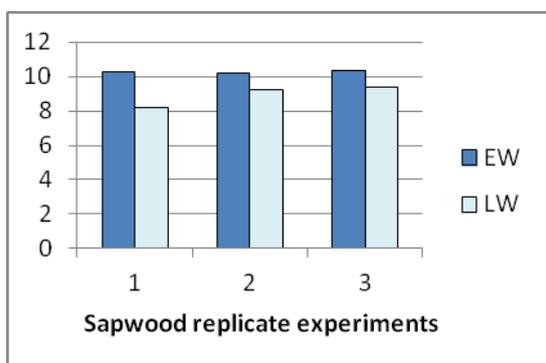


Tree 2390

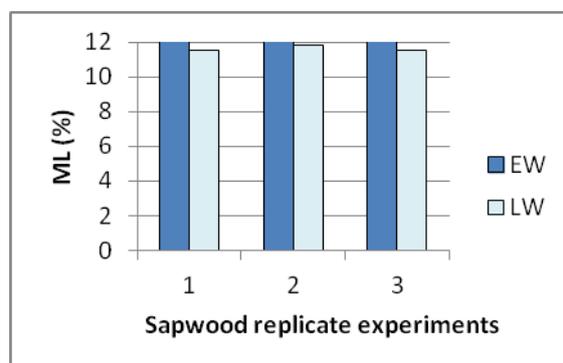


Tree 2547

Figure 2. Mass losses recorded by TGA of heartwood earlywood and latewood samples according to ring position after treatment at 220°C for 2 h



Tree 2390



Tree 2547

Figure 3. Mass losses recorded by TGA of sapwood earlywood and latewood samples according to ring position after treatment at 220°C for 2 h

Some interesting comparisons can be made between heartwood's EW and LW, sapwood's EW and LW. For both trees, EW degraded more than LW independently of its position in heartwood or sapwood. This result is consistent with our previous findings (Hamada *et al.* 2016) and those of Shchupakivskyy *et al.* (2014). These different behaviors may be explained by the higher ratio of cellulose in latewood due to the thickness of S2 wall layer of the secondary cell wall.

Heartwood's EW or LW degraded more than sapwood's EW or LW, corroborating results obtained on full wood samples of heartwood and sapwood as well as those already described in our previous study (Hamada *et al.* 2016). Indeed, heartwood differs from sapwood mainly

by its higher extractives content which heavily affects thermal stability as seen above. Furthermore, sapwood contains higher cellulose content than heartwood explaining its lower reactivity to heat.

4. Conclusion

The aim of this study was to assess the effect of radial position on wood thermal degradation kinetic. Juvenile wood, heartwood and sapwood of 2 European oak (*Quercus petraea* Liebl.) trees were investigated using TGA for their thermal stability. Significant differences were found between the 3 wood compartments, heartwood being more susceptible to thermal degradation than sapwood and juvenile wood showing the higher susceptibility. Separation and quantification of the different cell wall components was also investigated and stability to thermal degradation of each component determinate. Extractives can be considered as one of the main factor accounting for the thermal degradation differences along radial direction. EW and LW amounts, which are directly related to forest management and wood quality, are also relevant parameters, which may influence wood thermal degradation. Intraspecific wood heterogeneity appears therefore as a potential parameter susceptible to influence the level of thermal degradation of wood boards during thermal modification processes. Accordingly, careful attention should be paid to the initial quality of wood boards, when treated in the same kiln in order to minimize potential intraspecific heterogeneity, which may result in different level of thermal degradation of wood leading to end products with different properties. Further investigations are currently under investigation with other wood species to evaluate more precisely the effect of forest management on thermal modification processes.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Région Lorraine and Lab of Excellence ARBRE for PhD grant of the first author. LERMAB and LERFoB are supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE). Authors thank warmly Charline Freyburger and Pierre Gelhaye for their technical support for X-ray CT and X-ray micro-densitometry analysis, respectively.

References

Adamopoulos S, Voulgaridis E, Passialis C (2005) Variation of certain chemical properties within the stemwood of black locust *Robinia pseudoacacia* L.. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 63: 327–333.

Agriculture Department Properties and Use of Wood, Composites, and Fiber Products [Forest Service]/ compl. Laboratory Forest Products. - 09 1998. - Vol. VI. - Web site: <http://www.fpl.fs.fed.us/>.

Berberović A, Milota M.R (2011) Impact of Wood Variability on the Drying Rate at Different Moisture Content Levels. *Forest Products Journal*. 61:435-442.

Bodîrlau R, Spiridon I, Teaca C.A (2007) Chemical investigation of wood tree species in temperate forest in East-Northern Romania. *BioResources*. 2: 41-57.

Boonstra M. J, Van Acker J, Tjeerdsma B. F, Kegela E. V (2007) Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituent. *Annals of Forest Science*. 64: 679–690.

Brosse N, El Hage R, Chaouch M, Pétrissans M, Dumarçay S, Gérardin P (2010) Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*. 95: 1721-1726.

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

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

Chaouch M, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P (2010) Use of wood elemental composition to predict thermal treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*. 95: 2255–2259.

Debell D.S, Singleton R, Gartner B.L, Marshall D.D (2004) Wood density for young-growth western hemlock: Relation to ring age, radial growth, stand density, and site quality. *Canadian Journal of Forest Research*. 34: 2433-2442.

Dharmdhikari M (1995) Oak Wood Composition. - Vol. 10. - pp. 1-4. - Available online at <http://guides.library.missouristate.edu/content.php?pid=101274&sid=786875..>

Guilley E, Hervé J.C, Huber F, Nepveu G (1999) Modelling variability of within-rings density components in *Quercus petraea* Liebl. With mixed-effects models and simulating the influence of contrasting silvicultures on wood density. *Annals of Forest Science*. 56: 449-458.

Guilley E, Nepveu G (2003) Anatomical interpretation of the components of a wood density mixed model in sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.): ring number from the pith, ring width, tree, inter-annual variation, heartwood formation. *Annals of Forest Science*. 60: 331–346.

Hamada J, Pétrissans A, Mothe F, Ruelle J, Pétrissans M, Gérardin P (2016) Variations in the natural density of European oak wood affect thermal degradation during thermal modification. *Annals of Forest Science*. 73:277-286

Kamdern D, Pizzi A, Jermannaud A (2002) Durability of heat-treated wood. *Holz Roh-Werkst*. 60: 1–6.

Kebbi-Benkeder Z, Colin F, Dumarçay S, Gérardin P (2014) Quantification and characterization of knotwood extractives of 12 European softwood and hardwood species. *Annals of Forest Science*. 72(2): 277-284

Kiaei M, Kord B, Chehalmardian A, Moya R, Farsi M (2015) Mineral Content in Relation to Radial Position, Altitude, 3 Chemical Properties and Density of Persian ironwood. *Maderas-Ciencia y Tecnologia*. 17. DOI:10.4067/S0718-221X2015005000058.

Kimberley M. O, Cown D. J, McKinley R. B, Moore J.R, Leslie J (2015) Modelling variation in wood density within and among trees in stands of New Zealand-grown radiata pine New Zealand. *Journal of Forestry Science*. 45. - DOI 10.1186/s40490-015-0053-8.

Knapic S, Louzada J. L, Leal S, Pereira H (2008) Within-tree and between-tree variation of wood density components in cork oak trees in two sites in Portugal. *Forestry*. 81: 465-473.

Knapic S, Louzada J.L, Leal S, Pereira H (2007) Radial variation of wood density components and ring width in cork oak trees. *Annals of Forest Science*. 64: 211–218.

Koga S, Zhang S.Y (2002) Relationships between wood density and annual growth rate components in balsam fir (*Abies balsamea*). *Wood and Fiber Science*. 34: 146-157.

Krutul D, Zawadzki J, Radomski A, Zielenkiewicz T, Antczak A, Sacharczuk A (2009) Distribution of high fatty acids in the cross section of the oak trunk (*Quercus robur L.*). *Wood Research*. 54: 119-128.

Masson G, Moutounet M, Puech J.L (1995) Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *American Journal of Enology and Viticulture*. 46: 262-268.

Morais M. C, Pereira H (2012) Variation of extractives content in heartwood and sapwood of Eucalyptus globulus trees. *Wood Science Technology*. 46: 709–719.

Mosedale J.R, Charrier B, Crouch N, Janin G, Savill P.S (1996) Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (*Quercus robur* and *Q. petraea*), A comparison of two French forests and variation with heartwood age. *Annals of Forest Science*. 53: 1005-1018.

Murphy G, Cown D (2015) Stand, stem and log segregation based on wood properties. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 30: 757-770.

Nguila Inari G, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P (2009) Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. *Polymer Degradation and Stability*. 94: 365–368.

Niamke F.B, Amusant N, Kokutse A.D, Chaix G, Charpentier J.P, Adima A.A, Kati-Koulibaly S, Jay-Allemand C (2010) Radial distribution of non-structural carbohydrates in Malaysian teak. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 4: 710-720.

Poletto M, Zattera A.J, Santana R.M.C (2012) Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*. 126: 7–12.

Repellin V, Guyonnet R (2003) Evaluation of heat treated beech by non destructive testing [Author manuscript, published in: First European Conference on Wood Modification]. - Gand : [s.n.], April 3-4, 2003.

Rowell R.M, Pettersens R, Han J.S, Rowell J.S, Tshabalala M.A (2005) Cell wall chemistry, In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. - Boca Raton London New York Singapore : Taylor& Francis. - pp. 35–72.

Shchupakivskyy R, Clauder L, Linke N, Pfriem A (2014) Application of high-frequency densitometry to detect changes in early- and latewood density of oak (*Quercus robur* L.) due to thermal modification. *Eur J Wood Prod*. 72: 5–10.

Shebani A.N, van Reenen A.J, Meincken M (2008) The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta*. 471: 43–50.

Shen D, Xiao R, Gu S, Zhang H (2013) The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass. - <http://dx.doi.org/10.5772/51883>.

Snakkers G, Nepveu G, Guilley E, Cantagre R (2000) Variabilités géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (*Quercus petraea* Liebl.), polyphénols, octalactones et phénols volatils. *Annals of Forest Science*. 57: 251–260.

Šušteršič Ž, Mohareb A, Chaouch M, Pétrissans M, Petrič M, Gérardin P (2010) Prediction of decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polymer Degradation and Stability*. 95: 94–97.

Wimme N, Gierlinger R (2004) Radial distribution of heartwood extractives and lignin in mature European larch. *Wood and Fiber Science*. 36: 387–394.

Windeisen E, Strobel C, Wegener G (2007) Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology*. 41: 523–536.

Yalcin M, Sahin H. I (2015) Changes in the chemical structure and decay resistance of heat-treated narrow-leaved Ash wood. *Maderas-Cienc Tecnol*. 17. DOI:10.4067/S0718-221X2015005000040

Zobel B. J, Van Buijtenen J. P (1989) *Wood Variation: Its Causes and Control*. Springer Series in Wood Science.

III.2.2 Conclusion

Les résultats révèlent des différences significatives de comportement thermique entre les échantillons prélevés dans la direction radiale correspondant au bois juvénile, au duramen et à l'aubier, qui présentent, chacun, une sensibilité thermique différente : **le bois juvénile se dégrade plus rapidement que le duramen, ce dernier se dégradant plus vite que l'aubier.** L'étude du comportement des différents constituants pariétaux indique que les extractibles aqueux, principalement constitués de tannins, sont les plus sensibles à la température expliquant la plus forte susceptibilité du duramen et du bois juvénile à la température.

L'analyse thermogravimétrique indique également une dégradation thermique plus importante du bois juvénile par rapport au reste du tronc. La sensibilité thermique du bois juvénile pourrait s'expliquer par sa composition chimique, en particulier le taux d'extractibles élevé et le faible taux de cellulose. L'étude démontre donc l'existence d'une hétérogénéité du comportement du bois d'un même arbre en fonction de sa position radiale dans le tronc pouvant conduire à des problèmes d'hétérogénéités lors de la modification thermique des planches provenant de cet arbre.

L'analyse du comportement du bois de printemps par rapport au bois d'été a permis de confirmer les résultats obtenus lors des travaux précédents indiquant une susceptibilité plus marquée du bois de printemps comparativement au bois d'été. Ces résultats peuvent s'expliquer sur la base de parois cellulaires plus épaisses, notamment au niveau de la sous couche S2, dans le bois d'été renfermant une teneur en cellulose plus importante. La largeur de cernes, directement liée au mode de gestion de la forêt, peut donc ici aussi influencer le comportement thermique du bois.

Sur la base de ces résultats, l'utilisation des planches dans les fours de traitement thermique devrait tenir compte des caractéristiques de ces dernières et, être, éventuellement, précédée d'une sélection rigoureuse afin d'éviter les phénomènes d'écart de cinétique de modification trop important.

Toutefois, ces résultats nécessitent d'être confirmés par d'autres études sur des espèces de bois différentes et couramment utilisées dans le procédé de traitement thermique. En effet, le choix du chêne justifié dans le cadre de notre collaboration avec le LERFoB, constitue un cas d'étude un peu particulier du fait de la structure anatomique complexe de cette essence et du fait que cette essence n'est pas parmi les plus fréquemment utilisées lors du traitement thermique en raison de sa durabilité naturelle ne nécessitant pas un tel traitement. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de compléter notre étude en travaillant sur une essence résineuse telle que le sapin, plus fréquemment utilisée lors du traitement thermique et présentant une structure anatomique plus simple.

III.3 Effet de la position radiale du bois sur la cinétique de dégradation thermique du sapin pectiné (*Abies alba* Mill.)

III.3.1 Introduction

Profitant d'un échantillonnage réalisé avec le LERFoB dans le cadre d'une autre étude, nous avons choisi de nous intéresser au cas du sapin (*Abies alba*) afin de pouvoir travailler sur une essence présentant une structure anatomique plus simple permettant d'échantillonner facilement le bois de printemps et le bois d'été à l'intérieur de chaque cerne annuel.

Quatre arbres résultant de conditions de sylviculture différentes, provenant de placettes expérimentales de l'ONF situées dans le Jura, ont été sélectionnés pour cette étude. Selon les modes de sylviculture utilisés, ces arbres présentent deux profils de croissance dynamique (conduisant à des bois avec des cernes annuels de croissance larges pour les arbres ayant poussé dans des conditions dynamiques suite aux interventions d'éclaircies réalisées par l'ONF) et témoin (avec des cernes moins larges pour les arbres ayant poussé dans des peuplements n'ayant pas subi d'interventions humaines).

A l'inverse des études réalisées sur le chêne, nous avons commencé nos travaux en nous intéressant à la variabilité du bois en fonction de sa position radiale en effectuant une étude du comportement thermique des différentes zones de bois (bois juvénile *versus* duramen *versus* aubier et bois de printemps *versus* bois d'été) par analyse thermogravimétrique. Les résultats de ces travaux sont présentés dans l'article intitulé "**Thermal susceptibility of *Abies alba* wood according to its radial position**" soumis pour publication à Holzforschung.

Intraspecific variability of thermal stability of *Abies alba* wood according to its radial position and forest management

Joël Hamada¹, Anélie Pétrissans¹, Julien Ruelle², Frédéric Mothe², Francis Colin², Mathieu Pétrissans¹, Philippe Gérardin¹

Abstract

Most of the defects affecting heat treated wood quality are up to now mainly attributed to a bad implementation of the heat treatment process due to non homogeneous heat transfers between the wood pile and the internal atmosphere of the kiln depending on the technology used and of the nature of the wood used. Thus, little has been reported in the literature on a more specific effect of some intra-specific wood properties on its thermal behavior during the treatment. Trees growth variations throughout the stem, as well as their correlation with wood properties, have been extensively studied. The variation in wood structure from the pith to the bark has been reported to affect the physicochemical and mechanical properties of numerous wood species. The aim of this work was to study the effect of intra-specific variability of silver fir (*Abies alba* Mill.) wood on its thermal stability to evaluate the effect of natural variability on thermal modification processes. For this purpose, wood samples were taken

along radii of cross-sections to estimate the effect of radial position on thermal degradation kinetic. The research was conducted on 4 trees, 2 resulting from a dynamic growth stand (massive thinning policy) and 2 from a classical or standard growth stand (no thinning at all). Wood samples were ground to sawdust and subjected to thermo-gravimetric analysis as well as the chemical analysis. Juvenile heartwood was shown more sensitive to thermal degradation than other parts of the stem. The thermal behavior of sapwood was not particularly different from that of heartwood, and the presence of extractives did not influence significantly the susceptibility to thermal degradation. In all trees, earlywood (EW) was more affected by thermal treatment than latewood (LW) explaining the higher susceptibility of wood resulting from trees grown under dynamic forest management comparatively to trees grown under standard conditions. The variation of thermal stability of wood according to its radial position variation may be attributed to the variation in ring width and chemical composition that significantly differs between juvenile heartwood and other parts of the stem.

Keywords: chemical composition, earlywood, heartwood, juvenile wood, latewood, natural variability, sapwood, silver fir, silver fir, thermo gravimetric analysis, thermal degradation

1. Introduction

Thermal modification of wood is at the center of scientific and industrial interests due to its potential as a "non biocide" wood preservation method. A lot of studies have been carried out to understand the effect of heat on wood cell wall polymer modifications and the effect of these modifications on wood properties (Esteves and Pereira 2009; Repellin and Guyonnet 2003; Mouras *et al.* 2002; Bourgois *et al.* 1989; Bourgois and Guyonnet 1988). More recently, studies focused on development of quality control assessment methods of thermally modified products (Yalcin and Sahin 2015; Šušteršič *et al.* 2010; Nguila Inari *et al.* 2009; Kamdem *et al.* 2002). In the attempts to understand the reasons for the unconstant properties of thermally modified woods at industrial scale, it is very often postulated that heterogeneity of heat transfer in the wood pile in the industrial kiln may be one of the main factor explaining the heterogeneity of heat treated products. The influence of wood properties variability and especially the drying processes during wood thermal treatment has been studied by Keey and Nijdam (2002). Wood is naturally variable and major variations in wood properties can be found inter-specifically, intra-specifically, and even within a same tree (Zobel and van Buijtenen 1989; Bao *et al.* 2001; Kimberley *et al.* 2015; Murphy and Cown 2015). Silver fir properties for example, varied according to wood radial position (Stringer and Olson 1987; González-Rodrigo *et al.* 2013; Bertaud and Holmbom 2004). The sources of this variability of wood properties are almost countless and complex to be clearly established. They spread from genetics, climate, landform, soil quality, up to human actions like forest management policies. Forest management influences directly growth of trees impacting their diameter and height as well as wood quality (Bruchwald *et al.* 2015; British Columbia 1999; Carter *et al.* 1986). Numerous studies reported the effect of silviculture on wood density or chemical composition for both hardwoods and softwoods species (Ellis, 1998; Jozsa *et al.* 1998; Jozsa and Middleton 1994; Adamopoulos *et al.* 2005; Macdonald *et al.* 2016; Benson 1930; Karlsson *et al.* 2013).

Effect of wood natural variability on its thermal modification has been relatively little studied. The influence of wood species during pyrolysis has been extensively spotlighted by Ragland *et al.* 1991. Inter-specific variability using different softwood and hardwood species has been studied during classical thermal modification processes indicating higher susceptibility of hardwood species to thermal degradation comparatively to softwoods (Chaouch *et al.* 2010; Candelier *et al.* 2011; Poletto *et al.* 2012).

The aim of this study is to investigate the effect of intra-specific variability of Silver fir wood (*Abies alba* Mill.) on its thermal behavior. For this purpose, thermal stability of different wood samples taken along the radii in the cross-section of four Silver fir trees resulting from two different silvicultural practices was investigated using thermo gravimetric analysis in order to evaluate the effect of the initial wood variability on heat treated wood final properties. Understanding the relationship between the intra-specific variability of *Abies alba* wood's intrinsic properties and its related thermal behavior will permit a better understanding of the heterogeneity observed on industrial scale.

2 Materials and Methods

2.1 Sampling

Four silver fir (*Abies alba* Mill.) trees from an experimental forest of the French State Forestry Administration (ONF) in the Eastern France were used in this study. The forest is located in the Jura Mountains at 900 m altitude. As described by the ONF, four silviculture schedules were implemented in this forest in winter 1990/1991, where silver fir was mixed with other species, mainly spruce (*picea* Mill.) and European beech (*fagus sylvatica*). Two schedules (stands) were selected for the present study, which consist of control stand without thinning referred to as “control modality” and dynamic stand with thinning schedules referred to as “strong modality”. For each stand, 2 trees were selected (trees 1 and 2 for dynamic, trees 3 and 4 for control). In dynamic trees wood, wide growth rings formed during the post-thinning period could be easily observed on the cross-section, whereas any specific growth rings feature could be noticed on control trees wood cross-section.

Radii from the four trees were taken as shown on figure 1.

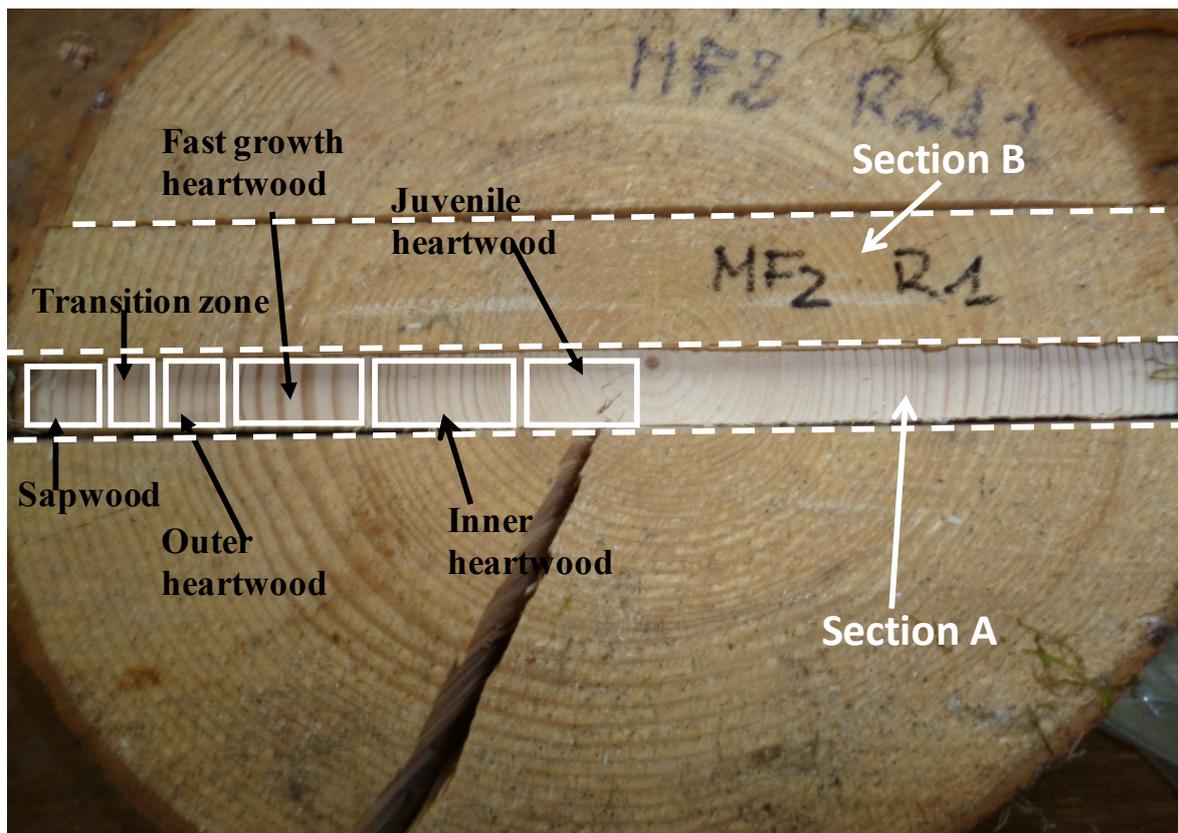


Figure 1: Sampling procedure

The section A was divided into juvenile heartwood, mature heartwood and sapwood. Mature heartwood was then separated into inner mature heartwood (IHW), fast growing heartwood (FGHW) in the cases where of trees grown under dynamic forest management, outer mature heartwood (OHW) and transition zone (TZ). Growth rings were taken from the section B only on juvenile heartwood and mature heartwood and separated into earlywood (EW) and latewood (LW), when ring width was large enough for sampling. All the samples were then ground and sieved to obtain particles size < 0.160 mm for thermo-gravimetric analysis (TGA) and between 0.200 mm and 0.400 mm for chemical analysis.

2.2 Thermo gravimetric analysis

Thermo gravimetric analysis (TGA) was performed under nitrogen on 10 mg samples using a Mettler Toledo TGA/DSC STARe system. The heat treatment schedule included 2 steps: a first drying step at 103 °C four 30 mn, a second thermal modification step performed at 230 °C for 2 h. The heating rate and gas flow were 10 K.mn⁻¹ and 50 mL. mn⁻¹, respectively. For section A experiments were repeated three times on each sample, whereas only one experiment was performed for each sample of earlywood and latewood sampled in section B. The mass loss (ML) due to thermal degradation was calculated according to the following formula: $ML \% = 100 \times (m_0 - m_1) / m_0$.

Where m_0 is the initial dry mass of the sample at 103 °C before thermal treatment at 230 °C and m_1 the final sample mass after cooling at 100 °C.

2.3 Chemical analysis

All analyses for extractives, holocellulose, and cellulose content were adapted from literature procedures with light modifications (Rowell *et al.* 2005; Buchanan 2007).

2.3.1 Extractives content

Each kind of sample described above (see paragraph 2.1) was successively Soxhlet extracted with a mixture toluene/ethanol (2:1, v/v) for 6 h., followed by ethanol for additional 6 h. before drying at 103 °C for 48 h. Toluene/ethanol and ethanol extracts were mixed together and evaporated under vacuum using a rotary evaporator system. Crude extractives were stored in desiccators under vacuum over KOH for final drying and weighed to determine extractives content based on moisture-free wood powder.

2.3.2 Holocellulose content

2.5 g of extractive-free wood sawdust was put into a 250 mL flask equipped with a magnetic stirrer. 80 mL of distilled water were added and the mixture heated at 70°C. 0.5 mL of acetic acid and 1.0 g sodium chlorite were then added. The mixture was maintained at 70°C under agitation for 1h and 0.5 mL of acetic acid and 1.0 g sodium chlorite added again. This addition was repeated after each h. for a total reaction time of 7 h. until the wood sample became completely white. The mixture was cooled to room temperature, the white residue of holocellulose filtered on a Büchner funnel, washed successively with water and acetone, and dried at 103 °C to a constant weight. The holocellulose content was calculated as follows:

$$\text{Holocellulose (\%)} = (\text{oven dry holocellulose} / 2.5) \times 100$$

2.3.3 Alpha cellulose content

1.0 g of extractive-free wood prepared as above was put into a 250 mL flask equipped with a magnetic stirrer with 40 mL of ethanol and 1.5 mL of 16N nitric acid. The mixture was heated at 100°C under agitation. After 1 h., the liquid was filtered on a Büchner funnel, and the residue replaced in the flask with a second addition of 40 mL of ethanol and 1.5 mL of nitric acid. The mixture was again heated 100 °C during 1 h. and the liquid filtered again. This operation was repeated 3 or 4 times until the wood sample became completely white. The mixture was then definitely filtered and the residue washed with distilled water and ethanol before drying at 103°C overnight. The alpha-cellulose content was calculated as follows:

$$\alpha\text{-cellulose (\%)} = (\text{oven dry } \alpha\text{-cellulose} / 1) \times 100$$

The hemicelluloses content was obtained by deduction from the difference between holocellulose content and alpha cellulose content.

2.3.4 Lignin content

0.175 g of extractive-free sawdust was mixed with 1.5 mL of 72% H₂SO₄. The mixture was placed in a water bath at 30 °C for 1 h., diluted with 42 mL of distilled water and placed at 120°C in an autoclave for 1.5h. The black residue of Klason lignin was filtered on the

Büchner funnel using a glass filter, washed with hot water and dried at 103°C to a constant weight. The Klason lignin content was determined using the following formula:

$$\% \text{ Klason lignin} = \text{lignin dry mass (g)} / 0.175 \times 100$$

3 Results and discussion

The thermal stability of the different zones of silver fir wood sampled along the radius of the cross-section is presented in figure 2.

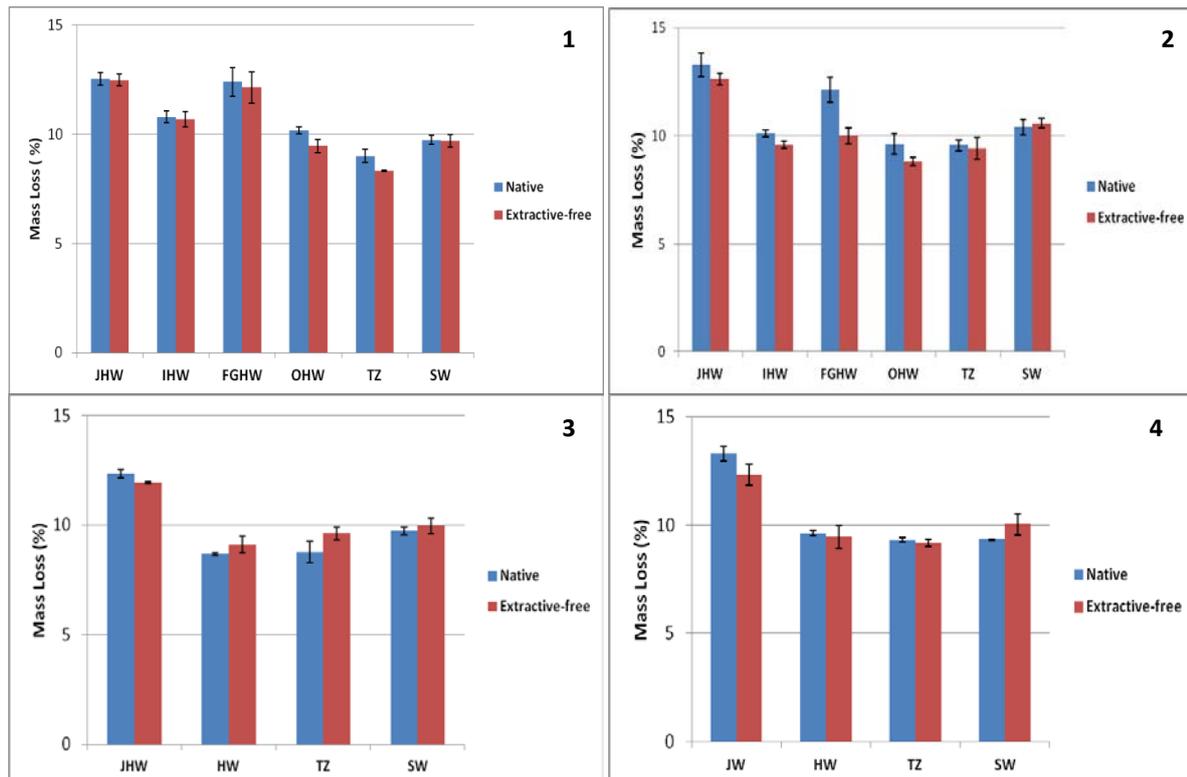


Figure 2 Intra-specific variations of thermal stability of different wood compartments treated at 230 °C for 2 hours of different trees grown under dynamic stand (trees 1 and 2) or control stand (trees 3 and 4). JHW = juvenile heartwood, IHW = inner heartwood, FGHW = fast growth heartwood, OHW = outer heartwood, HW = heartwood, TZ = transition zone, SW = sapwood

For all studied trees, the juvenile heartwood was sharply more affected than other wood compartments. No significant differences were observed between the different compartments of heartwood excepted for fast growing heartwood resulting from dynamic stand, which appears more sensitive to thermal degradation for the both trees studied. Sapwood presents quite similar thermal behavior than transition zone and outer or inner heartwood independently of the forest management used. Contrary to our previous study with oak (Hamada *et al.* 2016), the removal of extractives has no effect on thermal stability of the different wood compartments. This is easily explained by the lower amounts of extractives contained in silver fir wood (Table 1) mainly constituted of terpenes comparatively to high amounts of tannins found in oak heartwood. Moreover, no significant extractives content variations were observed according to the different wood compartments explaining the similar behavior regardless of the radial wood position. Properties of juvenile heartwood are usually

related to shorter cell length, higher micro-fibril angle, lower density due to higher proportions of earlywood formed (Cameron *et al.*, 2005). In conifers, lower cellulose content, thinner cell wall, lower percentage of latewood, higher lignin content, and more compression wood, determine the characteristics of juvenile heartwood (Kretschmann 1998). These characteristics are largely attributed to earlywood being formed in favorable growth conditions. As juvenile heartwood and fast growing heartwood contain high proportions of earlywood formed as a result of thinning. This higher proportion of earlywood comparatively to latewood found in fast growing heartwood seems at the origin of its higher thermal susceptibility. Indeed, earlywood is characterized by tracheids with thinner cell walls and larger diameter lumina. Taking into account the high proportion of cellulose contained in the S2 layer of secondary wall, it can be assumed that cellulose content of wood compartments with high earlywood content will result in slightly lower cellulose content comparatively to wood compartments with higher latewood content. Consequently, compartments with lower cellulose content could be more susceptible to thermal degradation due to higher thermal susceptibility of hemicelluloses and lignin present in slightly higher contents (Avat 1993; Joseleau 2000; Funaoka *et al.* 1990). To gain deeper insight of the effect of chemical composition of the different wood compartments on their thermal stability, chemical composition has been determined using classical wood cell wall component determination. The chemical contents of the different wood compartments are shown in table 1.

Table 1: Chemical composition of the different wood compartments on cross-section from dynamic and control stand - JHW, IHW, FGHW, OHW, HW, TZ, SW ^a

Forest management	Tree	Sample	Extractives %	Lignin %	Holocellulose %	Cellulose %	Hemicellulose %	
Dynamic stand	1	JHW	3.5	29.9	70.7	43.2	32.6	
	1	IHW	3.0	27.6	74.4	38.1	36.3	
	1	FGHW	2.1	31.0	66.1	43.5	22.6	
	1	OHW	0.9	28.4	74.5	47.8	26.7	
	1	TZ	1.6	25.9	72.0	45.2	26.8	
	1	SW	1.0	29.0	70.3	49.0	21.3	
	2	JHW	2.4	31.9	69.4	37.1	32.3	
	2	IHW	3.1	26.4	70.0	39.3	30.7	
	2	FGHW	2.9	27.8	66.5	35.5	31.0	
	2	OHW	1.3	30.9	70.8	40.6	30.2	
	2	TZ	0.9	28.4	69.8	40.8	29.0	
	2	SW	1.3	28.1	68.0	42.6	25.4	
	Control stand	3	JHW	3.6	25.8	71.7	40.4	31.3
		3	MHW	1.5	26.8	73.3	44.6	28.8
3		TZ	1.7	28.6	73.4	42.5	30.9	
3		SW	1.6	26.8	70.0	40.2	29.7	
4		JHW ^b	-	-	-	-	-	
4		HW	1.9	27.0	69.4	42.9	26.5	
4		TZ	0.9	28.5	74.4	43.7	30.7	
4		SW	1.6	28.3	65.8	42.6	23.2	

^{a.} cross-section compartments: juvenile heartwood, inner heartwood, fast growth heartwood, outer heartwood, heartwood, transition zone, sapwood

^{b.} sample not available because of some knot covering the main part of juvenile heartwood at breast height

Juvenile heartwood contains generally slightly higher extractives contents compared to the whole mature heartwood corroborating results already reported by Simon *et al.* (2015). Even if this difference remains relatively small, this first point may explain in part the higher mass losses recorded for juvenile wood due to lower thermal stability and/or volatility of extractives. Fast growing heartwood (FGHW) presents the lower contents of holocellulose compared to other wood compartments. At the same time, cellulose content measured in FGHW is in general lower than the contents determined in other compartments of a same tree. Comparatively to FGHW, juvenile heartwood (JHW) contains higher amounts of holocellulose associated with lesser amounts of cellulose. Considering the higher extractives and hemicelluloses contents present in JHW, it appears clear that this compartment will present a higher susceptibility to thermal degradation. Except the impact on the formation of fast growing characterized by larger annual rings, no significant differences were noticed between control and dynamic stands.

Figure 3 presents mass losses recorded using thermo gravimetric analysis for earlywood (EW) and latewood (LW) sampled in the different annual rings for the four tested trees. It can be seen that heat treatment differently affected the two ring compartments. EW was more sensitive to heat than LW whatever the tree or silviculture schedule. These results are consistent with those previously found on *Quercus robur* L. wood (Shchupakivskyy *et al.* 2014) and *Quercus petraea* L. wood (Hamada *et al.* 2016) suggesting that earlywood was more susceptible to thermal degradation than latewood for both hardwood and softwood species. Forest management involving formation of wood with larger annual rings due to the production of higher quantities of earlywood appears therefore as a factor able to influence thermal degradation of wood during its thermal modification processes. Within a same tree, boards obtained from different parts of the trunk may present different thermal properties according to the proportion of the different wood compartement explaining one part of the difficulties encountered on industrial kiln to obtain product of constant quality.

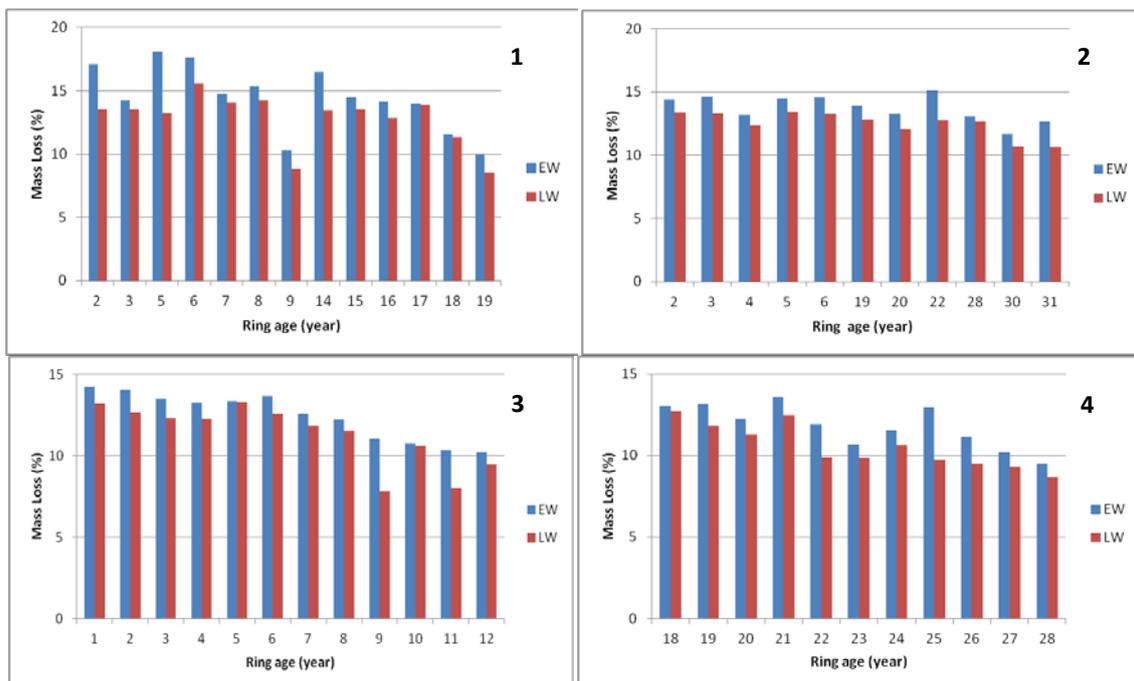


Figure 3 Intra-ring variations of thermal stability of earlywood (EW) and latewood (LW) samples treated at 230 °C for 2 hours of different trees grown under dynamic stand (trees 1 and 2) or control stand (trees 3 and 4).

Conclusion

The aim of this study was to investigate the effect of Silver fir wood intraspecific variability on its thermal reactivity during thermal treatment process. Thermogravimetric analyses suggest that by varying position on the cross-section, *Abies alba* wood was differently affected during thermal modification process. Juvenile heartwood and fast growing heartwood present higher susceptibility to thermal degradation comparatively to other wood compartments. Chemical and anatomical features can be regarded as the main reasons for the higher thermal reactivity of both juvenile heartwood and fast growing heartwood.

By testing different trees resulting from two different silvicultural practices, it was demonstrated that forest management decisions can impact thermal reactivity of wood due to the increase of earlywood production after thinning operations. Reactivity of wood resulting from dynamic stand may therefore vary during thermal modification processes comparatively to wood grown without thinning interventions. Wood quality and or variability are consequently, as for other many wood uses, important parameters to take into account to produce homogeneous heat treated materials. This study should be extended to other wood species, especially species usually destined to heat treatment process, in order to determine all the factors that could help the wood industry on the one side to better conduct their process for achieving the best end-product quality, and, forest managers, on the other side, to select the raw material to provide industry with.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Région Lorraine and Lab of Excellence ARBRE for PhD grant of the first author. LERMAB and LERFoB are supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE). Authors thank warmly Charline Freyburger and Pierre Gelhaye for their technical support for X-ray CT and X-ray micro-densitometry analysis, respectively.

References

- Adamopoulos, S., Voulgaridis, E., Passialis, C. (2005)** Variation of certain chemical properties within the stemwood of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.). *Holz als Roh- und Werkstoff*. 63:327–333. DOI 10.1007/s00107-005-0018-3.
- Avat F (1993)** Contribution à l'étude des traitements Thermiques du bois jusqu'à 300°C: Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques—Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris et de l'Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 240 p
- Bao, F.C., Jiang, Z.H., Jiang, X.M., Lu, X.X., Luo, X.Q., Zhang, S.Y. (2001)** Differences in wood properties between juvenile wood and mature wood in 10 species grown in Chin. *Wood Science and technology*. 53:363 – 375.
- Benson, H.P. (1930)** The application of silviculture in controlling specific gravity of wood. United States Department of Agriculture Washington, D.C, January 1930. Technical bulletin No. 168.
- Bertaud, F., Holmbom, B.R. (2004)** Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. *Wood Science and Technology* 38:245-256. DOI: 10.1007/s00226-004-0241-9.
- Bourgois, J. , Bartholin, M. C., Guyonnet, R. (1989)** Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Science and Technology*. 23:303-310.

Bourgois, J., Guyonnet, R. (1988) Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Science and Technology*. 22:143-155.

British Columbia (1999) Guidelines for Developing Stand Density Management Regimes. 1999. <https://www.for.gov.bc.ca/hfp/publications/00083/sdm.pdf>.

Bruchwald, A., Dmyterko, E., Niemczyk, M., Łukaszewicz J. (2015) Height and diameter growth rates of silver fir (*Abies alba* Mill.) growing in Beskid Niski mountains. *SYLWAN*, OCTOBER 2015. 159, 10:804–812.

Cameron, A.D., Lee, S.L., Livingston, A.K., Petty J.A. (2005) Influence of selective breeding on the development of juvenile wood in Sitka spruce. *Canadian Journal of Forest Research* 35:2951-2960.

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

Carter, R.E., Miller, I.M., Klinka, K. (1986) Relationships between growth form and stand density in immature Douglas-fir. *The Forestry Chronicle*. Vol. 62, 5 :440-445. 10.5558/tfc62440-5.

Chaouch, M., Pétrissans, M., Pétrissans, A., Gérardin, P. (2010) Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*. 95:2255-2259.

Ellis, S. (1998) Mechanical properties of second-growth western hemlock. *Basic wood properties of second-growth western hemlock*. [Forintek Canada Corporation]. Vancouver. 44-49.

Esteves, B.M., Pereira, H.M. (2009) Heat treatment of wood. *BioResources*. 4, 1:370-404.

Funaoka, M., Kako, T., and Abe, Tsu, Japan, I. (1990) Condensation of lignin during heating of wood. *Wood Science and Technology*. 24:277-288.

González-Rodrigo, B., Esteban, L.G., Paloma de Palacios, García-Fernández, F., Guindeo A. (2013) Variation throughout the tree stem in the physical-mechanical properties of the wood of *Abies alba* Mill. from the Spanish Pyrenees. *Madera y Bosques*. 19, 2:87-107.

Hamada, J., Pétrissans, A., Mothe, F., Ruelle, J., Pétrissans, M., Gérardin P. (2016) Variations in the natural density of European oak wood affect thermal degradation during thermal modification. *Annals of Forest Science*. DOI 10.1007/s13595-015-0499-0.

Joseleau J. P. (2000) Acquisition de connaissances fondamentales sur les mécanismes de transformation des parois cellulaires du bois lors du traitements thermique de réтификаtion. Rapport à la région Rhône-Alpes, programme émergence.

Jozsa, L.A., Middleton, G.R. (1994) A discussion of wood quality attributes and their practical implications. December 1994. <https://www.for.gov.bc.ca/hfp/publications/00032/SP-34> . ISSN No. 0824-2119.

Jozsa, L.A., Munro, B.D., Gordon, J.R. (1998) Basic wood properties of second growth western hemlock. <https://www.for.gov.bc.ca/hfd/pubs/docs/sil/Sil460.pdf>. ISBN 0-7726-3513-7.

Kamdem D, Pizzi A, Jermannaud A. (2002) Durability of heat-treated wood, *Holz Roh-Werkst*, 60:1-6.

Karlsson, L., Mörling, T., Bergsten, U. (2013) Influence of silvicultural regimes on the volume and proportion of juvenile and mature wood in boreal Scots pine. *Silva Fennica*. 47:4. www.silvafennica.fi. article id 938.

Keey, R. B., Nijdam, J.J. (2002) Moisture movement on drying softwood boards and kiln design. *Drying Technology*. 20, 10:1955-1974. DOI: 10.1081/DRT-120015578.

Kimberley, M.O., Cown, D.J., McKinley, R.B., Moore, J.R., Leslie, J. (2015) Modelling variation in wood density within and among trees in stands of New Zealand-grown radiata pine New Zealand. *Journal of Forestry Science*. 45, 22. DOI 10.1186/s40490-015-0053-8.

Kretschmann, D.E. (1998) Properties and Use of Wood, Composites, and Fiber Products. Forest Products Laboratory. VI, 7. Issued 09/98.

Macdonald E., Gardine, B., Mason, W. (2016) The effects of transformation of even-aged stands to continuous cover forestry on conifer log quality and wood properties in the UK. 2016. Downloaded from <http://forestry.oxfordjournals.org/> by guest on February 11, 2016.

Mouras, S., Girard, Ph., Rousset, P. (2002) Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Science*. 59, 317-326.

Murphy, G., Cown, D. (2015) Stand, stem and log segregation based on wood properties. *a review*. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 30, 8:757-770.

New Option Wood . Procédé de réification®.
<http://www.laplateformedubois.fr/ressources/technique%20traitement%20thermique.doc>

Nguila Inari G, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P. (2009) Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity, *Polymer Degradation and Stability*, 94:365-368.

Poletto, M., Zattera, A. J., Santana, R. M.C. (2012) Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*. 126, 7-12.

Ragland, K.W., Aerts, D.J., Baker, A.J. (1991) Properties of Wood for Combustion Analysis. *Bioresource Technology*.. 37, 161-168.

Repellin, V., Guyonnet, R. (2003) Evaluation of heat treated beech by non destructive testing: Author manuscript, published in "First European Conference on Wood Modification 2003 3 au 4 avril, Gand, Belgium (2003)".

Rowell, R.M., Pettersens, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A. (2005) Cell wall chemistry, In: Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton London New York Singapore : Taylor& Francis. 35–72.

Shchupakivskyy, R., Clauder, L., Linke, N., Pfriem, A. (2014) Application of high-frequency densitometry to detect changes in early- and latewood density of oak (*Quercus robur* L.) due to thermal modification. *Eur J Wood Prod.* 72, 5–10.

Simón, C., García, L., Paloma de Palacios, E., García Fernández, F., Martín-Sampedro, R., Eugenio, ME. (2015) Thermodynamic analysis of water vapour sorption behaviour of juvenile and mature wood of *Abies alba* Mill.

Stringer, J.W., Olson, J. R. (1987) Radial and vertical variation in stem properties of juvenile black locust (*Robinia pseudoacacia*). *Wood and Fibre Science.* 19, 1:59-67.

Šušteršič Ž, Mohareb A, Chaouch M, Pétrissans M, Petrič M, Gérardin P. (2010) Prediction of decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition, *Polymer Degradation and Stability*, 95:94–97.

TAPPI standard (2007) T 204. Cm-97, Solvent extractives of wood and pulp: Chemical Properties.

Yalcin M, Sahin H. I. (2015) Changes in the chemical structure and decay resistance of heat-treated narrow-leaved Ash wood, *Maderas-Cienc Tecnol*, 17(4). DOI:10.4067/S0718-221X2015005000040

III.3.2 Conclusion

Les résultats mettent clairement en évidence des différences de cinétique de dégradation thermique du bois en fonction des zones de prélèvement. **Le bois juvénile présente une plus forte susceptibilité à la dégradation thermique que les autres compartiments du bois.** Ce fort taux de thermo-dégradation du bois juvénile pouvant s'expliquer par sa faible teneur en cellulose comparativement aux autres parties du bois. Peu de différences existent au niveau de la stabilité thermique du duramen et de l'aubier dans le cas du sapin. En effet, ces deux types de bois présentent des niveaux de thermo-dégradation assez proches, à la différence des résultats observés avec le chêne. Cette différence de comportement est attribuable à la plus faible teneur en extractibles présents dans le sapin et à la nature de ces derniers. Contrairement au chêne, dont le duramen contenait des quantités importantes de tanins comparativement à l'aubier à l'origine de la plus forte dégradation thermique observée du premier, les différences de teneurs en extractibles entre aubier et duramen, dans le cas du sapin, sont nettement moins importantes n'entraînant pas une différence de réactivité significative, mais simplement une légère diminution de la susceptibilité thermique, du bois juvénile vers le duramen externe.

Le bois échantillonné dans des zones du rayon présentant des cernes d'accroissement annuel larges suite à des interventions d'éclaircies, présente un comportement thermique assez nettement différent des autres échantillons se traduisant par des niveaux de dégradation thermique plus élevés, comparables à ceux observés pour le bois juvénile.

Afin de mieux comprendre cette différence, la variabilité de la réactivité thermique intracerne du bois a été étudiée en séparant manuellement le bois de printemps du bois d'été et en étudiant le comportement thermique de chacun de ces types de bois. Les résultats obtenus indiquent, à nouveau, une différence de réactivité nette entre le bois de printemps et le bois d'été : **le bois de printemps se dégradant plus rapidement que le bois d'été.** Cette différence de comportement trouve son explication dans la structure anatomique du bois et dans sa composition chimique. Le bois d'été formé chez les résineux est caractérisé par des trachéides présentant des parois cellulaires plus épaisses et des vaisseaux de plus faibles diamètres comparativement au bois de printemps qui présente des vaisseaux de plus large diamètre et des parois moins épaisses. La différence d'épaisseur de la paroi est attribuée à l'épaississement de la sous couche S2 de la paroi secondaire décrite comme contenant une teneur en cellulose plus épaisse. La cellulose étant moins sensible à la dégradation thermique que la lignine et les hémicelluloses, il apparaît logique que le bois d'été présentant des parois cellulaires plus épaisses soit moins sensible à la thermo-dégradation, expliquant la plus forte susceptibilité thermique des zones de bois contenant des proportions importantes de bois de printemps.

Afin de compléter la compréhension de ces phénomènes, nous avons envisagé des analyses complémentaires sur ces échantillons en réalisant une pyrolyse flash couplée à une analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui permet d'identifier les produits de pyrolyse (PyGCMS). Les résultats de ces analyses (**Annexe 3**) ont montré

l'existence de variations de composition chimique entre le bois juvénile et le bois mature ainsi qu'entre le bois provenant de zone de croissance rapide et le bois voisin (duramen et aubier). **Ainsi, le bois de zone de croissance rapide présente des caractéristiques assez proches du bois juvénile.** Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Bertaud dans une étude portant sur l'épicéa (Bertaud 2004).

Au vu de ces résultats, la stabilité thermique du bois provenant des arbres étudiés semble bien être influencée par la position dans le tronc. La position du bois dans ces types d'arbres peut donc être considérée comme un potentiel facteur de variation de cinétique de dégradation thermique transposable à l'échelle de planches voire d'un lot de planches au cours d'un traitement dans un four industriel, constituant ainsi un facteur de variation des propriétés finales du bois traité thermiquement, en plus des difficultés d'homogénéisation du traitement inhérentes à chaque technologie de traitement thermique.

À ce stade, il a semblé intéressant de terminer notre étude par une analyse à l'échelle macroscopique de planches du sapin, en vue de valider, au niveau de planches, les observations à peine faites au niveau de cernes en fonction de la position radiale de l'échantillon et les corrélés à un effet sylviculture.

III.4 Effet de la gestion forestière d'un peuplement de sapin pectiné sur la modification thermique du bois

III.4.1 Introduction

Dans cette dernière partie du chapitre III sont développés les différents traitements thermiques réalisés sur les planches de sapin ainsi que les résultats obtenus en vue d'apprécier, au niveau macroscopique, les résultats obtenus au niveau des cernes de croissance et qui ont été présentés dans les précédents chapitres. En effet, à ce stade de nos travaux, il nous semblait intéressant de valider les résultats obtenus à l'échelle des cernes au niveau macroscopique de la planche afin de pouvoir mettre en évidence l'effet du mode de sylviculture sur le procédé de traitement thermique. Pour cela, nous avons sélectionné différentes planches présentant soit des cernes d'accroissement larges, soit des cernes étroits, en fonction des modalités de sylviculture, puis étudié le comportement thermique de ces planches traitées dans des conditions de cuisson identiques. En plus des aspects de caractérisation du bois au travers de mesures de pertes de masse, nous avons également envisagé de caractériser le bois avant et après traitement thermique par tomographie aux rayons X, pour essayer de corrélérer et modéliser les mesures de pertes de masse avec les proportions de bois de printemps et bois d'été détectables grâce au scanner, connaissant le comportement thermique de chacun de ces tissus.

Les résultats de cette partie sont présentés dans les pages suivantes sous la forme d'un article intitulé "**Effect of forest management on *Abies alba* wood's thermal modification**" soumis pour publication à *Annals of Forest Science*.

Effect of forest management on *Abies alba* wood thermal modification

Joël Hamada¹, Anélie Pétrissans¹, Frédéric Mothe², Julien Ruelle², Francis Colin², Mathieu Pétrissans¹, Philippe Gérardin^{1*}

¹ Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, EA 4370-USC INRA, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

² Laboratoire d'Etude des Ressources Forêt Bois, UMR INRA-AgroParisTech 1092, INRA Centre de Nancy Lorraine, Route d'Amance, 54280 Champenoux, France

*Corresponding author: Philippe GÉRARDIN
Phone (33) 3 83 68 48 40
e-mail: philippe.gerardin@univ-lorraine.fr

Abstract

Key message Samples boards of *Abies alba* Mill. from fast grown tree (FG) and slowly grown tree (SG) were heat-treated by conduction under vacuum. Samples from fast grown tree present higher sensitivity towards thermal modification than samples from slowly grown tree.

These data suggest a direct relationship between *Abies alba* wood density resulting from forest management and thermal susceptibility of wood.

Context Despite an ever expanding knowledge of the effects of thermal modification on the final properties of the material, the comprehension of the relationship between intraspecific wood properties variability and heat-treated wood quality at industrial scale is still poor.

Aim The aim was to analyze and understand the effect of the forest management on the thermal reactivity of *Abies alba* wood during heat treatment.

Methods Different boards resulting from FG or SG trees were cured under similar conditions and weight losses measured. X-ray computed tomography was used to evaluate the effect of anhydrous density of boards on their thermal degradation. Measurement was made before and after treatment.

Results Heat treatment by conduction as well as X-ray computed tomography allowed to reveal differences between boards attributable to forest management. The presence of large portions of fast grown wood increased the thermal degradation of board.

Keywords Density, Fast growth, Forest management, Mass Loss, Silver fir, Thermal degradation, Variability, X-ray CT

1. Introduction

Heat-modified wood quality is still a common issue to industry for standardizing the properties of the end products. Homogeneity of wood properties is what mostly determines the application of the material. Despite an important knowledge of wood natural properties variability, the effect of initial intraspecific wood natural variability on heat-treated wood quality remains poorly understood. Up to now, literature reports mainly studies related to wood species effect on heat treatment rather than intraspecific properties relationship with process or end product features.

Heat modification is a process that consists of heating wood at temperatures ranging from 180°C to 230°C under an oxygen-free atmosphere in order to create the conditions that lead to a controlled chemical transformation of the raw material properties (Esteves and Pereira 2009; Repellin and Guyonnet 2003; Mouras *et al.* 2002; Bourgois *et al.* 1989; Bourgois and Guyonnet 1988). In these processes the control of heat transfer between the wood pile and the internal atmosphere of the kiln is crucial, and depends on the technology being used. In any case, the internal atmosphere of the kiln requires a good homogeneity. However, both the heating system and the wood material characteristics need to be functional and adequate to reach the desired quality of the end product. A number of studies have shown that the wood thermal modification is influenced by the species, through its specific wood properties (Chaouch *et al.* 2010; Candelier *et al.* 2011; Poletto *et al.* 2012). On the other hand, numerous studies reported the effect of wood properties variability on thermal degradation kinetic during heat modification either for temperatures below that used classically for heat treatment (Hillis 1984; Keey and Nijdam 2002; Gorisek *et al.* 2006; Straze *et al.* 2010; Straze *et al.*

2011; Berberovic et Milota 2011) or for higher temperatures than these used during heat treatment processes (Ragland *et al.* 1991; Di Blasi 1998).

Wood natural variability has been intensively studied (Zobel and van Buijtenen 1989; Bao *et al.* 2001; Kimberley *et al.* 2015; Murphy and Cown 2015). Radial variations of silver fir wood properties, for example, have been studied by several authors (Stringer and Olson 1987; González-Rodrigo *et al.* 2013; Bertaud and Holmbom 2004). Among the factors influencing more generally wood properties and quality, silviculture practices are often pointed out as they directly influence radial growth leading to an inter-tree variability (Bruchwald *et al.* 2015; British Columbia 1999; Carter *et al.* 1986; Ellis, 1998; Jozsa *et al.* 1998; Jozsa and Middleton 1994; Adamopoulos *et al.* 2005; Macdonald *et al.* 2016; Benson 1930; Karlsson *et al.* 2013).

Since wood intraspecific initial properties and quality may vary from one tree to another, the present study was undertaken to evaluate the impact of wood intrinsic properties variations on thermal degradation kinetic and to investigate the relationship between heat modification kinetic and forest management.

2. Materials and Methods

2.1 Wood material

Experiments were performed on *Abies alba* Mill. boards sampled from 4 trees harvested from a forest managed by the French Forestry Administration (ONF) in the Jura Mountains at 900 m of elevation. As described by the ONF, four silviculture schedules were implemented in this forest in winter 1990/1991, starting from 3 m height naturally regenerated saplings, where silver fir was mixed with other species, mainly spruce (*Picea abies* Mill.) and European beech (*Fagus sylvatica*). Two plots were selected for the present study, which consist of a control plot without thinning referred to as the slow growth modality (SG) and a dynamic plot with regular thinning referred to as fast growth (FG). For each plot, 2 trees were selected (trees A and B for FG modality, trees C and D for SG modality). The age of trees A, B, C and D estimated from stump discs was 80, 50, 51 and 55 years, respectively. Since the initial growth of silver fir can be very slow the number of annual rings counted at breast height was significantly lower: 49, 35, 29 and 44 rings, respectively.

2.1.1 Intraspecific radial variability of wood according to forest management

One 30 mm thick disc was sampled from each tree of both FG and SG modalities at breast height (1.3 m) (total of 3 discs) for the determination of the radial variation of ring width and wood density. The growth variation was characterized by X-ray micro-densitometry using a micro-focus X-ray source (Hamamatsu L9181-02 130 kV) and a digital X-ray detector (Varian PaxScan 4030R). The radial profiles of growth rings and wood density were computed using the Cerd software suite (Mothe *et al.* 1998a, b). The graph on figure 1 compares the 2 FG trees with the 2 SG ones and shows how wood density and growth ring width had an opposite trend. Indeed, an increase of ring width resulted in a decrease of wood

density (FG). The graph indicates that all four trees had an equivalent trend for the first years corresponding to the juvenile wood. On FG trees, ring width climbed dramatically around age 30 (A) and 15 (B) to reach a peak of more than 3.5 mm (tree A) and 5 mm (tree B), and tree A climbed again after age 40.

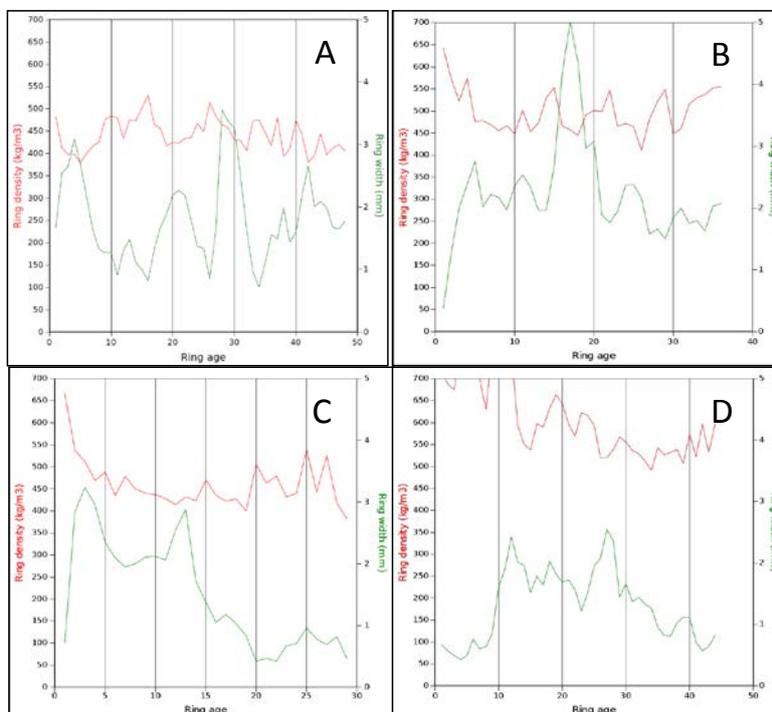


Figure 1. Radial variation of wood density (red) and growth ring width (green) from FG plot (A, B) and SG plot (C, D) viewed by X-ray micro-densitometer; ring age is expressed in year since the pith.

Figure 2 shows earlywood (EW) and latewood (LW) density variation along the radial direction from pith to bark for the four trees grown in two different conditions, FG (A, B) and SG (C, D).

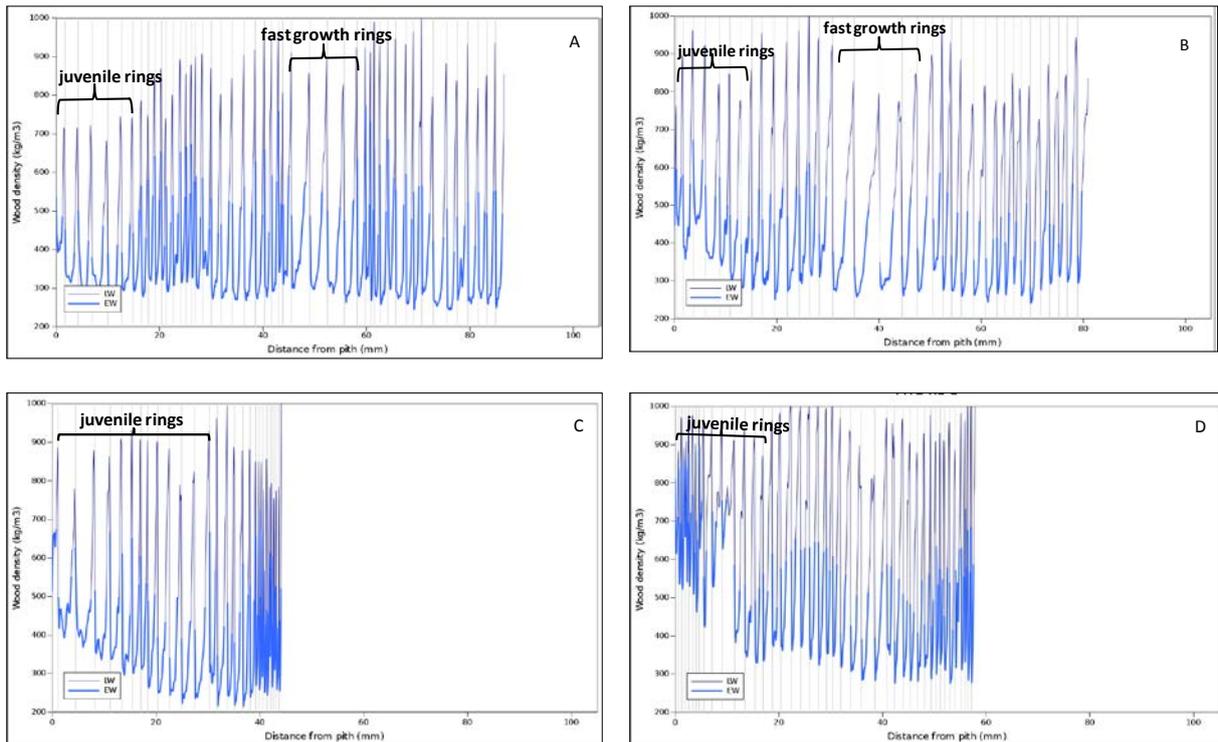


Figure 2. Radial density profile of EW (blue) and LW (purple) for the four *Abies alba* trees from plot FG (A, B) and plot SG (C, D) stands

The only noticeable difference was observed in juvenile wood rings for all trees and in FG mature wood rings (trees A and B). In the first growth rings corresponding to juvenile heartwood, the LW density is generally lower at the beginning and becomes higher for all the four trees as the distance from the pith increases. These values then decreased from 950 or 1000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ to 800 or 700 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ in rings of the mature wood of the plot FG (A, B) since larger growth rings are associated with higher proportions of earlywood (Cameron *et al.* 2015) formed during favourable growth conditions in conifers. Considering the higher sensitivity of earlywood to heat treatment (Hamada *et al.* 2015), it may be speculated that boards from FG modality and those from SG modality behave differently during thermal modification processes.

2.1.2 Boards samples from FG and SG trees

One log of 550 mm long was sampled from each tree at breast height (total of 4 logs). Each log was sawn into boards as represented on figure 3 to obtain boards, which were then oven-dried to 12 % equilibrium moisture content. After drying the boards were planed and sized to produce smaller boards exempt of defects such as knots required for heat treatment experiments. In some case, two boards were obtained from the same mother board. In that case, the notation of the boards was repeated.

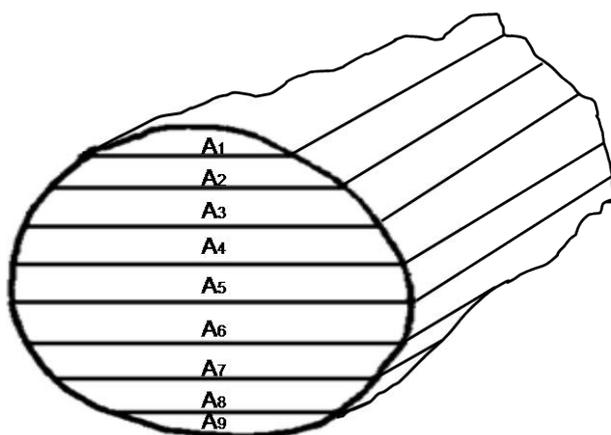


Figure 3. Saw cutting sketch of logs showing the codification of boards as it was implemented and applied to all 4 logs (A, B, C, D); *Letter* = tree / log, *number* = board position in the log

2.2. X-ray computed tomography

The density of the boards was determined before and after the thermal treatment by using a X-ray CT (General Electric Bright Speed Excel 4 apparatus). 3D images were used to plot a density map for each board before and after treatment using a calibration method described by Freyburger *et al.* (2009). Each board was virtually sliced into 1,000 cubic volumes ($20L \times 10R \times 5T$) corresponding to a 1,000-point cartography image. Every cubic volume is an image of 512×512 pixels. In the maximal magnification, the field diameter is approximately of 10 cm giving a pixel size around $200 \mu\text{m}$. In our experiments, pixel size was fixed at $300 \mu\text{m}$. ML and density variations were calculated using a dedicated plug-in for the image processing software Image J (Schneider *et al.* 2012) and a script for the statistical software R (R Core Team 2014).

2.3 Heat treatment

Heat treatment was performed first on six boards from $340 \times 108 \times 20 \text{ mm}^3$ to $148 \times 85 \times 20 \text{ mm}^3$ (L x R x T) which were carefully selected among boards from trees of both FG and SG plots in order to obtain boards containing mainly small or large annual rings (Figure 4).

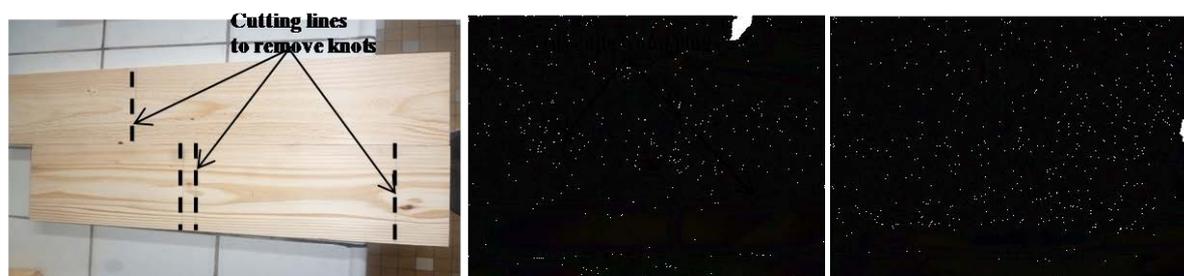


Figure 4. Boards on the left show cutting lines for removing the knots; boards on the middle come from the SG plot; they do not show any particular growth rings shape apart from juvenile wood rings; boards on the right come from the FG plot showing wide growth rings formed during post-thinning years.

Heat treatment was performed using a laboratory kiln. Boards were put between two electrically heated metallic plates equipped with a mass loss (ML) recording system (SEIR, Charmes, France). Each board was first dried at 103 °C for 48 h and then placed between two metallic plates. After closure the kiln was put under vacuum (200 mbar), then the heating temperature of the plates was set at a rate of 0.25 °C.mn⁻¹ to reach 103 °C to obtain dry stabilized mass. After this step, the temperature of the plates was increased to 170 °C at a rate of 0.30 °C.mn⁻¹ and maintained for 1 h. The temperature was then increased to 220 °C or 230 °C at a rate of 0.50 °C.mn⁻¹ and maintained for 2 h. After this period, the heating system was stopped and the cooling phase started. The all experiment lasted 14 h and ended when the kiln temperature was around 40 °C. The boards were withdrawn and mean ML value due to thermal degradation of wood was determined as follow:

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

where m_1 is the weight of the sample after treatment taken at 103 °C and m_0 is the oven-dry weight of the sample before treatment.

The second part of experiments was performed on 13 additional boards of both FG and SG plots regardless of the number and nature of the knots they contained. It was carried out on the same device, with the final curing temperature changed to 230 °C.

2.4. Statistical analysis

The mass loss due to the thermal treatment is expressed as mean \pm SDM (standard deviation of mean). Group differences were analyzed by two-tailed two-sample t test (comparison of two samples). Data were considered statistically significant at $p < 0.05$. Analyses were performed using XLSTAT statistical software (version 18.03.01.31333, Addinsoft).

3. Results

3.1 Effect of wood density and ring width on heat treatment

3.1.1 Thermal degradation

Table 1 and **2** provide the mass losses (ML) obtained after treatment at 220 °C and 230 °C for boards presenting different ring width and densities. The anhydrous density was determined by a weighing method whereas the mean ring width was determined by X-ray microdensitometry. The two groups of samples were significantly different ($p < 0.001$).

Table 1. Thermal degradation after 2h at 220°C of FG and SG wood free of knots

Stand	Sample	Anhydrous density (kg.m ⁻³)	ML (%) ^b	Mean ring width (mm)	Board size (LxRxTmm ³)
Fast Growth	A5 ^a	479.3	5.8	3.4	340x104x20
	A5 ^a	486.4	5.4	3.4	178x45x20
	B3 ^a	474.2	6.2	4.7	189x111x21
	B3 ^a	484.3	7.1	4.7	189x111x20
	Mean	481.0±5.4	6.1±0.7	4.8±0.71	
Slow Growth	C4 ^a	538.1	4.7	0.4	148x85x20
	C4 ^a	535.5	4.9	0.4	188x59x20
	Mean	536.8±1.8	4.8±0.1	0.6±0.34	

^a the repetition indicates that, after the removal of knots from some mother boards firstly originated as on figure 3, then two samples were obtained from the same mother board;

^b values are represented as mean ± SDM. p < 0.001

Table 2. Thermal degradation after 2h at 230°C of FG and SG wood

Stand	Sample	Anhydrous density (kg.m ⁻³)	ML (%) ^b	Ring width (mm)	Board size (LxRxT mm ³)
Fast Growth	A2	423.4	12.3	3.4	415x113x19
	A6	472.8	12.5	3.4	398x113x18
	A3 ^a	510.4	13.4	4.7	484x107x22
	A3 ^a	439.6	12.2	4.7	200x114x22
	B4	438.5	13.7	4.7	338x114x23
	Mean	457.94±33.7	12.82±0.68	4.8±0.71	
Slow Growth	C1	528.6	11.2	0.4	469x30x14
	C4	532.0	10.7	0.4	477x38x15
	C1	474.9	11.6	1.2	338x28x14
	C2	457.6	11.7	1.2	333x79x16
	D2 ^a	543.0	11.2	0.5	198x58x22
	D2 ^a	556.8	11.8	0.5	147x58x22
	D5 ^a	521.7	10.5	0.5	190x37x16
	D5 ^a	524.0	10.7	0.5	164x37x16
	Mean	517.3±33.8	11.18±0.5	0.6±0.34	

^a the repetition indicates that more than one sample was obtained in the same position on the cross-section;

^b Values are represented as mean ± SDM. p < 0.001

3.1.2 Radial variations of ML viewed by X-ray computed tomography

This section outlines the thinning-related effect since it is originated by the objectives that are mainly set out in implementing thinning when managing a given forest. Indeed, as thinning aims at increasing the growth in diameter for stems of desired specimens, we paid particular attention to the effect of wood formed during post-thinning on heat treatment. Data displayed on figure 5 are related to ML variations in samples boards originated from FG and SG trees and viewed by X-ray computed tomography. The plots suggest that thermal modification kinetic along the radial direction was enhanced by growth rate variations or juvenile wood effect.

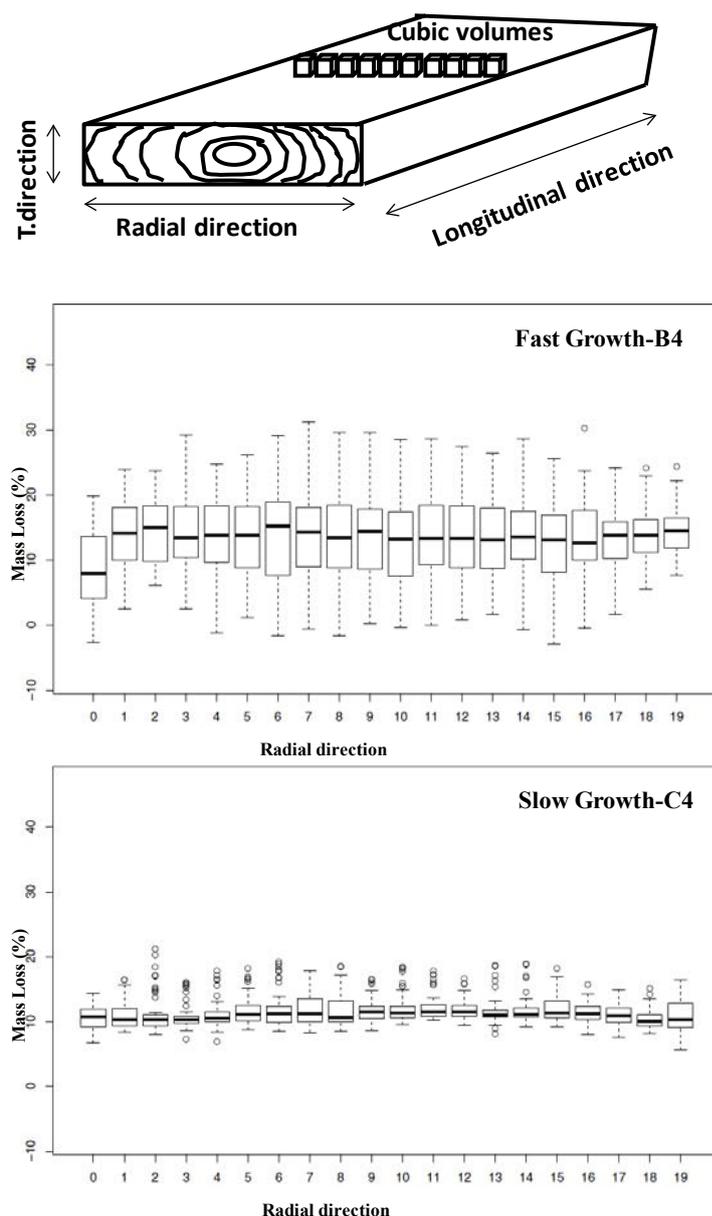


Figure 5. Variations in the thermal degradation rate of boards selected from FG tree (board B4) and SG tree (board C4) viewed by X-ray computed tomography along the radial direction; data were obtained as described on the sketch above where numbers on the

horizontal axis indicate the cubic volume images that were virtually taken along the radial direction to describe the average ML profile

4 Discussions

The micro-densitometry study indicates that decrease in wood density was induced by increase in ring width, and this was enhanced with thinning on FG trees. In line with studies conducted on other conifers (Tommy Mörling 2002; Debell and Tappeiner II 1993), the decrease in wood density was likely due to the decrease in both earlywood and latewood density as well as latewood percentage. Indeed, in contrary to ring-porous hardwoods, fast growth induces the formation of larger portions of earlywood in conifers resulting in lower density. Both SG and FG showed similar growth trend during the first growth years, which have been attributed to juvenile growth. At this stage, wood formation is still under the control of the apical meristem and the living crown. Also the initial wide spacing resulting in open-grown crown for the young seedling, commonly, leads to long lasting juvenile wood formation with larger rings and low-density wood (Kennedy 1995; Jiang *et al.* 2007; Zobel 1992; Barbour *et al.*, 2003; Bendsten, 1978).

Tables 1 and 2 presented the effect of ring width on thermal modification. Independently of the size of the board, the results clearly indicated that board containing larger annual rings resulting from the formation of higher quantities of earlywood after thinning showed an evident tendency to degrade more rapidly during heat treatment compared to samples presenting rings with lower width resulting from slow grown trees ($p < 0.001$). This higher thermal sensitivity of wood resulting from fast grown trees may be due to the intrinsic characteristics of rings formed after thinning. Indeed, what differentiates the two kinds of wood is the presence of large rings induced by the thinning. According to the literature (Kretschmann 1998), favourable growth conditions leads to the formation of larger amounts of earlywood associated to thinner cell wall, lower cellulose content, higher lignin content and more compression wood. This lower cellulose content due to the decrease of the thickness of the S2 layer in the secondary wall may explain the higher thermal reactivity of the wood resulting from fast growth conditions. This wood contains a higher percentage of earlywood and consequently higher lignin and hemicelluloses contents. These higher contents are known to increase wood susceptibility to the thermal degradation (Avat 1993; Repellin 2005; Joseleau 2000; Funaoka *et al.* 1990). It can be therefore speculated that fast grown trees providing large rings produce wood with higher thermal sensitivity compared to wood of slowly grown trees. Low wood density associated with fast grown trees with large proportions of earlywood can be therefore an indicator of a higher susceptibility of wood to thermal degradation.

In a similar manner, juvenile wood has been found to be also more susceptible to thermal degradation. Juvenile wood is generally described as containing shorter cell length, higher micro-fibril angle and lower density wood due to higher proportions of earlywood relative to mature wood (Cameron *et al.*, 2005). Similarly, other authors (Jaakkola *et al.* 2005a, 2006, 2007) reported for Norway spruce that thinning and fertilization resulted in a decrease in the proportion of latewood (0-33%), wood density (2-7%), lumen diameter (0-9 %), cell wall thickness (1-7 %) and tracheid length (0-9 %), and decline of wood density with increasing growth rate has mainly been due to increased production of earlywood relative to the

proportion of latewood (Zhang *et al.* 1996; Pape 1999; Peltola *et al.* 2007). Accordingly, for Silver fir, similar characteristics may exist between juvenile wood and wood formed after intensive thinning including higher sensitivity towards heat modification.

Data from X-ray computed tomography showed a high heterogeneity of ML distribution within FG boards and SG ones. Overall, the comparison of the radial distributions of average ML of sample boards from slowly grown trees with those of sample boards from fast grown trees showed that the highest values occur for FG sample (B4). Overall, a quite similar effect of rings width resulting from thinning on wood thermal stability was obtained by X-Ray CT scanner and with gravimetric analysis.

5. Conclusion

This study aimed at evaluating the effect of the forest management on the wood response during a thermal modification process. Two kinds of samples were investigated, corresponding to a control plot without thinning and to a dynamic plot with thinning leading to slowly grown and fast grown trees, respectively. The results suggested that wood samples from fast grown trees with a high radial growth and large annual rings were more reactive to a thermal treatment than samples from slowly grown trees. The presence of large portions of fast grown wood increased the thermal degradation of timber. Since thinning affected *Abies alba* the density of the wood by increasing its early wood content, it consequently increased wood thermal reactivity. Therefore, a relevant relationship between the forest management and the thermal stability of *Abies alba* wood has been highlighted. Further studies dedicated to the product quality are required, in terms of durability, dimensional stability, mechanical properties and colour, in order to confirm a positive or negative relationship between forest management and heat treated wood quality.

Nevertheless, the present finding provides already useful tool that could help decision makers to select wood raw material for industrial heat treatment processes, and the foresters to provide industry with timber that better matches the intended end uses.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the General Council of Lorraine and Lab of Excellence ARBRE for PhD grant of the first author. LERMAB and LERFoB are supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’Avenir” program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE). Authors thank warmly Charline Freyburger for her technical support for X-ray CT analysis. We also warmly thank the ONF service of R&D in Dole for the provision of the Silver fir trees and the information on the silviculture applied.

References

- Adamopoulos S, Voulgaridis E, Passialis C (2005)** Variation of certain chemical properties within the stemwood of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.). *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2005. Vol. 63, pp. 327–333. DOI 10.1007/s00107-005-0018-3.
- Avat F (1993)** Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C: transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. *Thèse de l'Ecole nationale Supérieure des Mines de Paris et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*. 1993.
- Bao FC, Jiang ZH, Jiang XM, Lu XX, Luo XQ, Zhang SY (2001)** Differences in wood properties between juvenile wood and mature wood in 10 species grown in Chin. s.l. : *Wood Science and technology*, 2001. Vol. 53, pp. 363 – 375.
- Barbour RJ, Marshall DD, and Lowell EC (2003)** *Compatible Forest Management: Managing for Wood Quality*. vol. 8, pp. 299-336, Kluwer Academic Publishers.
- Bendtsen BA (1978)** Properties of Wood From Improved And Intensively Managed Trees. *Forest Products Journal*, vol.28 (10), 61-72.
- Benson HP (1930)** The application of silviculture in controlling specific gravity of wood. United States Department of Agriculture Washington, D.C, January 1930. Technical bulletin No. 168.
- Bertaud F, Holmbom BR (2004)** Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. *Wood Science Technology*, January 2004. Vol. 38, pp. 245-256. DOI: 10.1007/s00226-004-0241-9.
- Berberovic A, Milota MR (2011)** Impact of Wood Variability on the Drying Rate at Different Moisture Content Levels. *Forest Products Journal*, 2011. Vol. 61, 6, p. 435–442.
- Bourgois J, Bartholin MC, Guyonnet R (1989)** Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Science and Technology*. 1989. Vol. 23, p. 303-310.
- Bourgois J, Guyonnet R (1988)** Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Science and Technology*, 1988. Vol. 22, p. 143-155.
- British Columbia (1999)** Guidelines for Developing Stand Density Management Regimes. 1999. <https://www.for.gov.bc.ca/hfp/publications/00083/sdm.pdf>.
- Bruchwald A, Dmyterko E, Niemczyk M, Łukaszewicz J (2015)** Height and diameter growth rates of silver fir (*Abies alba* Mill.) growing in Beskid Niski mountains. *SYLWAN*, OCTOBER 2015. Vol. 159, 10, p. 804–812.
- Cameron AD, Lee SL, Livingston AK, Petty JA (2005)** Influence of selective breeding on the development of juvenile wood in Sitka spruce. *Canadian Journal of Forest Research* 35: 2951-2960.

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

Carter RE, Miller IM, Klinka K (1986) Relationships between growth form and stand density in immature Douglas-fir. *The Forestry Chronicle*, 1986. Vol. 62, 5, pp. 440-445. 10.5558/tfc62440-5.

Chaouch M, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P (2010) Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. Vol. 95, pp. 2255-2259.

Debell JD, Tappeiner II JC and Kraemer RL (1993) Wood density of western hemlock: effect of ring width. *Can. J. For. Res.* 24: 638-641.

Di Blasi C (1998) Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 47, 43-64.

Ellis S (1998) Mechanical properties of second-growth western hemlock. *Basic wood properties of second-growth western hemlock*. [Forintek Canada Corporation]. Vancouver, : s.n., 1998. pp. 44-49.

Esteves BM, Pereira HM (2009) Heat treatment of wood. *BioResources*. 2009. Vol. 4, 1, pp. 370-404.

Freyburger C, Longuetaud F, Mothe F, Constant T, Leban JM (2009) Measuring wood density by means of X-ray computer tomography. *Annals of Forest Science*. 66, 804.

Funaoka M, Kako T, and Abe, Tsu, Japan, I (1990) Condensation of lignin during heating of wood. *Wood Science and Technology*. 1990. Vol. 24, pp. 277-288.

González-Rodrigo B, Esteban LG, Paloma de Palacios, García-Fernández F, Guindeo A (2013) Variation throughout the tree stem in the physical-mechanical properties of the wood of *Abies alba* Mill. from the Spanish Pyrenees. *Madera y Bosques*, 2013. Vol. 19, 2, pp. 87-107.

Gorišek Ž, Straže A, Gornik Bučar D, Bučar B (2006) Influence of some anatomical and physical properties of wood on warp during kiln drying of spruce (*Picea abies* Karst.) and silver fir (*Abies alba* Mill.). *COST Action E44 and COST Action E40 – WG 2*. 2006.

Hamada J, Pétrissans A, Mothe F, Ruelle J, Pétrissans M, Gérardin P (2015) Variations in the natural density of European oak wood affect thermal degradation during thermal modification. *Annals of Forest Science*. DOI 10.1007/s13595-015-0499-0

Hillis WE (1984) High temperature and chemical effects on wood stability Part 1: General considerations. *Wood Science and Technology*, 1984. 18, p. 281 - 293.

Jaakkola T, Mäkinen H, Sarén MP, Saranpää P (2005b) Does thinning intensity affect the tracheid dimensions of Norway spruce? *Can. J. For. Res.* 35, 2685–2697.

Jaakkola T, Mäkinen H, Saranpää P (2006) Wood density of Norway spruce: responses to timing and intensity of first commercial thinning and fertilization. *For. Ecol. Manage.* 237, 513–521.

Jaakkola T, Mäkinen H, Saranpää P (2007) Effects of thinning and fertilisation on tracheid dimensions and lignin content of Norway spruce. *Holzforschung* 61, 301–310.

Jiang ZH, Wang XQ, Fei BH, Ren HQ, Liu XE (2007) Effect of stand and tree attributes on growth and wood quality characteristics from a spacing trial with *Populus xiaohei*. *Annual Forest Science*, vol.64(8), 807-814

Joseleau JP (2000) Acquisition de connaissances fondamentales sur les mécanismes de transformation des parois cellulaires du bois lors du traitement thermique de réification. Rapport à la région Rhône-Alpes, programme émergence.

Jozsa L.A, Middleton GR (1994) A discussion of wood quality attributes and their practical implications. December 1994. <https://www.for.gov.bc.ca/hfp/publications/00032/SP-34> . ISSN No. 0824-2119.

Jozsa LA, Munro BD, Gordon R (1998) Basic wood properties of second growth western hemlock. March 1998. <https://www.for.gov.bc.ca/hfd/pubs/docs/sil/Sil460.pdf>. ISBN 0–7726–3513–7.

Karlsson L, Mörling T, Bergsten U (2013) Influence of silvicultural regimes on the volume and proportion of juvenile and mature wood in boreal Scots pine. s.l. : Silva Fennica, 2013. Vol. 47, 4. www.silvafennica.fi. article id 938.

Key RB, Nijdam JJ (2002) Moisture movement on drying softwood boards and kiln design. *Drying Technology*, 2002. Vol. 20, 10, pp. 1955-1974. DOI: 10.1081/DRT-120015578.

Kennedy RW, (1995) Coniferous Wood Quality in the Future: Concerns and Strategies. *40th Annual Meeting*. 29(5), pp. 1-13, Tokyo: Japan Wood Research Society.

Kimberley MO, Cown DJ, McKinley RB, Moore JR, Leslie J (2015) Modelling variation in wood density within and among trees in stands of New Zealand-grown radiata pine New Zealand. *Journal of Forestry Science*, 2015. Vol. 45, 22. DOI 10.1186/s40490-015-0053-8.

Kretschmann DE (1998) Properties and Use of Wood, Composites, and Fiber Products. Forest Products Laboratory, 1998. Vol. VI, 7. Issued 09/98.

Longuetaud F, Mothe F, Santenoise P, Dlouha J, Fournier M, Deleuze C (2016) Withinstem maps of wood density and water content for characterization of species: a case study on three hardwood and two softwood species. *Annals of Forest Science*, 2016, 73, 601–614. DOI:10.1007/s13595-016-0555-4.

Macdonald E, Gardine B, Mason W (2016) The effects of transformation of even-aged stands to continuous cover forestry on conifer log quality and wood properties in the UK. 2016. Downloaded from <http://forestry.oxfordjournals.org/> by guest on February 11, 2016.

Mörling T (2002) Evaluation of annual ring width and ring density development following fertilisation and thinning of Scots pine. *Ann. For. Sci.* 59:29–40. DOI: 10.1051/forest:2001003

Mothe F, Duchanois G, Zannier B, Leban J-M (1998a) Analyse microdensitométrique appliquée au bois: méthode de traitement des données utilisée à l’Inra-ERQB (programme CERD). *Ann Sci For* 1998:301–313

Mothe F, Sciama D, Leban J-M, Nepveu G (1998b) Localisation de la transition bois initial - bois final dans un cerne de chêne par analyse microdensitométrique. *Ann Sci For* 1998:437–449

Mouras S, Girard Ph, Rousset P (2002) Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Science.* 59, 317-326.

Murphy G, Cown D (2015) Stand, stem and log segregation based on wood properties. *a review*. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 2015. Vol. 30, 8, pp. 757-770.

New Option Wood . Procédé de réification®.

<http://www.laplateformedubois.fr/ressources/technique%20traitement%20thermique.doc>

Pape R (1999) Effects of thinning regime on the wood properties and stem quality of *Picea abies*. *Scand. J. For. Res.* 14, 38–50.

Peltola H, Kilpeläinen A, Sauvala K, Räisänen T, Ikonen VP (2007) Effects of early thinning regime and tree status on the radial growth and wood density of Scots pine. *Silva Fenn.* 41, 489–505.

Pétrissans A, Younsi R, Chaouch M, Gérardin P, Pétrissans M (2014) Wood thermodegradation: experimental analysis and modeling of mass loss kinetics. *Maderas Cienc Tecnol* 16:133–148

Poletto M, Zattera A J, Santana RMC (2012) Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*, 2012. Vol. 126, pp. 7–12.

Ragland KW, Aerts DJ, Baker AJ (1991) Properties of Wood for Combustion Analysis. *Bioresource Technology*, 1991. Vol. 37, pp. 161-168.

R Core Team (2014) **R**: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. URL <http://www.R-project.org/>.

Repellin V, Guyonnet R (2003) Evaluation of heat treated beech by non destructive testing: Author manuscript, published in "First European Conference on Wood Modification 2003 3 au 4 avril, Gand, Belgium (2003)".

Repellin V, Guyonnet R (2005) Evaluation of heat treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*, 2005. Vol. 59, p. 28-34.

Schneider CA, Rasband WS, Eliceiri KW (2012) NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Meth* 9:671–675.

Stringer JW, Olson JR (1987) Radial and vertical variation in stem properties of juvenile black locust (*Robinia pseudoacacia*). *Wood and Fibre Science*, 1987. Vol. 19, 1, pp. 59-67.

Straže A, Gorišek Ž (2011) Influence of Initial Wood Quality and Drying Process on Utilization Grades of Sawn Spruce Timber. *DRVNA INDUSTRIJA*, 2011. Vol. 62, 1, p. 3-7. doi:10.5552/drind.2011.1030.

Straže A, Kliger R, Johansson M, Gorisek Z (2010) The influence of material properties on the amount of twist of spruce wood during kiln drying. *European Journal of Wood and Wood Products*, Springer Verlag, 2010. Vol. 69, 2, p. 239-246. 10.1007/s00107-010-0422-1.

Zhang SY, Simpson D, Morgenstern EK (1996) Variation in the relationship of wood density with growth in 40 black spruce (*Picea mariana*) families grown in New Brunswick. *Wood Fiber Sci.* 28, 91–99.

Zobel BJ, van Buijtenen JP (1989) Wood Variation: Its Causes and Control. *Springer Series in Wood Science*, 1989. DOI 10 1007/978-3-642-74069-5.

Zobel B (1992) Silvicultural Effects on Wood Properties. IPEF International. Piracicaba, 1992. Vol. 37, 3, p. 31-38.

III.4.2 Conclusion

L'analyse thermique des planches du sapin avait pour but de valider les résultats obtenus à l'échelle des cernes mettant en évidence l'effet du mode de sylviculture sur le procédé de traitement thermique par conduction. Les échantillons de bois représentaient ainsi un peuplement témoin et un peuplement dynamique, soit une croissance lente *versus* une croissance rapide. Les résultats montrent que les planches prélevées dans les arbres à croissance rapide, moins denses et comportant des cernes très larges, se sont significativement plus dégradées que celles plus denses et comportant des cernes plus serrés prélevées dans les arbres à croissance lente ($p < 0,001$), révélant ainsi l'impact de la croissance rapide sur la cinétique de modification thermique de ces échantillons.

Nous concluons donc pour une possible relation entre la vitesse de croissance des arbres étudiés et la transformation thermique de leur bois par conduction et préconisons la prise en compte des conditions de croissance des arbres du sapin, dans le cadre d'une sélection des planches destinées au traitement thermique par conduction, afin d'assurer une meilleure homogénéisation du traitement et, par voie de conséquence, celle des propriétés finales recherchées. Pour l'heure, il est difficile de prédire les conséquences d'un tel niveau de cinétique de dégradation thermique sur les propriétés finales du matériau. Pour en savoir plus, une étude des propriétés finales des échantillons ainsi impactés lors du traitement thermique par l'effet de la croissance serait nécessaire. Une telle étude concernerait, par exemple, un test de durabilité fongique, des propriétés mécaniques, de stabilité dimensionnelle ou encore de variation de couleur sur les échantillons concernés. Une autre étude, pas de moindre importance, porterait sur l'application de ce protocole d'analyse sur d'autres espèces résineuses ou feuillues assez populaires dans l'industrie du traitement thermique.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'impact de la variabilité naturelle du bois, plus particulièrement de sa masse volumique et sa composition chimique, sur son comportement au cours d'un traitement thermique. Au moment où nous démarrions cette étude, une hypothèse de travail était que la dégradation thermique du bois par pyrolyse douce pouvait être positivement liée à sa densité, les espèces de forte densité étant souvent décrites dans la littérature comme étant plus thermosensibles que les espèces de faible densité (Chaouch 2011). Les planches du chêne sessile et du sapin pectiné analysées par tomographie à rayons X ont montré que cette technique n'était pas la plus adaptée dans le cadre des questions posées dans notre étude, le maillage utilisé pour l'analyse d'image ne permettant pas d'analyser finement les phénomènes mis en jeu associant, probablement, un double effet de la composition chimique et de la densité du bois. Le scanner permet, toutefois, d'observer des différences de comportement thermique entre les planches renfermant de l'aubier ou non.

Devant les difficultés à tirer des conclusions par rapport aux études menées avec le scanner, nos travaux se sont orientés vers l'analyse de l'effet de la position radiale du bois sur sa stabilité thermique, en utilisant une technique d'analyse plus fine faisant appel à l'analyse thermogravimétrique. Les échantillons du chêne sessile et du sapin pectiné analysés à l'échelle de quelques mg de bois prélevés le long du rayon sur une section transversale ont montré, selon les cas, des comportements thermiques variables en fonction de la structure anatomique et chimique des tissus. Ces études ont mis en évidence des variations dans les vitesses de thermo-dégradation chez ces espèces, notamment entre les parties du bois prises radialement et regroupant plusieurs cernes aux propriétés intrinsèques différentes et au niveau du cerne de croissance de l'arbre, c'est-à-dire entre le bois de printemps et le bois d'été.

Ces différences de réactivité peuvent s'expliquer en partie par les différences de compositions chimiques entre le bois juvénile, le bois mature et l'aubier, ainsi qu'entre le bois de printemps et le bois d'été des deux espèces étudiées. Dans le cas du chêne sessile, le taux d'extractibles a été identifié comme un facteur déterminant pour expliquer la plus forte susceptibilité thermique du duramen par rapport à l'aubier. Chez le sapin pectiné les extractibles ont un rôle moins important sur les variations de sensibilité thermique du bois le long du rayon. La teneur en cellulose des différentes zones de bois étudiées semble être un des paramètres principaux expliquant les différences de réactivité thermique observées en fonction de la position des tissus. Les zones de bois connues pour renfermer un faible taux de cellulose, tels le bois juvénile ou le bois de printemps, présentent une sensibilité thermique plus élevée que les zones de bois plus riches en cellulose. Le fort taux d'holocellulose et de lignine associé à un plus faible taux de cellulose peu réactive aux températures inférieures à 300 °C, apparaissent comme les principales raisons pouvant expliquer la forte thermo-réactivité du bois juvénile, du bois de printemps et des zones de bois issu de modalité sylvicole à croissance rapide et contenant des cernes larges et donc plus de bois de printemps proportionnellement au bois d'été.

Les premières analyses effectuées sur des planches du chêne sessile se sont conclues par une difficulté à lier, de façon directe, la perte de masse du bois obtenue par traitement thermique et les valeurs de masses volumiques initiales mesurées par scanner à rayons X. Ainsi, l'effet de la variabilité de la masse volumique n'a pu être clairement établi. Néanmoins, cette première partie a été déterminante pour la suite du projet en permettant d'identifier l'effet de la position radiale du bois (aubier *versus* duramen, bois de printemps *versus* bois d'été) comme un facteur déterminant pour la suite de notre étude nous conduisant à envisager un autre moyen d'investigation prenant plus en compte des variations de la réactivité du bois à l'échelle locale en tenant compte de facteurs anatomiques et chimiques. Le scanner à rayons X a permis de révéler l'existence d'une hétérogénéité dans les conditions thermiques de traitement entre les bords des planches et le cœur pendant le procédé conduisant à une dégradation légèrement plus importante au cœur. L'étude au niveau des cernes de croissance par analyse thermogravimétrique a permis de mettre en évidence une variabilité inter et intraspécifique et inter et intra-arbre du comportement thermique du bois en fonction de sa zone de prélèvement le long du rayon et, d'autre part, de valider le protocole de travail basé sur un prélèvement des cernes et de leur analyse par la micro-densitométrie et la thermogravimétrie.

L'ensemble des résultats obtenus dans ces travaux montrent que les variations intra-arbres et interarbres notamment liées aux conditions sylvicoles influençant directement les vitesses de croissance, peuvent affecter les phénomènes de décomposition thermique du bois et donc influencer les procédés de traitement thermique. D'autres facteurs tels que les conditions climatiques peuvent également apparaître comme susceptibles d'influencer les conditions de croissance de l'arbre et potentiellement influencer la qualité du bois et interférer avec les procédés précédents. Une homogénéisation des lots de bois à l'entrée des fours de traitement industriel peut donc constituer un moyen de limiter les problèmes d'homogénéisation constatés à l'heure actuelle. Les planches de bois destinées à un traitement thermique industriel devraient être sélectionnées en tenant compte des conditions de croissance des arbres dont elles proviennent afin d'éviter des différences de cinétique de modification trop grandes entre ces dernières. En fonction de l'essence, d'autres facteurs tels que la présence de bois juvénile ou d'aubier peuvent également être des facteurs importants à prendre en compte. Enfin, des paramètres tels que l'humidité initiale du bois ne doivent pas être négligés impliquant une pré-étape de séchage déjà mis en place dans la plupart des procédés actuels.

Les résultats de ce travail ouvrent de multiples perspectives en vue d'une meilleure connaissance des phénomènes de perte de masse du bois due à la pyrolyse douce et de leurs liens avec les propriétés du bois liées à ses conditions de croissance. En effet, des études ultérieures sont nécessaires notamment sur les conséquences directes d'une différence de cinétiques de dégradation thermique causée par un certain niveau de variations des propriétés initiales du bois dues à la sylviculture sur les propriétés finales du bois traité. D'autres études intéressantes concerneraient la comparaison entre des espèces feuillues à pores diffus comme le peuplier (*Populus* ssp) et celles à zone initiale poreuse comme le frêne (*Fraxinus excelsior*) ou encore l'étude d'une espèce résineuse autre que le sapin pectiné. Ces types de travaux permettraient, d'une part, d'évaluer complètement l'impact direct de la variabilité naturelle

des propriétés initiales du bois sur les propriétés finales du matériau et, d'autre part, d'apprécier l'effet de la structure anatomique d'un feuillu à pores diffus sur le traitement thermique et mesurer la différence entre l'effet de la croissance rapide d'un feuillus à zone initiale poreuse sur le traitement thermique ou celui d'un autre résineux autre que le sapin pectiné.

Références bibliographiques

50-002, NF B. Bois Vocabulaire. Août 1961

50-003, NF B. Bois Vocabulaire (seconde liste). Avril 1985. ISSN 0335-3931.

Abibois, Crittbois. 2012. Bois - Construction. Le traitement haute température des bois. 2012. p.2 p.

Ackermann, F . 1995. Influence du type de station forestière sur les composantes intracernes de la densité du bois du chêne pédonculé (*Quercus robur* L) dans les chênaies de l'Adour et des coteaux basco-béarnais. *Annals of Forest Science*, 1995. Vol. 52, p. 635-652.

Adler, E. 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. s.l. : Wood Science and Technology, 1977. 11, p. 169-218.

Agency, European Environment. 2008. European forests — ecosystem conditions and sustainable use. *Report No 3/2008*. Copenhagen K, Denmark : s.n., 2008. Web: eea.europa.eu. ISSN 1725-9177.

Ahajji, A., Diouf, P.N., Aloui, F., Elbakali, I., Perrin, D., Merlin, A. George, B. 2009. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. *Wood Science and Technology*, 2009. 43, p. 69–83. DOI 10.1007/s00226-008-0208-3.

Allegretti, O., Brunetti, M., Cuccui, I., Ferrari, S., Nocetti, M., Terziev, N. 2012. Thermo-vacuum modification of spruce (*Picea abies* Karst) and fir (*Abies alba* Mill.)

Arbez, M. 1969. Étude comparative en pépinière de quelques provenances françaises de sapin pectiné (*Abies alba* Mill.). Première aperçu de la variabilité infraspécifique et mise au point sur "le sapin de l'Aude". s.l. : *Annals of Forest Science*, 1969. Vol. 26, 4, p. 475-509.

Avat, F. 1993. Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C: transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. *Thèse de l'Ecole nationale Supérieure des Mines de Paris et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*. 1993.

Bao, F.C., Jiang, Z.H., Jiang, X.M., Lu, X.X., Luo, X.Q., Zhang, S.Y. 2001. Differences in wood properties between juvenile wood and mature wood in 10 species grown in China. s.l. : *Wood Science and Technology*, 2001. Vol. 35, p. 363-375.

Barbour, R. J., Marshall, D. D., and Lowell, E. C. 2003. Compatible Forest Management: Managing for Wood Quality. Kluwer Academic Publishers, 2003. Vol. 8, p. 299-336.

Becker, M. 1979. Une étude phyto-écologique sur les plateaux calcaires du Nord-Est (massif de Haye, 54). Utilisation de l'analyse des correspondances dans la typologie des stations.

Relations entre la productivité et la qualité du Hêtre et du Chêne. *Annales des Sciences forestières*, 1979. Vol. 36, 2, p. 93-124.

Becker, M., LÉVY, G. 1990. Le point sur l'écologie comparée du chêne sessile et du chêne pédoncule. *Rev. For. Fr.* xlh - 2-1990.

Bekhta, P., and Niemz, P. 2003. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, 2003. Vol. 57, p. 539-546.

Bendtsen, B. A. 1978. Properties of Wood From Improved And Intensively Managed Trees. *Forest Products Journal*, 1978. Vol. 28, 10, p. 61-72.

Berberovic, A., Milota, M.R. 2011. Impact of Wood Variability on the Drying Rate at Different Moisture Content Levels. *Forest Products Journal*, 2011. Vol. 61, 6, p. 435–442.

Bergès, L., Chevalier, R., Dumas, Y., Franc, A., Gilbert, J-M. 2005. Sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.) site index variations in relation to climate, topography and soil in even-aged high-forest stands in northern France. *Annals of Forest Science*, 2005. Vol. 62, p. 391–402.

Bergès, L., Dupouey, J.L., Franc, A. 2000. Long-term changes in wood density and radial growth of *cus petraea* Liebl. in northern France since the middle of the nineteenth century. *Trees*, 2000. Vol. 14, p. 398-408 .

Bertaud, F., Holmbom, B.R. 2004. Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. *Wood Science and Technology*, January 2004. Vol. 38, pp. 245-256. DOI: 10.1007/s00226-004-0241-9..

Bhuiyan, T.R., Hirai, N., Sobu, N. 2001. Effect of intermittent heat treatment on cristalliity in wood cellulose. *Journal of Wood Science*, 2001. Vol. 49, p. 336-3341.

Bland, D. E. 1971. The relation of lignin and polyphenol content of Tasmanian alpine ash (*Eucalyptus delegatensis*) to shrinkage and recovery. *Wood Sci. Technol.* 5:, 1971. 5, p. 17-26.

Bohnke, I. 1993. Étude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation phisico-mécanique des bois traités. *Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris et de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne*. 1993.

Boonstra, M., Djeerdsma, G., and Groeneveld, H. 1998. Thermal modification of non durable wood species. 1. The Plato technology: Thermal modification of wood. *International Research Group Pre.* 1998. p. 13. Section 4-Press, 29 annual meeting Maastricht, June 14-19, 1998.

Boonstra, M.J., Rijdsdijk, J.F., Sander, C., Kegel E., Tjeerdsma, B., Militz, H., van Acker,J., Stevens, M. 2006. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. part 2. hardwoods. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 2006. Vol. 8, 3, p. 209-217.

Boonstra, M.J., Rijdsdijk, J.F., Sander, C., Kegel, E., Tjeerdsma, B., Militz, H., van Acker, J., Stevens, M. 2006. Microstructural and physical aspect of heat treated wood. Prt 1. Softwoods. Maderas. Ciencia y tecnología, 2006. Vol. 8, 3, p. 193-208.

Bourgois, J. , Bartholin, M. C., Guyonnet, R. 1989. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. Wood Science and Technology, 1989. Vol. 23, p. 303-310.

Bourgois, J., Guyonnet, R. 1988. Characterization and analysis of torrefied wood. Wood Science and Technology, 1988. Vol. 22, p. 143-155 .

Bouriaud, O., Leban, J-M., Bert, Deleuse, C. 2005. Intra-annual variations in climate influence growth and wood density of Norway spruce. Tree Physiology, 2005. Vol. 25, p. 651–660.

Brosse, N., El Hage, R., Chaouch, M., Pétrissans, M., Dumarçay, S., Gérardin, P. 2010. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. Polymer Degradation and Stability, 2010. Vol. 95, p. 1721-1726.

Brot, M., Vidal, L., Guinier, Ph., Aribert, M. 1935. Utilisation en papeterie du bois de trois conifères américains cultivés dans l'est de la France (épicéa de Sitka, sapin de Vancouver, sapin de Douglas). - I. Considérations forestières - II. Essais sur la valeur papetière effectués à l'école française ENEF, Ecole nationale des eaux et forêts, Nancy (FRA), 1935. <http://hdl.handle.net/2042/33509>.

Cameron, A. D. 2002. Importance of early selective thinning in the development of long-term stand stability and improved log quality. A review. Forestry, 2002. Vol. 75, 1, p. 25-35.

Candelier, K., Chaouch, M., Dumarçay, S. 2011. Utilization of thermodesorption coupled to GC-MS to study stability of different wood species to thermodegradation. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2011. Vol. 92, p. 376-383.

Cao, T., Valsta, Lauri., Harkonen, S., Saranpaa, P., Makela, A. 2008. Effects of thinning and fertilization on wood properties and economic returns for Norway spruce. Forest Ecology and Management, 2008. Vol. 256, p. 1280–1289.

Castaño-Santamaría, J. & Bravo, F. 2012. Variation in carbon concentration and basic density along stems of sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) and Pyrenean oak (*Quercus pyrenaica* Willd.) in the Cantabrian Range (NW Spain). Annals of Forest Science, 2012, 69, 663-672

Celbi. 1979. Heredity studies of *Eucalyptus globulus*. FAO/IUFRO Technical Consultations on Fast-Growing Plantation Broad-Leaved Trees. Pap. Fo: FGB-7-3/5. 1979.

Chanrion, P., Schreider, J. 2002. Le bois traité par haute température. Paris, France : Édition CTBA, 2002.

Chantre, G. 1996. Aptitude au déroulage de 7 clones de peuplier cultivés en forêt domaniale de Chautagne. Rapport final. ONF / AFOCEL, 1996. p. 50.

—. 1995. Variabilité clonale des caractéristiques technologiques chez le peuplie, état de perspectives de la populiculture. Comptes rendus de l'academie d'agriculture de France, état et perspectives de la populiculture. 1995. p. 207-223.

Chaouch, M. Développement de marqueurs pour prédire la durabilité aux attaques fongiques du bois traité thermiquement. Sciences et Ingenieurie des ressources procédés produits et environnement. *Thèse*. Nancy, 2011.

Chaouch, M., Pétrissans, A., Pétrissans, M., Gérardin, P. 2009. Étude de l'influence du niveau de température, de la montée en température et de l'essence de bois sur la cinétique de perte de masse durant un traitement thermique par conduction. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2009. 98.

Chaouch, M., Pétrissans, M., Pétrissans, A., Gérardin, P. 2010. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. Vol. 95, p. 2255-2259.

Chave, J., Coomes, D., Jansen, S., Lewis, S.L., Swenson, N.G., Zanne, A.E. 2009. Towards a worldwide wood economics spectrum. *Ecology Letters* 12, 351-366.

Cuny, H. E., Rathgeber, C.B.K., Lebourgeois, F., Fortin, M., and Fournier, M. 2012. Life strategies in intra-annual dynamics of wood formation: example of three conifer species in a temperate forest in north-east France. *Tree Physiology*, 2012. Vol. 32, p. 612–625. doi:10.1093/treephys/tps039.

Cutzach, I., Chatonnet, P., and Dubourdieu D. 1999. Study of the Formation Mechanisms of Some Volatile Compounds during the Aging of Sweet Fortified Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999. Vol. 47, 7, p. 2837-2846 .

Dadswell, H. E., Watson, A. J., Nicholls, J. W. P. 1959. What are the properties required by the paper industry in the trees of the future. *Tappi*, 1959. 42, p. 521-524.

Daya, A., Boudaia, E., 2015. Variation Radiale d'Humidité et d'Infradensité Dans un Disque de Bois Vert d'Eucalyptus Grandis et de Chêne Vert. Lyon : 22ème Congrès Français de Mécanique Lyon, 24-28 Août 2015.

Decoux, V., Varcin, E., Leban, J.M. 2004. Relationships between the intra-ring wood density assessed by X-ray densitometry and optical anatomical measurements in conifers. Consequences for the cell wall apparent density determination. *Annals of Forest Sciences*, 61(3), 251-262.

Degron, R., Nepveu, G. 1996. Prévion de la variabilité intra- et interarbre de la densité du bois de chêne rouvre (*Quercus petraea*) par modélisation des largeurs et des densités des bois initial et final en fonction de l'âge cambial, de la largeur de cerne et du niveau dans l'arbre. *Ann. Sci. For.*, 1996. Vol. 53, p. 1019-1030.

Dirol, D., and Guyonnet, R. 1993. Durability by rectification process. In: International Research Group Wood Preservation. Section 4-Processes. N° IRG/WP 93-40015, 1993.

Doussot, F., De Jeso, B., Quideau, S., Pardon, P. 2002. Extractives Content in Cooperage Oak Wood during Natural Seasoning and Toasting; Influence of Tree Species, Geographic Location, and Single-Tree Effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 5955-5961.

Duchez, L. 2001. Modélisation et contribution à l'industrialisation du procédé de réтификаction du bois. . *Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Sait-Étienne et de L'institut National polytechnique de Grenoble*. 2001.

Dupouey, J.L. 1983. Étude phyto-sociologique et écologique du massif forestier de Haguenau (Bas-Rhin). Apports méthodologiques, potentialités sylvicoles. *Thèse de Docteur-Ingénieur*. INA Paris-Grignon, 1983. p. 140 p.

El Haouazali, H. 2009. *Deroulage du peuplier : effets cultivars et staisons sur la qualité des produits dérivés*. Paris : Engineering Sciences. Arts et Metiers ParisTech, 2009. French., 2009. <NNT : 2009ENAM0025>. <pastel-00005567>.

EN, NF. 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. Juillet 1994. Vol. 350, 2.

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

Esteves, B., Marques, A.V., Domingos, I., Pereira, H. 2008. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*, 2008. 42, p. 369–384. DOI 10.1007/s00226-007-0157-2.

Esteves, B.M., Pereira, H.M. 2009. Wood modification by heat treatment: a review. *BioResources*, 2009. Vol. 4, 1, p. 370-404.

Eulacia, H., Heurtematte, J., Mercier, J. 1976. *Technologie. Menuiserie de bâtiment*. 1976. Vol. 1.

Evans, J. and Turnbull, J. 2004. *Plantation Forestry in the Tropics* 3rd edn. Oxford.University Press, Oxford. 2004.

Fengel, D et Wegener, G. 1984. *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. De Gruyter, Berlin.

Feuillat, F., Dupouey, J-L., Sciama, D., Keller, R. 1997. A new attempt at discrimination between *Quercus petraea* and *Quercus robur* based on wood anatomy. *Canadian Journal of Forest Research*, 1997. 27, p. 343-351 .

Feuillat, F., Dupouley, J.-L., Mosedale, J.-R., Puech , J.-L., Keller, R. 2000. La qualité du bois des chênes de Citeaux pour la tonnellerie pour la tonnellerie 1ère partie : caractérisation de la morphologie foliaire et de la structure anatomique du bois en liaison avec l'espèce

(chêne rouvre, chêne pédonculé). *Revue Française d'Oenologie*, novembre/décembre 2000. N° 185.

Filipescu, C.N., Lowell, E.C., Koppenaar, R., Mitchell, A.K. 2014. Modeling regional and climatic variation of wood density and ring width in intensively managed Douglas-fir. *Canadian Journal Forest Research*, 2014. Vol. 44, p. 220–229 . [dx.doi.org/10.1139/cjfr-2013-0275](https://doi.org/10.1139/cjfr-2013-0275).

Freyburger, C., Longuetaud, F., Mothe, F., Constant, Th., Leban, J-M. 2009. Measuring wood density by means of X-ray computer tomography. *Annals of Forest Science*, 2009. Vol. 66, 8. <10.1051/forest/2009071>. <hal-00883536>.

Fritts, H.C., Vaganov, E.A., Sviderskaya, I.V., Shashkin, A.V. 1991. Climatic variation and tree-ring structure in conifers: empirical and mechanistic models of tree-ring width, number of cells, cell size, cell-wall thickness and wood density. *Climatic Research*, 1991. Vol. 1, p. 97-116.

Funaoka, M., Kako, T., and Abe, Tsu, Japan, I. 1990. Condensation of lignin during heating of wood. *Wood Science and Technology*, 1990. Vol. 24, pp. 277-288.

Gao, J., Kim, J.S., Terziev, N., Allegretti, O., Geoffrey, D. 2014. Chemical and ultrastructural changes in compound middle lamella (CML) regions of softwoods thermally modified by the Termovuoto process. *Holzforschung*, 2014. Vol. 68, 7, p. 849–859. DOI 10.1515/hf-2013-0221.

Genet, A., Auty, D., Achim, A., Bernier, M., Pothier, D., Cogliastro, A. 2013. Consequences of faster growth for wood density in northern red oak (*Quercus rubra* Liebl.). *Forestry*, 2013. Vol. 86, p. 99–110. doi:10.1093/forestry/cps057.

Georgea, J-P., Schuelera, S., Karanitsch-Ackerlb, S., Mayerb Konrad, Klumppc, R.T., Grabner, M. 2015. Inter- and intra-specific variation in drought sensitivity in *Abies spec.* and its relation to wood density and growth traits. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2015. Vol. 214-215, p. 430–443.

Gérardin, P., Petric, M., Pétrissans, M., Erhardt, J.J, Lambert, J. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymers Degradation and Stability*, 2007. Vol. 92, p. 653-657.

Giebeler, E. 1983. Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte / Wärme / Druck Behandlung. *Holz Roh Werkst.*, 1983. Vol. 41, p. 87-94.

Girault, D. 1980. Contribution à l'étude des stations du massif forestier de la Reine. Application à la région naturelle de la Woëvre. *Mémoire de 3e année ENITEF*. Champenoux : Laboratoire de Phyto-écologie forestière de l'INRA, 1980.

Gominho, J., Figueira, J., Rodrigues, J.C., Pereira, H. 2001. Within-tree variation of heartwood, extractives and wood density in the eucalypt hybrid *urograndis* (*Eucalyptus grandis* X *E. Urophyla*). *Wood and Fiber Science*, 2001. Vol. 33, 1, p. 3-8.

Gonzalez, I.G., Ecksten, D. 2003. Climatic signal of earlywood vessels of oak on a maritime site. *Tree Physiology*, 2003. Vol. 23, p. 497-504.

Gorišek, Ž., Straže, A., Gornik Bučar, D., Bučar, B. 2006. Influence of some anatomical and physical properties of wood on warp during kiln drying of spruce (*Picea abies* Karst.) and silver fir (*Abies alba* Mill.). *COST Action E44 and COST Action E40 – WG 2*. 2006.

Guilley, E., Hervé, J.C., Huber, F., Nepveu, G. 1999. Modelling variability of within-ring density components in models and simulating the influence of contrasting silvicultures on wood density. *Ann. For. Sci.*, 1999. Vol. 56, p. 449-458

Guilley, E., Nepveu, G. 2003. Anatomical interpretation of the components of a wood density mixed model in sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.): ring number from the pith, ring width, tree, interannual variation, heartwood formation. *Annals of Forest Science*, 60 (4), 331-346.

Guilley, E., Herve, J-C., Nepveu, G. 2004. The influence of site quality, silviculture and region on wood density mixed model in *Quercus petraea* Liebl. *Forest Ecology and Management*, 2004. Vol. 189, p. 111–121.

Guitard, D. 1987. Mécanique du matériau bois et composites. CEDADUES - Edition 1987

Günther, C., and Mosandl, A. 1986. Stereoisomere Aromastoffe, XII. 3-Methyl-4-octanolid – „Quercuslacton, Whiskylacton” – Struktur und Eigenschaften der Stereoisomeren. *Liebigs Annalen der Chemie*, 1986. Vol. 1986, 12, p. 2112-2122. <http://www.fairesagnole.eu/> DOI: 10.1002/jlac.198619861206.

Gutierrez, Oliva A., Baonza Merino, V., Fernandez-Golfín, Seco, J. I., Conde Garcia, M., Hermoso Prieto, E. 2006. Effect of growth conditions on wood density of Spanish *Pinus nigra*. *Wood Science and Technology*, 2006. Vol. 40, p. 190–204. DOI 10.1007/s00226-005-0014-0.

Hakan, M.A., Ates, S., Özdemir, H. 2009. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. *African Journal of Biotechnology*, 2009. Vol. 8, 11, p. 2565-2572. Available online at <http://www.academicjournals.org/AJB>. ISSN 1684–5315 © 2009 Academic Journals.

Hakkou, Pétrissans, M., Gérardin, P., Zoulalian, A. 2006. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. Vol. 91, p. 393-397.

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

Hannouz, S., Collet, R., Butaud, J-C., Laurent Bléron, L., Candelier, K. 2015. Mechanical characterization of heat-treated ash wood in relation with structural timber

standards. PRO LIGNO - Open Access Scientific Journal in the Field of Wood Engineering, 11 (13).

Hill, C. 2006. Wood modification chemical, Thermal and other processes. Renewable Resources. John Wiley & Sons Ltd., 2006.

Hillis, W. E. 1984. High temperature and chemical effects on wood stability Part 1: General considerations. Wood Science and Technology, 1984. 18, p. 281 - 293.

Houllier, F., Leban, J-M., Colin, F. 1995. Linking growth modelling to timber quality assessment for Norway spruce. Forest Ecology and Management, 1995. Vol. 74, p. 91-102.

Huber, F. 1993. Déterminisme de la surface des vaisseaux du bois des chênes indigènes (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.). Effet individuel, effet de l'appareil foliaire, des conditions climatiques et de l'âge de l'arbre. Annals of Forest Science, 1993. Vol. 50, p. 509-524.

Jayme, G., Krause, T. 1963. Über die Packungsdichte der Zellw~inde in Laubh61zern. Holz Roh-Werkstoff, 1963. Vol. 21, 1, p. 14-19.

Jebrane, M. Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol. *Thèse*. Chimie organique. Université Bordeaux 1, 2009, p. 14.

Jiang, Z. H., Wang, X. Q., Fei, B. H., Ren, H. Q., & Liu, X. E. 2007. Effects of stand, and trees attributes on growth and wood quality characteristics from a spacing trail with populus xiaohei. Annals of Forest Science, 2007. Vol. 54, 8, p. 807-814.

Joseleau J. P. 2000. Acquisition de connaissances fondamentales sur les mécanismes de transformation des parois cellulaires du bois lors du traitements thermique de réification. Rapport à la région Rhône-Alpes, programme émergence.

Josset, M. et Masson, E. Le traitement haute température du bois, 20 janvier 2015. *Crittbois*. Disponible sur : <http://lamaisondubois.info>

Joza, L. A., and Middleton, G. R. 1994. Wood Quality Attributes and their practical Implication. Vancouver, Forintek Canada Corp. 1994. Special publication n° SP-34.

Jozsa, L.A., Munro, B.D., Gordon, J.R. 1998. Basic wood properties of second growth western hemlock. March 1998. <https://www.for.gov.bc.ca/hfd/pubs/docs/sil/Sil460.pdf>. ISBN 0-7726-3513-7.

Kamdem, D., Pizzi, A., Jermannaud, A. 2002. Durability of heat-treated wood. Holz Roh - Werkst., 2002. Vol. 60, p. 1-6.

Kamdem, D.P., Pizzi, A., Triboulot, M.C. 2000. Heat-treated timber: potentially toxic byproducts presence and extent of wood cell wall degradation. Holz als Roh- und Werkstoff, 2000. Vol. 58, 4, p. 253-257.

Karlsson, O., Sidorova, E., Moren, T. 2011. Influence of heat transferring media on durability of thermally modified wood. BioResources, 2011. Vol. 6, 1, p. 356-372.

Kellogg, R. M., Wangaard, F. F. 1969. Variation in the cell-wall density of wood. *Wood Fiber*, 1969. 1, p. 180-204.

Kennedy, R. L., Warren, W. G. 1969. Within-tree variation in physical and chemical properties of Douglas-fir. *Second World Consultation on Tree Breeding. FAO/IUFRO*. 1969. Vol. 1, p. 393-417.

Kennedy, R. W. 1995. Coniferous wood quality in the futur: Concerns and strategies. 40th Annual Meeting. Tokyo : Japan Wood Research Society, 1995. Vol. 29, 5, p. 1-13.

Kennedy, R. W., Jaworksy, J. M. 1960. Variation in cellulose content of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*). *Tappi*, 1960. 43, p. 25 - 27.

Kilpelainen, A., Peltola, H., Ryyppo, A., Kellomaki, S. 2004. Scots pine responses to elevated temperature and carbon dioxide concentration: growth and wood properties. *Tree Physiology*, 2004. Vol. 25, p. 75–83.

Kim, D. Y., Nishiyama, Y., Wada, M., and Kuga, S. 2001. “High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. *Cellulose*, 2001. Vol. 8, 1, p. 29-33.

Kim, G., Yun, K., Kim, J. 1998. Effect of heat treatment on the decay resistance and the bending properties of radiata pine sapwood. *Material und Organsimen*, 1998. Vol. 32, 2, p. 101-108.

Knopic, S., Louzada, J L., Leal, Sofia., Pereira, H. 2007. Radial variation of wood density components and ring width in cork oak trees. *s.l. : Annals of Foest Science*, 2007. Vol. 64, p. 211–218.

Knopic, S., Louzada, J. L., Pereira, H. 2011. Variation in wood density components within and between *Quercus faginea* trees. *Canadian Journal of Forest Research*, 2011. Vol. 41, p. 1212-1219. doi:10.1139/X11-038.

Kollmann, F. 1936. *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Berlin : Springer Verlag, 1936.

Kollmann, F., Fengel, D. 1965. Changes in the chemical composition of wood by heat treatment. *s.l. : Holz Roh-Werkst.*, 1965. Vol. 12, p. 461-468.

Kollmann, F., Schneider, A. 1963. On the sorption behaviour of heat stabilized wood. *Holz Roh-Werkst.*, 1963. Vol. 21, 3, p. 77-85.

Koubaa, A., Zhang, S.Y., Makni, S. 2002. Defining the transition from early wood to latewood in black spruce based on intra-ring wood density profiles from X-ray densitometry. *Ann For Sci*, 2002. Vol. 59, p. 511 – 518.

Larson, P. R. 1966. Changes in chemical composition of wood cell walls associated with age. *Tappi*, 1966. 16, p. 37-45.

Lassere, J. P., Mason, E. G., Watt, M. S., & Moore, J. R. 2009. Influence of initial spacing and genotype on microfibril angle, wood density, fibres properties and modulus of elasticity in *Pinus radiata* D. Don core wood. *Forest Ecology and Management*, 2009. Vol. 258, 9, p. 1924-1931.

Leban, J-M., Haines, D.W. 1999. The Modulus of elasticity of hybrid larch predicted by density, flings per centimeter, and age. *Wood and Fiber Science*, 1999. Vol. 31, 4, p. 394-402.

Lebourgeois, F. 1999. Les chênes sessile et pédonculé (*Quercus petraea* Liebl. et *Quercus robur* L.) dans le réseau renecofor : rythme de croissance radiale, anatomie du bois, de l'aubier et de l'écorce. *Rev. For. Fr.* LI - 4-1999, 1999.

Lekounougou, S., Pétrissans, M., Jacquot, J.P., Gelhaye, E., Gérardin, P. 2009. Effect of heat treatment on extracellular enzymatic activities involved in beech wood degradation by *Trametes versicolor*. *Wood Science and Technology* 43, 2009. Vol. 43, 3-4, p. 331-341.

Le Moguédec, G. 2000. Modélisation de propriétés de base du bois et de leur variabilité chez le Chêne sessile (*Quercus petraea* Liebl.). Simulations en vue de l'évaluation d'une ressource forestière. Thèse de Doctorat pour l'obtention du titre de Docteur de l'INA-PG, option Biométrie, INA-PG-Paris, Equipe de Recherches sur la Qualité des Bois, INRA-CRF, Nancy-Champenoux, 26 Janvier, 270p.

Le Moguédec, G., Nepveu, G. 2004. Using a chain of models to simulate the distribution between quality clusters of a set of boards coming from a sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.) resource. Validation of the simulations. *Wood Science and Technology*, 38 (6), 451-463.

Lindstrom, H. 1997. Fiber Length, Tracheid Diameter, and Latewood percentage in Norway Spruce: Development from Pith Outward. *Wood and Fiber Science*, Special issue SE-750(07), 21-34.

Luostarinen, K., Huotari, N., Tillman-Sutela, E. 2009. Effect of regeneration method on growth, wood density and fibre properties of downy birch (*Betula pubescens* Ehrh.). *Silva Fennica*, 2009. Vol. 43, 3. 191. <http://dx.doi.org/10.14214/sf.191>.

Mazella, B., Zakrzewski, R., Grzeskowiak, W., Cofta, G., Bartkowiak, M. 2003. Preliminary research on the biological resistance of thermally modified wood. Ghent, Belgium : In: Abstract of the First European Conference on Wood Modification, 2003.

McDonald, A., Fernandez, M., Kreber, B., McDonald, A., Fernandez, M., Kreber, B. 1997. Chemical and UV-VIS spectroscopic study on kiln brown stain formation in radiata pine. Montreal, Canada : In: 9th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry., 1997. Vol. 70, p. 1-5.

Meylan, B. A. 1972. The influence of microfibril angle on the longitudinal shrinkage-moisture content relationship. *Wood Sci. Technol*, 1972. 6, p. 293-301.

Militz, H. 2002. Heat treatment of wood : European process and their background. *International Research Group Wood Pre. Section 4-Press N° IRG/WP 02 - 40241*. 2002.

Mitsui, K., Takada, H., Sugiyama, M., Hasegawa, R. 2001. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 1. Effect of treatment conditions on the change in color. *Holzforschung.*, 2001. Vol. 55, p. 601-605.

Moore, J. 2008. Understanding the Variability in the Wood Properties of Home-Grown Timber. 2008. <http://www.forestry.gov.uk/pdf>.

Mothe, F. 1988. *Aptitude au déroulage du bois de Douglas, conséquences de l'hétérogénéité du bois sur la qualité des placages. Thèse de Doctorat.* Université des Sciences et Technologies du Languedoc, INPL., 1988. p. 183 p, Thèse de doctorat.

Mouras, S., Girard, Ph., Rousset, P. 2002. Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Science.*, 2002. Vol. 59, p. 317-326.

Mouras, S., Girard, Ph., Rousset, P., Permadi, P., Dirol, D., Labat, G. 2002. Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Science.* 2002, Vol. 59, p. 317–326.

Movassaghi, E. 1985. *Influence des paramètres microdensimétriques du Bois, sur les efforts de coupe et la qualité des placages de Douglas et de Châtaigner obtenus par déroulage.* INPL, Nancy, 1985. p. 181p., Thèse de doctorat.

Neagu, R.C., Gamstedt, E.K., Bardage, S.L., & Lindstrom, M. 2006. Ultrastructural features affecting mechanical properties of wood fibres. *Wood Material Science and Engineering* ,vol. 1(3), 146-170.

Nepveu, G. 1984. Contrôle héréditaire de la densité et de la rétractibilité du bois de trois espèces de chênes (*Quercus petraea*, *Quercus robur* et *quercus rubra*). *Silvae genetica*, 1984. Vol. 33, 4-5, p. 110-115.

—. 1990. Les facteurs influençant la qualité du bois de chêne (Chêne rouvre et chêne pédonculé). *Revue Forestière Française* , 1990. Vol. XLH, 2.

Nepveu, G. 1994. Chapitre IV : variabilité. In: Le bois Matériau d'ingénierie. Textes rassemblés par Philippe Jodin, ARBOLOR, Nancy.

NF B51-006 .1985. Bois - Détermination du retrait. AFNOR

Nguila Inari, G. 2008. *Contribution à la compréhension des modification moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois- Effet sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau.* Université Henri Poincaré, Nancy I. Nancy : 2008. Thèse de doctorat.

Nguila, I.G., Pétrissans, M., Gérardin, P.,. 2007. Chemical reactivity of heat treated wood. *Wood Science and Technology*, 2007. Vol. 41, p. 157-168.

Nikolov, S., and Enece, E. 1967. Effect of heat treatment on the sorption dynamics of beech wood. "*Nauc. Trud. Lesoteh. Inst., Sofija (Ser. Meh. Tehn. Darv.)*. 14 (3) 71 – 77.

Nishino, Y., Janin, G., Yamada, Y., Kitano, D. 2000. Relations between the colorimetric values and densities of sapwood. *Journal of Wood Science*, 46, 267-272.

Nguila, Inari.G., Pétrissans, M., Pétrissans, A., Gérardin, P. 2009. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. Vol. 94, p. 365-368.

Nunes, L., Nobre, T., and Rapp, A. 2004. Thermally modified wood in choice tests with subterranean termites. Reinbeck : "COST E37", 2004.

Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jamsa, S., Viitaniemi, P. 2004. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance raman spectroscopy. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2004. Vol. 24, 1, p. 13-26.

Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S. and Viitaniemi, P. 2003. "The effects of heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods". *Wood Science and Technology*, 2003. Vol. 37, p. 109.

Patzelt, M., Emsenhuber, G., Stingl, R. 2003. Colour measurement as means of quality control of thermally treated wood. Gent, Belgium : The European Conference on Wood Modification., 2003. p. 213-218.

Perng, W. R., Tajima, T. 1981. The packing density of wood. *Mokuzai Gakkaishi*, 1981. Vol. 27, p. 237-245.

Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M.C., Santana, R.M.C. 2012. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 2012. 109, p. 148-153.

Polge, H. 1973. Facteurs écologiques et qualité du bois. *Annals of forest Science*, 1973. Vol. 30, 3, p. 307-328.

—. 1978. Fifteen years of wood radiation densitometry. *Wood Science and Technology*, 1978. p. 187-196.

Polge, H., Lemoine, M., Deret, E. 1977. Étude de la variabilité spécifique et inter spécifique de la structure juvénile du bois chêne à l'aide d'un analyseur d'images. *Annals of Forest Science*, 1977. Vol. 34, 4, p. 285-292.

Prida, A., Boulet, J-C., Ducouso, A., Nepveu, G., Puech, J-L. 2006. Effect of species and ecological conditions on ellagitannin content in oak wood from an even-aged and mixed stand of *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl. *Annals Forest Science*, 2006. Vol. 63. DOI: 10.1051/forest:2006021.

Prida, A. et Puech, J.L. 2006. Influence of Geographical Origin and Botanical Species on the Content of Extractives in American, French, and East European Oak Woods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 8115-8126.

Ragland, K. W., Aerts, D. J., Baker, A. J. 1991. Properties of Wood for Combustion Analysis. *Bioresource Technology*, 1991. Vol. 37, p. 161-168.

Rais, A., Poschenriede, W., Pretzsch, H., van de Kuilen, J-W.G. 2014. Influence of initial plant density on sawn timber properties for Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco). *Annals of Forest Science*, 2014. DOI 10.1007/s13595-014-0362-8.

Repellin, V. 2006. Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modification des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique. *Thèse Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne*. 2006.

Repellin, V., Guyonnet, R. 2003. Evaluation of heat treated beech by non destructive testing. Author manuscript, published in "First European Conference on Wood Modification 2003 3 au 4 avril, Gand : Belgium (2003)", 2003.

Repellin, V., Guyonnet, R., 2005. Evaluation of heat treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*, 2005. Vol. 59, p. 28-34.

Ridley-Ellis, D., Moore, J., Lyon, A. 2008. Strength grading and the end user – lessons from the SIRT project at Napier University. Conference COST E53, 29-30 October 2008, Delft, The Netherlands, 2008. <http://www.coste53.net/downloads/Delft/>.

Rink, G., McBride, F.D. 1993. Variation in 15-year-old *Quercus robur* L and *Quercus alba* L heartwood luminance and speci. *Annales des Sciences Forestières*, 1993. Vol. 50, 1, p. 430s-434s. <hal-00882922>.

Rousset, P. 2004. Choix et valorisation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température: de la micro-paricule au bois massif. *Thèse*. Nancy : UHP Nancy 1, 2004. p. 8.

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

Sailer, M., Rapp, A., and Leithoff, H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. International Research Group Wood Preservation. Section 4-Processes. N°IRG/WP 00-40162, 2000.

Salman, S., Pétrissans, A., e Thévenon, M.F., Dumarçay, S., Gérardin, P. 2015. Decay and termite resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment. *European Journal of Wood and Wood Products*. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2015. DOI 10.1007/s00107-015-0972-3 - ISSN 0018-3768.

Schneider, C.A., Rasband, W.S. & Eliceiri, K.W. 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 2012. Vol. 9, 7, p. 671.

- Schütz, J-P. 1993.** La sylviculture de haute qualité du chêne en Suisse : concepts d'éducation et de traitement dans des conditions écologiquement marginales. *Annals of Forest Science*, 1993. Vol. 50, p. 553-562.
- Seborg, R. Tarkow, H., Stamm, A. 1953.** Effect of heat upon the dimensional stabilisation of wood. *J. For. Prod. Res. Soc.*, 1953. Vol. 3, 9, p. 59-67.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., Conrad, C. M. 1959.** An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Resources Journal*, 1959. Vol. 29, pp. 786-794.
- Sehlstedt-Persson, M. 2003.** Colour responses to heat treatment of extractives and sap from pine and spruce. Brasov, Romania : In: 8th International IUFRO Wood Drying Conference., 2003. p. 459-464.
- Shimizu, K., Teratani, F., Mihazaki, K., 1971a.** Effect of thermal treatment on wood hemicelluloses IV: Mechanism in early stage of xylan pyrolysis. *Journal of Japanese Wood research Society*, 1971a. Vol. 17, 4, p. 454-459.
- Shimizu, K., Teratani, F., Miyazaki, K., 1971b.** Effect of thermal treatment on wood hemicelluloses V: pyrolysis gas chromatography and chemical changes of xylan. *Journal of Wood Research Society*, 1971b. Vol. 17, 10, p. 456-463.
- Singleton, R., DeBell, D.S., Garner, B.L. 2003.** Effect of extraction on wood density of western hemlock (*Tsuga heterophylla* (Raf) Sarg.). *Wood and Fiber Science*, 2003. Vol. 35, 3, p. 363-369.
- Sivonen, H., Maunu, S., Sundholm, F., Jämsä, S. and Viitaniemi, P. 2002.** "Magnetic resonance studies of thermally modified wood". *Holzforschung*, 2002. Vol. 56, p. 648-654.
- Snackers, G., Nepveu, G., Guilley, E., Cantagrel, R. 2000.** Variabilités géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chênes sessiles français (*Quercus petraea* Liebl.): polyphénols, octalactones et phénols volatils. *Annals Forest Science*, 2000. Vol. 57, p. 251-260.
- Sonderegger, W., Mandallaz, D., Niemz, P. 2008.** An investigation of the influence of selected factors on the properties of spruce wood. *Wood Science and Technology*, 2008. Vol. 42, p. 281-298. DOI 10.1007/s00226-007-0173-2.
- Splechna, B., Dobry, J., Klinka, K. 1998.** Climate - Radial Growth Relationships in Some Major Tree Species of British Columbia. Forest Sciences Department, UBC, 2036-2424 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z4, 1998. www.forestry.ubc.ca/klinka.
- Splechna, B.E., Dobryas, J., Klinka, K. 2000.** Tree-ring characteristics of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook.) Nutt.) in relation to elevation and climatic fluctuations. *Annals of Forest Science*, 2000. Vol. 57, 2, p. 89-100.

Stamm, A., Burr, H., Kline, A. 1946. Stayb-wood-A heat stabilized wood. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1946. Vol. 38, 6, p. 630-634.

Stamm, A., Hansen, L. 1937. Minimizing wood stinkage and swelling. 1937.

St-Germain, J-L., Krause, C. 2008. Latitudinal variation in tree-ring and wood cell characteristics of *Picea mariana* across the continuous boreal forest in Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 2008. 38, p. 1397–1405. doi:10.1139/X08-008.

Straže, A., Gorišek, Ž. 2011. Influence of Initial Wood Quality and Drying Process on Utilization Grades of Sawn Spruce Timber. *DRVNA INDUSTRIJA*, 2011. Vol. 62, 1, p. 3-7. doi:10.5552/drind.2011.1030.

Straze, A., Klinger, R., Johansson, M., Gorisek, Z. 2010. The influence of material properties on the amount of twist of spruce wood during kiln drying. *European Journal of Wood and Wood Products*, Springer Verlag, 2010. Vol. 69, 2, p. 239-246. 10.1007/s00107-010-0422-1.

Sundqvist, B. 2004. Colour changes and acid formation in wood during heating. *Doctoral thesis*. Lulea University of Technology, 2004.

Sundqvist, B., Karlsson, O., Westermarck, U. 2006. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness. *Wood Science and Technology*, 2006. 40, p. 549–561. DOI 10.1007/s00226-006-0071-z.

Syrjanen, T., Kangas, E. 2000. Heat-treated timber in Finland. International Research Group Wood Pre. 2000. Section4-Presses, N°IRG/WP 00-40158., 2000.

Tiemann, H. 1920. Effect of different methods of drying on the strength and hygroscopicity of wood. 3 [a cura di] Lippincott. Co. J. P. *The kiln drying of lumbe*. 1920. p. 11.

Tjeerdsma, B.F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., Militz, H., 1998b. Characterisation of the thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz Roh-Werkstoff*, 1998b. Vol. 56, p. 149-153.

Tjeerdsma, B., Stevens, M., and Militz, H. 2000. Durability aspects of hydrothermal treated wood. International Research Group Wood Preservation. Section 4-Processes. N°IRG/WP 00-40160., 2000.

Trouy, M.C. 2015. Anatomie du bois: Formation, fonctions et identification. Éditions Quæ, 2015. ISBN: 978-2-7592-2349-7.

Troya, M., and Navarrette, A. 1994. Study of the degradation of retified wood through ultrasonic and gravimetric techniques. International Research Group Wood Preservation. Section 4-Processes. N°IRG/WP 94-40030., 1994.

Uprichard, J. M., Lloyd, J. A. 1980. Influence of tree age on the chemical composition of radiata pine. *New Zeland Journal of Forest Science*, 1980. 10, p. 551-557.

Venet, J. 1986. "Identification et classement des bois français", 2^e édition revue par R. Keller, ENGREF, Nancy

Viitaniemi, P., Jamsa, S. 1996. Puun modifionti lampokassittelylla (Modification of wood with heat treatment). Espoo 1996, VTT Juskaisuja - Publikationer 814, 1996.

Viitaniemi, P., Jämsä, S., Viitanen, H. 1997. Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products. 5678324 - U00567824 United states , 1997.

Walker, N.K., Dobb, R.S. 1988. Calculation of wood density from X-rays densitometer data. Wood Fiber and Science, 1988. Vol. 20, p. 35-43.

Walker, J. C. 2006. *Primary Wood Processing: Principles and Practice*. Borndrecht: Springer.

Weiland, J.J., 2000. Étude physico-chimique du traitement hermique du bois. Optimisation des paramètres du procédé de réтификаion. *Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université jean Monnet de Saint-Étienne*. 2000.

Weiland, J.J., Guyonnet, R. 1997. Retifiziertes Holz. 16. Verdichter Holzbau in Europa. Motivation, Erfahrung, Entwicklung. Dreilander Holztagung. 10. Joanneum Research Fachtagung. 2.-5.11.1997. Grazer Congress. Graz. Austria. 1997.

Weiland, J.J., Guyonnet, R., 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. Holz als Roh-und Werkstoff., 2003. Vol. 61, p. 216-220.

Wertz, J-L. 2009. ValBiom. 6èmes Rencontres de la Biomasse Gembloux – 21 octobre 2009

Westin, M., Rapp, A., and Nilson, T. 2006. "Field test of resistance of modified wood to marine borers. Wood Material Science and Engineering, 2006. Vol. 1, 1, p. 34-38.

Yalcin, M., Sahin, H.I. 2015. Changes in the chemical structure and decay resistance of heat-treated narrow-leaved ash wood. Maderas. Ciencia y tecnología, 2015. Vol. 17, 2, p. 435 - 446. DOI:10.4067/S0718-221X2015005000040.

Yildiz, S., Gezer, E. D., and Yildiz, Ü. C. 2006. "Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat". Build. Environ., 2006. Vol. 41, 12, p. 1762-1766.

Zhang, S.Y., Eyono, O.R., Nepveu, G., Mothe, F., Dhôte, J.F. 1993. Modelling wood density in European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) and simulating the silvicultural influence. Canadian Journal for Research, 1993. Vol. 23, p. 2587-2593.

Zobel, B. J, van Buijtenen, J. P. 1989. Wood Variation: Its Causes and Control. Springer Series in Wood Science, 1989. DOI 10 1007/978-3-642-74069-5..

Zobel, B. J., Stonecypher, R., Browne, C., Kellison, R. C., 1966. Variation and inheritance of cellulose in the southern pines. Tappi, 1966. Vol. 49, 9, p. 383-387.

Zobel, B. 1992. Silvicultural Effects on Wood Properties. IPEF International. Piracicaba, 1992. Vol. 37, 3, p. 31-38.

Zobel, B., Blair, R. 1976. Wood and pulp properties of juvenile wood and topwood of the southern pine. Appl. Polym. Syrup., 1976. 28, p. 421-433.

Zobel, B., McElwee, R. L. 1958. Variations of cellulose in loblolly pine. Tappi, 1958. 41, p. 167-170.