



Différence de couleur entre duramen et aubier du bois de Pin maritime : identification moléculaire, homogénéisation et évolution

Jérémy Mehats

► To cite this version:

Jérémy Mehats. Différence de couleur entre duramen et aubier du bois de Pin maritime : identification moléculaire, homogénéisation et évolution. Polymères. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0154 . tel-03159280

HAL Id: tel-03159280

<https://theses.hal.science/tel-03159280v1>

Submitted on 4 Mar 2021

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.



THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES DE BORDEAUX
SPÉCIALITÉ POLYMÈRES

Jérémy MEHATS

**Différence de couleur entre duramen et aubier du bois de Pin
maritime : Identification moléculaire, homogénéisation et
évolution**

Sous la direction du Pr. Stéphane GRELIER et du Dr. Etienne GRAU

Soutenue le 21/10/2020

Membres du jury :

M. CHARRIER Bertrand	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
M. DUMARCAY Stéphane	Professeur, LERMAB, Université de Lorraine	Rapporteur
M. CASTETS Laurent	Responsable R&D, Gascogne Bois	Examineur
M. PERUCH Frédéric	Directeur de recherche CNRS, Université de Bordeaux	Président
M. GRAU Etienne	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse
M. GRELIER Stéphane	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Mme HAM-PICHAVENT Frédérique	Docteur/IR, Université de Bordeaux	Invitée

« Le succès est la capacité d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme »
Winston Churchill

« Il y'a toujours au moins 2 solutions à un problème »
Elias de Kelliwic'h

« Les grandes choses ne sont pas réalisées par la force, mais par la persévérance »
Samuel Johnson

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et surtout de s'être déplacé malgré les conditions sanitaires délicates de cette année 2020. Je remercie tout particulièrement les professeurs Stéphane Dumarçay et Bertrand Charrier pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit et pour leurs remarques et conseils pertinents. Je remercie également le président du jury, le Dr Frédéric Péruch pour la discussion plus qu'intéressante que nous avons eu au cours de la soutenance.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mes directeur et co-directeur de thèse, respectivement le Pr Stéphane Grelier et le Dr Etienne Grau ainsi qu'à mon responsable industriel Mr Laurent Castets. Leurs conseils toujours très avisés au cours de nos nombreuses réunions m'ont permis d'évoluer tant professionnellement que personnellement.

Cette thèse a été financée par l'entreprise Gascogne Bois et je tiens à remercier le PDG, M. Dominique Coutière d'avoir cru en ce projet. J'ai eu la chance et le plaisir de côtoyer une équipe formidable au cours de mes visites sur le site de Gascogne bois Castets. J'adresse mes plus sincères remerciements à M. David Habatjou, Mme Catherine Lalanne, Mlle Laura Dussul, M. Benjamin Juglin, M. Nicolas Bordenave, Mme Delphine Labeyrie, M. Jean-Claude Bérek et M. Eugène-Henri Tissier pour leur accueil et leur sympathie.

J'ai réalisé cette thèse au sein du LCPO à partir de mars 2017 cependant mon histoire dans ce laboratoire a commencé bien plus tôt dès mon stage de Licence en 2014. Je souhaite donc remercier l'ensemble des personnes qui ont participé à ma formation et m'ont donné le goût pour la recherche scientifique.

Je remercie tout d'abord le Dr Frédérique Ham-Pichavant, la première personne à m'avoir accueilli au sein du LCPO et à m'avoir formé. Bien des années sont passées depuis et pourtant ta bonne humeur et ta sympathie sont restées inchangées. Tu participes chaque jour à installer un climat de sérénité qui fait du « sombre » N0 un lieu chaleureux

Je remercie les différents thésards devenus docteurs qui ont encadré mes stages de licence et de master, respectivement le Dr. Maud Chemin et le Dr. Camille Bakkali-Hassani. En participant à leur projet de thèse, j'ai pu acquérir un grand nombre de compétences et surtout j'ai pu développer une grande autonomie dans mon travail grâce à la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie M. Clément Pujo, étudiant que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant son stage de licence. J'ai particulièrement apprécié ta bonne humeur, ton envie d'apprendre et ta motivation tout au long de ces 2 mois et je te remercie pour le travail conséquent que tu as fourni.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres permanents du laboratoire qui m'ont une aide précieuse dans le travail analytique : Mme Anne-Laure Wirotius, Mme Amélie Vax-Wéber, M. Cédric Le Coz, M. Paul Marques, M. Eric Virol, M. Gérard Dimier et M. Sylvain Bourasseau. Je remercie également les membres permanents qui ont pu m'aiguiller dans toutes les démarches administratives : Mme Dominique Richard, Mme Corinne Goncalves De Carvalho, et M. Claude Le Pierres.

Je remercie l'ensemble de mes collègues que j'ai connu au cours de ces 3 dernières années avec qui j'ai passé de très bons moments : Pauline, Erwan, Fiona Péroline, Nicolas, Victor, Thaïssa, Anderson, Hanaé, Valentin, Samir, Assia, Nadia S., Peter, Dijwar, , David, Chloé, Léa, Tim, Michelle, Coralie, Elodie, Martin, Anouk, Pierre, Megi, Clémence, Fanny, Mostafa, Marie, Vusala, Pablo, Pedro, Nadia M., Diana, Tingting, Hang., Romane, Benji, Dounia, Laura, Camille, Jean-Baptiste, Guillaume C. Guillaume Ch., Guillaume G., Louis, Marie R., Margot, Jérémie, Pierre B., Quentin S., Stéphanie V., Wafa...

Je voudrais également remercier tous les membres de ce groupe formidable : le « Check de Pattounes ». Vous avez été une véritable bouffée d'oxygène à une époque cruciale de ma thèse et je ne pourrais jamais assez vous remercier pour tous ces supers moments passés tous ensemble : Jessie Jacob (en particulier pour le temps que tu as consacré à la relecture de ma thèse et de mon diaporama de soutenance), Sylvain Bourasseau, Anne Loron, la Triforce, Manon Levêque, Boris Bizet, Florian Aubrit, Florian Briée, Florian Dubois, Jamie Rubinstein Martin Camus, Christopher Costa, Cédric Cabral (le seul et unique Ninja Picture), le chalet des âmes perdues, la team galérien, les Full Metal Chemists, le N0-29 (Best bureau ever !)...

Je remercie également les membres de mon laboratoire d'adoption qui m'ont accueilli lors des fermetures du LCPO : Delphine Winstel, Mathilde Gadrat, Edouard Pélonnier, Justine Laboyrie Pauline Rousserie.

Je remercie la « Team costume » : Margaux Haurat et Antoine Forens qui m'ont aidé à trouver ce fameux costume au cours d'une épopée incroyable à travers les terres inexplorées de la mode.

Je remercie également Aurélie Nésilda Cazeaux et Thomas Hammerer, mes plus anciens amis, d'avoir fait le déplacement pour assister à ma soutenance, je suis vraiment heureux d'avoir pu partager ce moment avec vous.

Je remercie Alicia Jouin et Dorian Sonet, je ne compte plus les moments inoubliables passés ensembles, les fous rires mais également les larmes. Je pense que ma thèse n'aurait pas abouti de cette façon si je ne vous avais pas eu à mes côtés pour me soutenir. Je ne pourrais jamais assez vous remercier pour tout et je souhaite une longue vie à notre amitié.

Je finirais en remerciant mes cousines pour ces bons moments passés au cours des cousinades, trop courtes à chaque fois mais tellement géniales.

Enfin je remercie mes parents. La thèse est une épreuve difficile au cours de laquelle on passe par toutes les phases émotionnelles et pourtant votre soutien a toujours été infailible, je vous remercie d'avoir été présents à chaque instant, d'avoir su me conseiller et me guider aux moments cruciaux où j'aurai pu m'égarer et j'espère vous avoir rendu fier.

Sommaire Général

Table des abréviations.....	13
Table des formules	14
Introduction Générale.....	15
Chapitre I : Analyse bibliographique	19
I.1. Généralités sur le bois	22
I.1.1. Etude de l'organisation macroscopique du bois et formation du duramen	22
I.1.2. Composition chimique du bois	24
I.1.2.1. La cellulose.....	25
I.1.2.2. Les hémicelluloses	26
I.1.2.3. La lignine.....	27
I.1.2.4. Les extractibles	29
I.1.2.4.1. Répartition dans le bois.....	29
I.1.2.4.2. Les terpènes.....	31
I.1.2.4.3. Les phénols et polyphénols	34
I.1.2.4.3.a. Les acides et aldéhydes phénoliques	36
I.1.2.4.3.b. Les dérivés stilbénoides	37
I.1.2.4.3.c. Les lignanes.....	37
I.1.2.4.3.d. Les flavonoïdes.....	38
I.1.2.4.3.e. Les tanins.....	39
I.1.2.4.4. Autres extractibles.....	44
I.2. Couleur et colorimétrie [37]–[39]	45
I.2.1. La couleur : approche théorique.....	45
I.2.2. La couleur du bois.....	46
I.2.2.1. Chromophores issus de la lignine.....	46
I.2.2.2. Différence de couleur entre duramen et aubier : influence des extractibles	48
I.2.3. La colorimétrie [37]–[39].....	53

1.2.3.1.	Le système CIE RGB 1931	54
1.2.3.2.	Le système CIE XYZ 1931.....	55
1.2.3.3.	Le système CIE L*a*b* 1976.....	56
1.2.3.4.	Mesure de la couleur du bois [57]	57
I.3.	Modification de la couleur du bois	58
1.3.1.	Modification de la couleur par traitement thermique	58
1.3.1.1.	PLATO (Providing Lasting Advanced Timber Option).....	59
1.3.1.2.	Rétification® [59].....	59
1.3.1.3.	Thermowood® [61].....	60
1.3.1.4.	Firmolin® [62]	60
1.3.1.5.	Influence des traitements thermiques sur la composition chimique et la couleur	61
1.3.2.	Modification de la couleur par irradiation lumineuse [78]–[81].....	65
1.3.3.	Modification de la couleur par traitement chimique	70
1.3.3.1.	Impact des agents de préservation sur la couleur du bois.....	71
1.3.3.2.	Modification des fonctions hydroxyles	72
1.3.3.2.1.	Acétylation du bois	72
1.3.3.2.2.	Ethérification du bois.....	73
1.3.3.2.3.	Carbamoylation du bois.....	75
1.3.3.2.4.	Réaction avec le DMDHEU (1,3-DiMéthyloyl-4,5-DiHydroxyEthylèneUrée) [109], [126]	75
1.3.3.2.5.	Réaction avec l'alcool furfurylique[109], [133]	76
1.3.3.2.6.	Influence des modifications chimiques sur la couleur du bois.....	77
1.3.3.3.	Modification de la couleur par les procédés papetiers.....	80
1.3.3.3.1.	Blanchiment au peroxyde d'hydrogène	81
1.3.3.3.1.a.	Réaction du peroxyde d'hydrogène avec les chromophores.....	82
1.3.3.3.1.b.	Paramètres influençant le traitement au peroxyde d'hydrogène[153].....	85
1.3.3.3.1.c.	Impact du traitement au peroxyde d'hydrogène sur la couleur du bois : ...	87

I.3.3.3.2. Traitement à l’ozone	89
I.3.3.3.2.a. Action de l’ozone sur les composés du bois	91
I.3.3.3.2.b. Paramètres influençant l’efficacité du traitement à l’ozone.....	94
I.4. Conclusion et objectifs.....	96
I.5. Références	97
Chapitre II : Extraction et identification des chromophores du bois de pin maritime	109
II.1. Introduction.....	111
II.2. Matériels et méthodes	111
II.2.1. Matériels.....	111
II.2.1.1. Echantillons de bois	111
II.2.1.2. Solvants et produits chimiques	112
II.2.2. Méthodes	113
II.2.2.1. Broyage des échantillons de bois.....	113
II.2.2.2. Détermination du taux d’humidité du bois	114
II.2.2.3. Extraction solide/liquide	114
II.2.2.4. Analyses de spectroscopie par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)	114
II.2.2.5. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée	114
II.2.2.6. Analyses de spectroscopie UV-visible (UV-V)	114
II.2.2.7. Analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).....	115
II.2.2.8. Analyses de chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID).....	115
II.2.2.9. Analyses colorimétriques	116
II.3. Répartition des extractibles en fonction de la hauteur dans l’arbre.....	116
II.4. Extraction et identification des chromophores	118
II.4.1. Méthode d’extraction à un solvant	119
II.4.2. Méthode d’extraction à deux solvants.....	122
II.4.3. Méthode d’extraction à quatre solvants	131

II.5. Influence d'un séchage sur la composition chimique en extractibles	139
II.6. Bilan et perspectives	152
II.7. Références	154

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois157

III.1.Introduction.....	160
III.2.Matériels et méthodes	160
III.2.1. Matériels.....	160
III.2.1.1. Echantillons de bois	160
III.2.1.2. Solvants et produits chimiques	161
III.2.2. Méthodes	161
III.2.2.1. Broyage des échantillons de bois.....	161
III.2.2.2. Traitements d'homogénéisation de la couleur du bois	162
III.2.2.3. Traitements de modification de la couleur.....	162
III.2.2.3.1. Traitement au peroxyde d'hydrogène.....	162
III.2.2.3.2. Traitement à la soude	163
III.2.2.3.3. Traitement au métasilicate de sodium	163
III.2.2.4. Suivi de la concentration en H ₂ O ₂ au cours d'un traitement.....	163
III.2.2.4.1. Méthode colorimétrique : dosage par le permanganate de potassium.....	163
III.2.2.4.2. Méthode spectroscopique : dosage par le complexe nécuproïne/cuivre.....	164
III.2.2.5. Extraction solide/liquide	164
III.2.2.6. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée	164
III.2.2.7. Analyses colorimétriques	165
III.2.2.8. Vieillissement par irradiation UV	165
III.3.Traitement au peroxyde d'hydrogène : étude préliminaire	165
III.3.1. Influence du traitement sur la composition chimique du bois et sur la couleur	165
III.3.2. Traitements intermédiaires : influence des constituants de la solution (eau, métasilicate, soude).....	171

III.3.3. Traitement soude + métasilicate : variation de concentration en soude.....	176
III.4. Traitement au peroxyde d'hydrogène : modulation de paramètres	179
III.4.1. Influence du pourcentage en soude	179
III.4.2. Evolution de la couleur en fonction de la durée de traitement.....	183
III.4.3. Evolution de la concentration en H ₂ O ₂	184
III.5. Evolution de la couleur des bois traités : vieillissement sous irradiation UV	186
III.6. Bilan et perspectives	192
III.7. Références	195

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires.....199

IV.1. Introduction.....	201
IV.2. Matériels et méthodes	202
IV.2.1. Matériels.....	202
IV.2.1.1. Echantillons de bois	202
IV.2.1.2. Produits chimiques.....	203
IV.2.2. Méthodes	204
IV.2.2.1. Broyage des échantillons de bois.....	204
IV.2.2.2. Traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif.....	204
IV.2.2.3. Ozonation du bois en solution	204
IV.2.2.4. Ozonation de bois humidifié.....	205
IV.2.2.5. Extraction solide/liquide	206
IV.2.2.6. Détermination de la teneur en eau	206
IV.2.2.7. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée	207
IV.2.2.8. Analyses colorimétriques	207
IV.3. Traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif : substitution de la soude	207
IV.4. Ozonation de poudres de bois.....	212
IV.4.1. Procédé en solution.....	212
IV.4.1.1. Modification de la couleur et impact du traitement sur la composition chimique des poudres.....	212

IV.4.1.2.	Influence de l'ozonation sur les extractibles.....	217
IV.4.2.	Ozonation de bois humidifié	220
IV.5.	Conclusion	225
IV.6.	Références	227
Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués).....		231
V.1.	Introduction.....	233
V.2.	Matériels et méthodes	233
V.2.1.	Matériels.....	233
V.2.1.1.	Echantillons de bois	233
V.2.1.2.	Solvants et produits chimiques	234
V.2.2.	Méthodes	234
V.2.2.1.	Traitements d'homogénéisation de la couleur du bois	234
V.2.2.1.1.	Traitement au peroxyde d'hydrogène 1	235
V.2.2.1.1.a.	Immersion dans le milieu réactionnel.....	235
V.2.2.1.1.b.	Application au pinceau	235
V.2.2.1.2.	Traitement au peroxyde d'hydrogène 2 (alternatif).....	235
V.2.2.2.	Analyses colorimétriques	236
V.2.2.3.	Vieillissement par irradiation UV	236
V.3.	Traitement de bois massif	236
V.3.1.	Immersion du bois dans la solution de traitement.....	237
V.3.2.	Méthode par application au pinceau (ou brossage)	240
V.3.3.	Bilan des deux méthodes et étude de vieillissement sous irradiation UV.....	242
V.4.	Traitement de carrelets lamellés-collés.....	247
V.5.	Conclusion et perspectives.....	255
V.6.	Annexes	258
V.7.	Références	260
Conclusion Générale		263

Table des abréviations

AOX's : Composés organochlorés absorbables (*absorbable organics halides*)

ATR : Réflectance totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance*)

BSTFA : N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

CoA : Co-enzyme A

DMDHEU : 1,3-Diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée

DMF : Diméthylformamide

DMP : 2,10-diméthylphénanthroline (Néocuproïne)

DMSO : Diméthylsulfoxyde

ECF : procédé sans chlore élémentaire (*Elemental Chlorine Free*)

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GC-FID : Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (*Gas Chromatography – Flame Ionization Detector*)

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*)

Hw : Duramen (*Heartwood*)

MMA/AIBN : Méthacrylate de méthyle / Azobisisobutyronitrile

Motif G : Motif guaiacyl

Motif H : Motif *p*-hydroxyphényle

Motif S : Motif syringyle

MTBE : Méthyl *tert*-butyl éther

Mw : Masse molaire moyenne en masse

NIST: *National Institute of Standards and Technology*

PDI : Indice de polydispersité

PTCM : Pâte chimico-thermomécanique

PTM : Pâte thermomécanique

Py-GC-MS : Pyrolyse-chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (*Pyrolysis-Gas Chromatography – Mass Spectrometry*)

RMN : Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

RMN ¹³C : Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

Sw : Aubier (*Sapwood*)

TCF : Procédé sans composé chloré (*Totally Chlorine Free*)

TMCS : Chlorure de triméthylsilyl

TT : Traitement thermique en atmosphère oxydante

TTi : Traitement thermique en atmosphère inerte

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet-Visible

WPG : *Weight percent gain*

Table des formules

CDCl_3 : Chloroforme deutérié

H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène

KMnO_4 : Permanganate de potassium

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: Hydroxyde de magnésium

NaOH : Hydroxyde de sodium

Na_2SiO_3 : Métasilicate de sodium

Introduction Générale

Introduction Générale

Le pin maritime est une essence appartenant au groupe des gymnospermes (classe des conifères) et faisant partie de la famille des pinacées, principalement retrouvée en Corse et dans la forêt des Landes. Espèce endémique de cette région, son exploitation a suivi deux étapes successives :

- Elle a débuté à partir du 19^{ème} siècle sous l'impulsion de Napoléon III qui, dans le but d'assainir les terres marécageuses, a procédé à un aménagement du territoire. Il était alors nécessaire de choisir une espèce de bois supportant l'acidité du terrain ainsi que les sols pauvres et sablonneux, le pin maritime est alors apparu comme un candidat de choix.
- Une politique de ligniculture a progressivement remplacé la sylviculture traditionnelle suite aux graves incendies ayant ravagés plus de 50 000 ha de forêt en 1949.

Le pin maritime a tout d'abord été utilisé pour sa résine extraite par le procédé de gemmage, qui permettait d'obtenir des synthons de base pour l'industrie chimique. Son bois quant à lui a servi à la confection de poteaux destinés à soutenir les galeries des mines d'exploitation de charbon pendant l'ère industrielle. Avec l'avènement de la chimie pétrosourcée, seul le bois a continué à être employé en particulier pour ses propriétés mécaniques intéressantes : module d'élasticité élevé (8800 MPa), une masse volumique faible (550 kg/m³, jusqu'à 750 kg/m³ pour les bois gemmés). Le pin maritime possède également de longues fibres (2,5 à 5 mm contre 0,8 à 2,5 mm pour les angiospermes ou feuillus), caractéristique intéressante pour l'élaboration d'emballages (procédé Kraft) ou de pâtes à papier à hautes puretés en cellulose.

Grâce à cette ressource de qualité, de nombreuses entreprises installées dans le département des Landes (547 entrepreneurs) élaborent des produits finis destinés aux domaines de la construction et de l'ameublement entre autres. Fondé en 1925 par une association de sylviculteurs, la papeterie Gascogne a rapidement développé une activité bois, intégrant les 3 types de transformation suivantes :

- La 1^{ère} transformation : les billons sont chargés sur la ligne de sciage, écorcés puis sciés. Les planches récoltées sont ensuite séchées afin d'atteindre un taux d'humidité de 12% et enfin elles sont triées en fonction de l'application visée.
- La seconde transformation consiste dans un premier temps à identifier les défauts présents dans les lames de bois séchées à l'aide d'un scanner, elles sont ensuite aboutées (longueur variable en fonction du type d'aboutage : 7,1 m pour un aboutage à chants, 6 m pour un aboutage à plat) puis rabotées. Ces planches aboutées peuvent ensuite servir à la confection d'éléments plus complexes tels que les carrelés lamellés-collés (associations de deux ou trois lames aboutées par collage).

Introduction Générale

- La 3^{ème} transformation regroupe les différents traitements de préservation (autoclave) et de finition (peinture, vernis) appliqués avant le conditionnement puis la mise en vente.

Gascogne Bois s'est positionnée dans la filière comme le premier fournisseur de bois pour la fabrication de palettes et de d'emballages (170000 m³). La société est également spécialisée dans l'élaboration de bois usinés destinés à la menuiserie (carrelets lamellés-collés-aboutés, placage/enrobage), mais aussi dans le bois décoratif pour des applications intérieures ou extérieures (parquets, terrasse, parement mural).

L'aspect visuel est un paramètre essentiel à maîtriser, la présence de défauts (poches de résines, nœuds) pouvant conduire à une dépréciation de la valeur marchande du produit fini. La couleur du bois fait également partie de ces paramètres à contrôler.

Une grume de pin maritime après écorçage est constituée de 2 parties principales : le duramen et l'aubier. Le premier est caractérisé par sa couleur rouge-brun tandis que le second possède une teinte jaune, plus claire. Les planches provenant de la découpe de ce billon peuvent donc être issues de l'une de ces deux zones ou des deux à la fois ce qui engendre alors une inhomogénéité de surface et donc un défaut esthétique (**figure 1**).



Figure 1 : Planches de bois de pin maritime

C'est dans ce contexte que la société Gascogne Bois a décidé de s'associer avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de l'Université de Bordeaux et de financer cette thèse. Les objectifs des travaux qui vont être détaillés par la suite ont été de comprendre l'origine de cette différence de couleur entre duramen et aubier dans un premier temps, puis d'élaborer une stratégie pour réduire voire supprimer cette différence de coloration entre les 2 zones dans une seconde étape.

Dans **le premier chapitre** de ce manuscrit, une analyse bibliographique a été réalisée :

Introduction Générale

- Dans la 1^{ère} partie, les différents constituants et la composition chimique du bois sont présentés
- La 2^{nde} partie aborde à la fois une approche théorique et pratique de la couleur ainsi que les méthodes de caractérisations.
- Dans la 3^{ème} partie, les méthodes permettant de modifier la coloration du bois (traitements thermiques, irradiations, traitements chimiques, procédés papetiers) sont décrites.

Le **second chapitre** détaille les différentes méthodes d'extractions ainsi que les expériences destinées à caractériser les composés extraits à partir de poudres de bois de pin maritime. L'objectif de cette étude est de pouvoir identifier les chromophores qui sont à l'origine de la différence de couleur entre aubier et duramen.

Le **troisième chapitre** présente les résultats des traitements d'homogénéisation de la couleur mis en place sur des poudres de duramen et d'aubier. Le procédé est basé sur la chimie du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin (soude) tel qu'employé par les industries papetières pour le blanchiment des pâtes. L'influence de ce traitement sur la couleur du bois mais également sur la composition chimique du pin maritime va être présentée. La variation de différents facteurs (pourcentage en soude, durée du traitement) et l'impact sur les paramètres colorimétriques vont être abordés. Enfin une étude de vieillissement sous irradiation UV a été menée afin d'appréhender le comportement des échantillons traités (évolution de la couleur, des espèces chimiques).

Le **quatrième chapitre** poursuit l'étude développée dans le chapitre III et présente les résultats de traitements alternatifs : un procédé dans lequel la soude est substituée par l'hydroxyde de magnésium et deux autres dans lesquels l'ozone est utilisé comme espèce oxydante pour traiter des poudres de bois en solution ou ayant subi une humidification (contrôle de la teneur en eau du bois). L'influence sur les extractibles de ces traitements a également été étudiée (pourcentages extraits, analyses infrarouge).

Finalement dans le **dernier chapitre**, une étude a été menée en vue d'un développement pré-industriel : les traitements d'homogénéisation de couleur ont été appliqués sur des échantillons de bois massif (plaquettes et carrelets plaqués). L'influence du mode de traitement (immersion de la plaquette ou application de la solution au pinceau) a été analysée dans un premier temps, puis l'impact de la substitution de la soude par l'hydroxyde de magnésium a été suivi dans une seconde étape. Les échantillons ont également été soumis à un vieillissement sous irradiation UV pour étudier l'évolution de la couleur.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Sommaire

I.1. Généralités sur le bois	22
I.1.1. Etude de l'organisation macroscopique du bois et formation du duramen	22
I.1.2. Composition chimique du bois	24
I.1.2.1. La cellulose.....	25
I.1.2.2. Les hémicelluloses	26
I.1.2.3. La lignine.....	27
I.1.2.4. Les extractibles	29
I.1.2.4.1. Répartition dans le bois	29
I.1.2.4.2. Les terpènes.....	31
I.1.2.4.3. Les phénols et polyphénols	34
I.1.2.4.3.a. Les acides et aldéhydes phénoliques	36
I.1.2.4.3.b. Les dérivés stilbénoides	37
I.1.2.4.3.c. Les lignanes.....	37
I.1.2.4.3.d. Les flavonoïdes.....	38
I.1.2.4.3.e. Les tanins	39
I.1.2.4.4. Autres extractibles.....	44
I.2. Couleur et colorimétrie [38]–[40]	44
I.2.1. La couleur : approche théorique.....	45
I.2.2. La couleur du bois.....	46
I.2.2.1. Chromophores issus de la lignine.....	46
I.2.2.2. Différence de couleur entre duramen et aubier : influence des extractibles	48
I.2.3. La colorimétrie [38]–[40]	53
I.2.3.1. Le système CIE RGB 1931	54
I.2.3.2. Le système CIE XYZ 1931.....	55
I.2.3.3. Le système CIE L*a*b* 1976.....	56
I.2.3.4. Mesure de la couleur du bois [58]	57
I.3. Modification de la couleur du bois	58
I.3.1. Modification de la couleur par traitement thermique	58

Chapitre I : Analyse bibliographique

I.3.1.1.	PLATO (Providing Lasting Advanced Timber Option).....	59
I.3.1.2.	Rétification® [60]	59
I.3.1.3.	Thermowood® [61].....	60
I.3.1.4.	Firmolin® [62]	60
I.3.1.5.	Influence des traitements thermiques sur la composition chimique et la couleur	61
I.3.2.	Modification de la couleur par irradiation lumineuse [78]–[81].....	65
I.3.3.	Modification de la couleur par traitement chimique	70
I.3.3.1.	Impact des agents de préservation sur la couleur du bois.....	71
I.3.3.2.	Modification des fonctions hydroxyles	72
I.3.3.2.1.	Acétylation du bois	72
I.3.3.2.2.	Ethérification du bois.....	73
I.3.3.2.3.	Carbamoylation du bois.....	75
I.3.3.2.4.	Réaction avec le DMDHEU (1,3-DiMéthyloyl-4,5-DiHydroxyEthylèneUrée) [109], [126]	75
I.3.3.2.5.	Réaction avec l'alcool furfurylique[109], [133]	76
I.3.3.2.6.	Influence des modifications chimiques sur la couleur du bois.....	77
I.3.3.3.	Modification de la couleur par les procédés papetiers.....	80
I.3.3.3.1.	Blanchiment au peroxyde d'hydrogène	81
I.3.3.3.1.a.	Réaction du peroxyde d'hydrogène avec les chromophores.....	82
I.3.3.3.1.b.	Paramètres influençant le traitement au peroxyde d'hydrogène[153].....	85
I.3.3.3.1.c.	Impact du traitement au peroxyde d'hydrogène sur la couleur du bois : ...	87
I.3.3.3.2.	Traitement à l'ozone	89
I.3.3.3.2.a.	Action de l'ozone sur les composés du bois	91
I.3.3.3.2.b.	Paramètres influençant l'efficacité du traitement à l'ozone.....	94
I.4.	Conclusion et objectifs.....	96
I.5.	Références	97

I.1. Généralités sur le bois

I.1.1. Etude de l'organisation macroscopique du bois et formation du duramen

Le tronc est une structure composée de différentes couches [1] (de l'extérieur vers l'intérieur) :

- L'écorce, partie la plus exposée du bois qui sert de couche barrière contre les attaques de nuisibles tels que les insectes, les champignons.
- Le cambium est la zone dans laquelle sont produites les cellules du bois qui vont par la suite se différencier : vers l'extérieur du bois, les cellules forment le phloème et vers l'intérieur elles forment le xylème qui va ensuite constituer l'aubier puis le duramen. La croissance du bois débute au printemps, se poursuit durant l'été et cesse en automne et en hiver. Le bois d'été et le bois de printemps sont différents par la taille des cellules produites : les cellules du bois d'été sont plus petites que celles du bois de printemps en raison des conditions climatiques moins favorables, notamment les fortes chaleurs qui peuvent engendrer un stress hydrique. La croissance du bois est par conséquent ralentie durant l'été et les cellules formées ont par conséquent un diamètre réduit (15-25 μm contre 30-50 μm pour le bois de printemps) et une paroi plus épaisse (2 à 3 μm contre 4 à 8 μm pour le bois initial). Il est également possible de les distinguer par la couleur, la couche de bois d'été étant plus foncée que celle de bois de printemps. L'association de ces deux couches forme une entité appelée la cerne qui représente l'accroissement annuel de l'arbre.
- L'aubier est constitué de cellules vivantes permettant la conduction de la sève au sein du tronc mais aussi le stockage d'éléments de réserve.
- Le duramen ou bois de cœur est une couche issue de l'évolution de l'aubier au cours du temps (phénomène de duraminisation). Le bois de cœur est constitué de cellules mortes qui ne permettent plus la conduction de sève.
- La zone de transition entre le duramen et l'aubier dans laquelle intervient des phénomènes chimiques et biologiques impliqués dans le processus de duraminisation.

Les différentes couches formant le tronc de l'arbre sont présentées en **figure 1** :

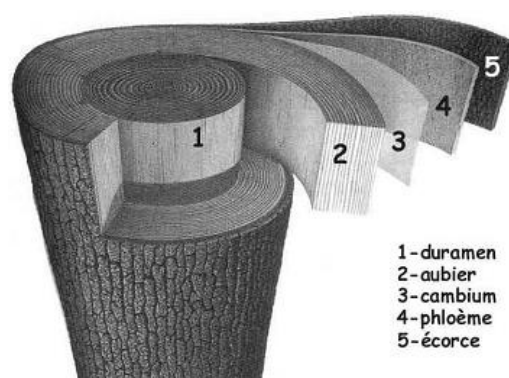


Figure 1 : Organisation du tronc

Au niveau cellulaire, le bois de résineux est constitué de plusieurs entités (**figure 2A**) :

- Les trachéides, qui s'orientent dans le sens longitudinal, sont les cellules qui ont à la fois le rôle de conduction de la sève brute dans le tronc mais aussi celui de soutien. C'est notamment le cas des trachéides de bois d'été possédant une membrane plus épaisse.
- Les cellules radiales sont quant à elles orientées dans le sens axial (de l'extérieur vers l'intérieur de l'arbre) et ont un rôle de stockage des éléments de réserve. Des ponctuations aréolées sont réparties dans la paroi cellulaire et assurent le transfert de résine entre les trachéides
- Les canaux résinifères (**figure 2C**) sont constitués de plusieurs couches de cellules parenchymateuses, la plus proche de la lumière étant en charge de la production de la résine. Ces canaux s'orientent aussi bien dans le sens longitudinal que radial et assurent la protection de l'arbre en cas d'attaques extérieures par exsudation de la résine.

Cette organisation typique des résineux est retrouvée chez le pin maritime, la structure des feuillus comporte quelques différences : présence de vaisseaux conducteurs de sèves, présence de pores au lieu des trachéides. La masse volumique de ce bois est également plus importante : 500 à 800 kg.m⁻³ pour les feuillus contre 300 à 600 kg.m⁻³ pour les résineux.

Les trachéides sont séparées et reliées par une membrane appelée lamelle mitoyenne. La paroi des trachéides est divisée en 2 couches : la paroi primaire présente dès la formation de la cellule et la paroi secondaire (constituée de 3 sous-couches S1, S2 et S3) qui apparaît au fur et à mesure de la différenciation cellulaire. L'organisation de ces couches est importante car elle permet d'assurer le maintien du tronc face aux contraintes mécaniques (**figure 2B**).

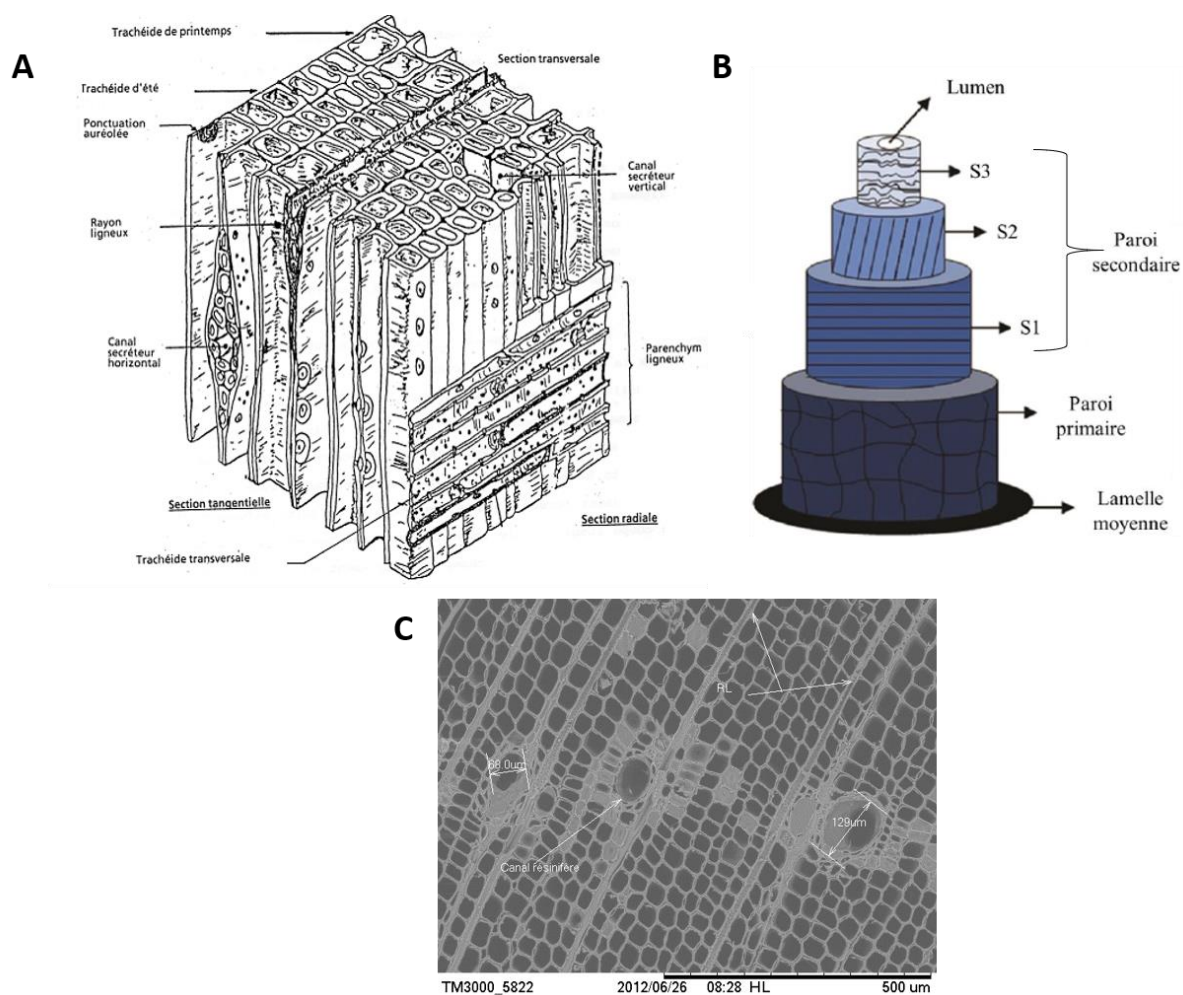


Figure 2 : A) Structure d'un bois de résineux ; B) Organisation des trachéides

C) Coupe microscopique d'un canal résinifère de Sapin douglas

I.1.2. Composition chimique du bois

Le bois possède une composition chimique complexe et très variée, associant à la fois des macromolécules telles que la cellulose et les hémicelluloses assurant entre autres le rôle de matrice et d'architecture mais aussi la lignine ayant un rôle de cohésion. Des composés de masse molaire plus faible appelés les extractibles sont également retrouvés, ils participent notamment à la durabilité de l'arbre mais aussi à la couleur du bois.

Le **tableau 1** donne les pourcentages de chacun de ces composés pour différentes essences de bois.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Tableau 1 : Composition chimique de différentes espèces de feuillus et de résineux [2]

Bois	Gymnospermes		Angiospermes	
	Sapin	Pin Maritime	Chêne	Hêtre
Cellulose (%)	48,2	47,1	44	44,8
Hémicelluloses (%)	20,5	25,2	19	38,2
Lignine (%)	26,9	25,6	20	22,5
Substances protéiques (%)	0,6	0,9	/	1,1
Résines (%)	1 à 1,8	2 à 4	0,7	0,3 à 0,9
Cendres (%)	0,66	0,3	0,4	0,83

La répartition des 3 macromolécules dans les différentes zones du bois est variable selon l'essence mais également selon les couches considérées, leur organisation est donnée en **figure 3**.

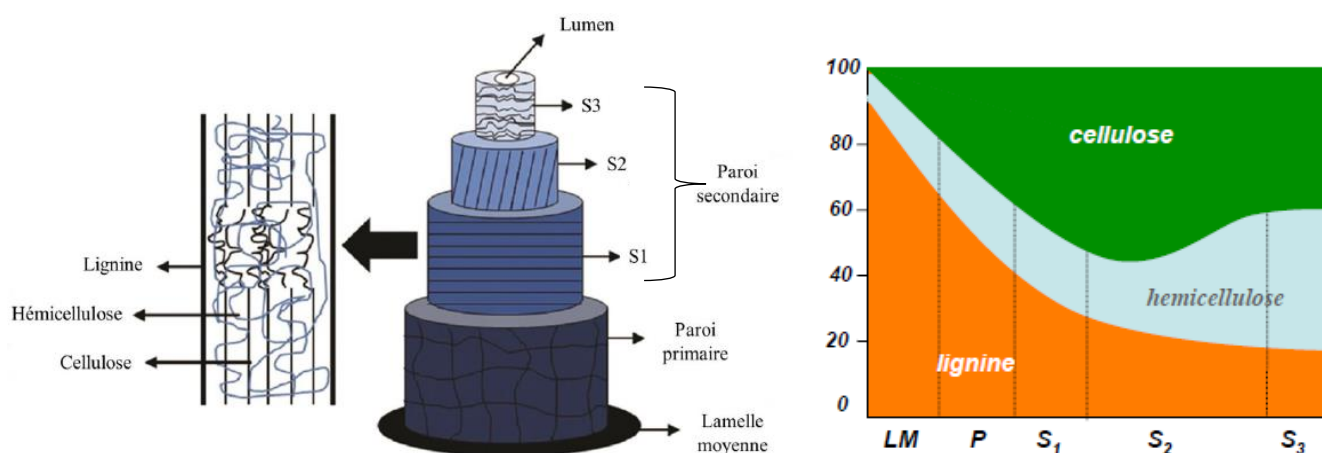


Figure 3 : Organisation des biopolymères au sein de la paroi cellulaire

I.1.2.1. La cellulose

La cellulose est le composant majoritaire des espèces lignocellulosiques (50 % de la masse sèche environ). C'est également le polymère naturel le plus abondant, devant le chitosane et la lignine. Ce composé est constitué d'un enchainement de dimères de résidus β -D-anhydroglucopyranose (motif appelé cellobiose) liés entre eux par des liaisons glycosidiques de types β -1 $\rightarrow$ 4 (**Schéma 1**). Le degré de polymérisation de la cellulose peut varier entre 1000 et 30000 en fonction de l'espèce considérée [2].

Chapitre I : Analyse bibliographique

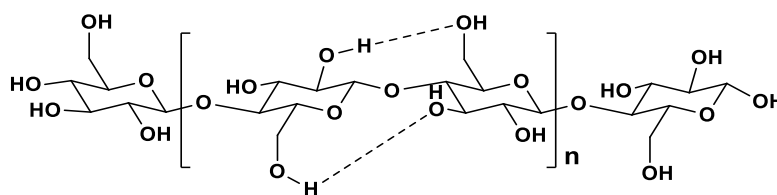


Schéma 1 : Formule chimique de la cellulose

La cellulose, localisée dans les parois des trachéides, s'organise sous forme de microfibrilles et possède à la fois une partie amorphe et une partie cristalline par formation de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Cette structure confère de la rigidité au bois et lui assure une bonne résistance mécanique, notamment face à la traction.

I.1.2.2. Les hémicelluloses

L'hémicellulose est le deuxième polymère retrouvé au sein du bois. Plusieurs monosaccharides tels que le xylose, le mannose, l'arabinose (**Schéma 2**) peuvent former ce polymère si bien que l'on parle plutôt « des hémicelluloses ». Ces unités élémentaires sont également substituées par différents motifs (acide glucuronique...).

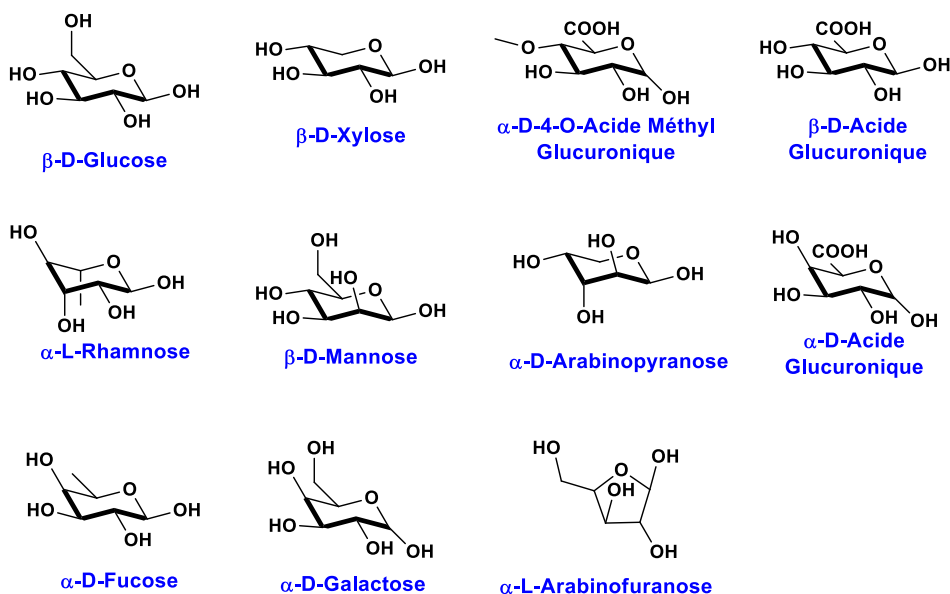


Schéma 2 : Unités saccharidiques constituant les hémicelluloses

Selon l'essence considérée (angiospermes ou gymnospermes), les hémicelluloses adoptent une structure différente (motif élémentaire de la chaîne principale, substituants...).

Chapitre I : Analyse bibliographique

Le **tableau 2** montre les types d'unités saccharidiques (et leurs pourcentages) retrouvés dans les hémicelluloses provenant d'extractions de bois de frêne (angiosperme) ou de bois de pin (gymnosperme) [3].

Tableau 2 : Pourcentage en unités saccharidiques retrouvées dans les hémicelluloses extraites de Frêne de Mandchourie et de Pin Sylvestre (Masses molaire et dispersités des hémicelluloses : a : Mw = 27,1 kDa et PDI = 1,79 ; b : Mw = 32,0 kDa et PDI = 1,86 [5])

Composition en monosaccharides (%m)	Frêne de Mandchourie ^a	Pin Sylvestre ^b
Mannose	0,8	29,9
Glucose	2,7	22,9
Galactose	7,0	9,4
Arabinose	3,2	8,0
Xylose	62,7	18,4
Acide glucuronique	23,6	11,5

Le xylose est le motif élémentaire majoritairement retrouvé dans les chaînes d'hémicelluloses des bois de feuillus, alors que pour les bois de résineux, une variabilité plus grande en résidus saccharidiques est observée.

Les hémicelluloses assurent la cohésion des fibres de cellulose, elles agissent également comme un compatibilisant entre la lignine et la cellulose en se plaçant à l'interface.

1.1.2.3. La lignine

Le bois est souvent considéré comme un matériau composite dans lequel la cellulose est assimilée aux fibres et les hémicelluloses à un liant permettant la cohésion entre ces fibres. La lignine, quant à elle, joue le rôle de matrice. C'est une macromolécule tridimensionnelle, amorphe formée par l'association de 3 motifs élémentaires présentés en **schéma 3**.

Chapitre I : Analyse bibliographique

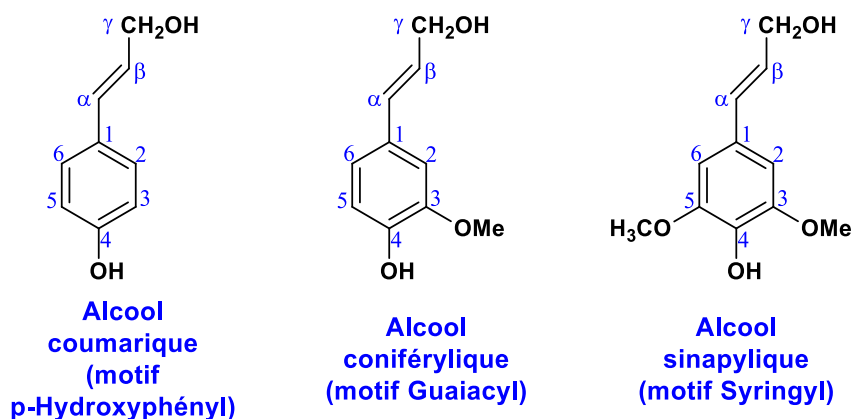


Schéma 3 : Motifs élémentaires constituant la lignine

Il existe une très grande variabilité de composition de la lignine en fonction de la proportion des monomères mais aussi, tout comme pour les hémicelluloses, en fonction de l'essence de bois.

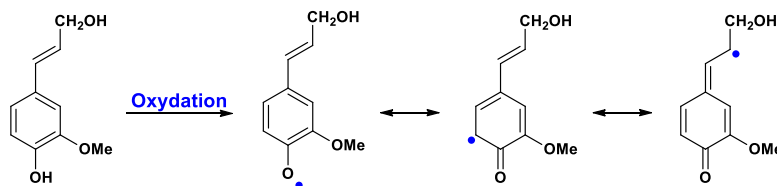
Chez les résineux et en particulier dans le pin maritime, le motif guaiacyl (G) est prédominant, entre 85 et 95 %, alors que chez les feuillus, le motif siringyl (S) est présent en plus grande proportion (exemple du hêtre : 56 % de motif G pour 40 % de motif S). L'alcool coumarique (H), quant à lui, est plutôt retrouvé dans le bois de compression [4].

La lignine est formée par couplage oxydant des 3 monolignols cités précédemment. Le **schéma 4** montre l'amorçage de cette polymérisation par oxydation de l'alcool coniférylique. En fonction de la position du radical plusieurs types de couplage et de liaisons peuvent se former : β -O-4, 5-5, β -5, β -1, β - β ... (**schéma 5**).

La liaison majoritaire, quelle que soit l'essence, est la β -O-4 (45-60 % pour les gymnospermes, 60-62 % pour les angiospermes).

Chapitre I : Analyse bibliographique

A)



B)

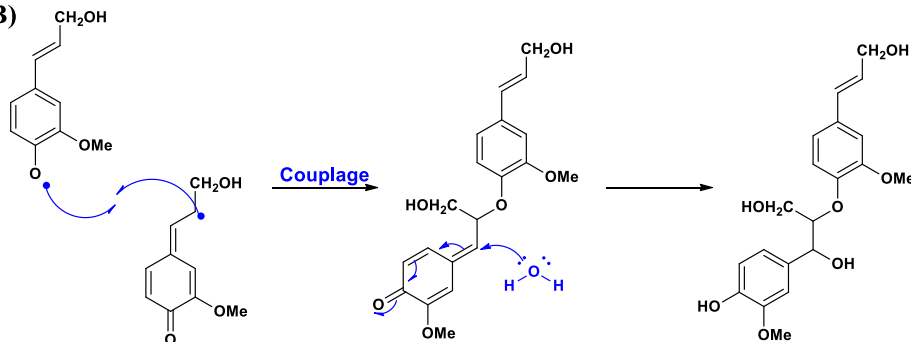


Schéma 4 : A) Etape d'amorçage de la synthèse de lignine à partir d'alcool conférylique

B) Couplage entre 2 radicaux d'acide conférylique (formation d'une liaison β -O-4)

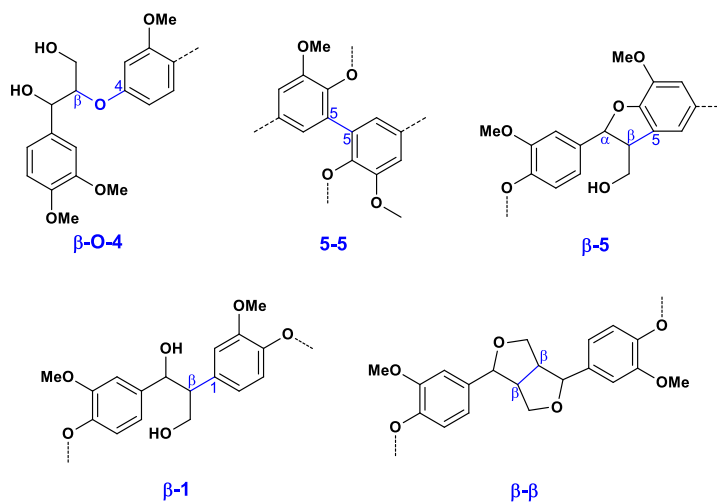


Schéma 5 : Liaisons caractéristiques de la lignine

I.1.2.4. Les extractibles

I.1.2.4.1. Répartition dans le bois

Les extractibles sont des molécules de faibles masses molaires retrouvées dans les parois des trachéides et dont les natures chimiques peuvent être très variables. Par conséquent et comme leur nom l'indique, ils peuvent être extraits en utilisant des solvants de différentes polarités.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Ce sont des métabolites secondaires des végétaux dans le sens où ils ne participent pas directement à leurs croissances mais ils ont néanmoins d'autres fonctions : protection contre les agressions de nuisibles ou les prédateurs, influence sur l'odeur (par exemple, pour le pin maritime, la senteur caractéristique de la résine provient des monoterpènes) ou la couleur (les anthocyanes confèrent aux myrtilles leur teinte bleue caractéristique) etc... Ils sont formés dans les cellules radiales et migrent ou s'accumulent par la suite dans les trachéides [5, p. 222]

La teneur en extractibles varie en fonction de l'essence mais aussi selon la zone étudiée (duramen, aubier, écorce ou nœuds), mais aussi en fonction de la hauteur dans l'arbre. Ainsi, l'étude de Lloyd *et al.* [6] montre l'évolution de la quantité en extractibles sur un axe radial c'est-à-dire depuis le cambium jusqu'à la moelle (figure 4).

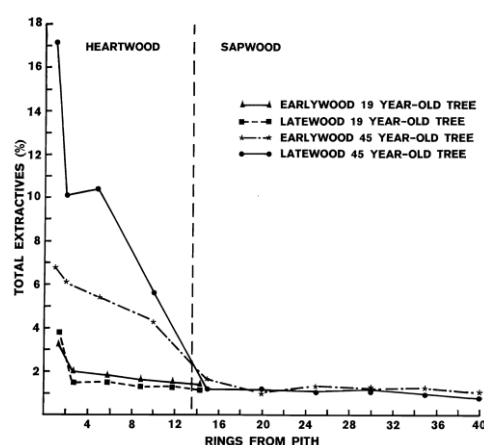


Figure 4 : Evolution du pourcentage en extractibles en fonction du type de cerne (earlywood = printemps ; latewood : été), de l'âge de l'arbre (Pinus radiata 19 ans ou 45 ans) et de la position sur un axe radial (de la moelle au cambium)

Le pourcentage en extractibles dans l'aubier reste constant quel que soit l'âge de l'arbre mais aussi le type de cerne. En revanche pour le duramen des différences peuvent être observées :

- Le taux en extractibles est plus important au niveau de la moelle et décroît jusqu'à la limite entre le duramen et l'aubier. Plus l'arbre est vieux et plus ce taux est élevé.
- Le bois d'été est plus riche que le bois de printemps (en particulier pour l'arbre âgé). D'après Harris *et al.* [7], au cours de la duraminisation, les extractibles se déversent préférentiellement dans le bois d'été car ce dernier n'est pas obstrué par la fermeture des communications intercellulaires.

En fonction de la hauteur dans le tronc, les teneurs en extractibles vont également varier, cependant il n'existe pas de réelle tendance.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Par exemple, l'étude de Gominho [8] sur le bois d'eucalyptus montre une diminution de la base de l'arbre vers le sommet (**figure 5A**), alors que l'étude de Jansson [9] sur le bois de bouleau indique une tendance inverse (**figure 5B**).

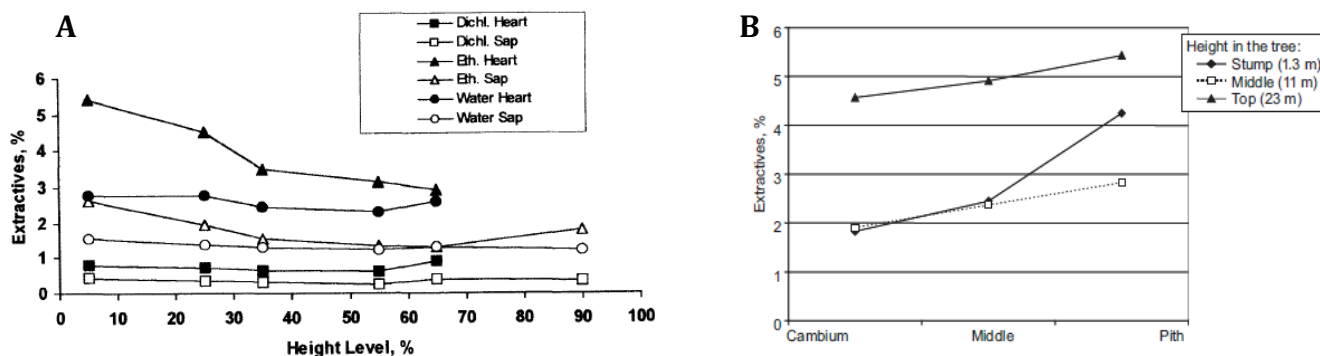


Figure 5: A) Evolution du pourcentage en extractibles en fonction de la hauteur dans un bois d'eucalyptus (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, 5-6 ans) ; B) Evolution du pourcentage en extractibles en fonction de la hauteur et de la position radiale dans un bois de bouleau (*Betula pubescens*, 73 ans)

Dans la suite de ce chapitre, les différentes familles d'extractibles retrouvées dans le bois vont être étudiées.

I.1.2.4.2. Les terpènes

Les terpènes représentent une large classe de molécules naturelles. Au sens strict, ce sont des hydrocarbures insaturés linéaires ou cycliques, dérivant d'un composé, le 2-méthyl-buta-1,3-diène, plus couramment nommé isoprène.

Il existe plusieurs familles de terpènes en fonction du nombre de motif isoprène retrouvés dans leur structure. D'autre part les composés de types alcools, carbonyles ou acide dérivant de ces structures sont appelés terpénoïdes. Deux voies de biosynthèse de ces composés ont été identifiées[10] (**Schéma 6a, p.32**) : la voie de l'acide mévalonique (dérivant de l'acétyl Coenzyme A) et la voie du méthylérythritol phosphate (dérivant du pyruvate). Le diméthylallyl pyrophosphate est formé à partir de ces 2 voies biosynthétiques et les dérivés terpéniques vont dériver de la transformation de ce composé (**schéma 6b, p.33**)

Chapitre I : Analyse bibliographique

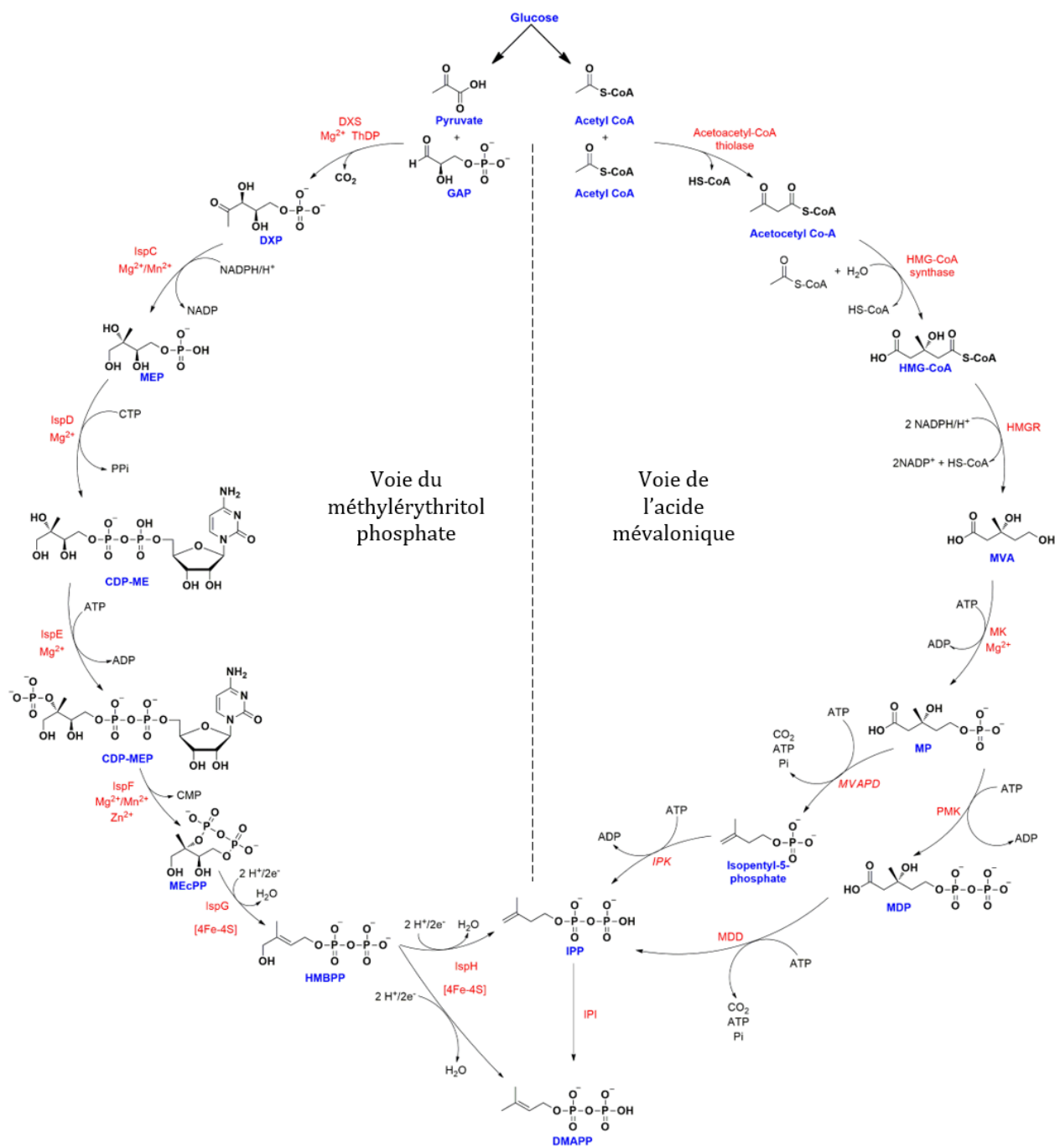


Schéma 6a : Biosynthèse des dérivés terpéniques : voie du méthylérythritol phosphate et voie de l'acide mévalonique[10]

Chapitre I : Analyse bibliographique

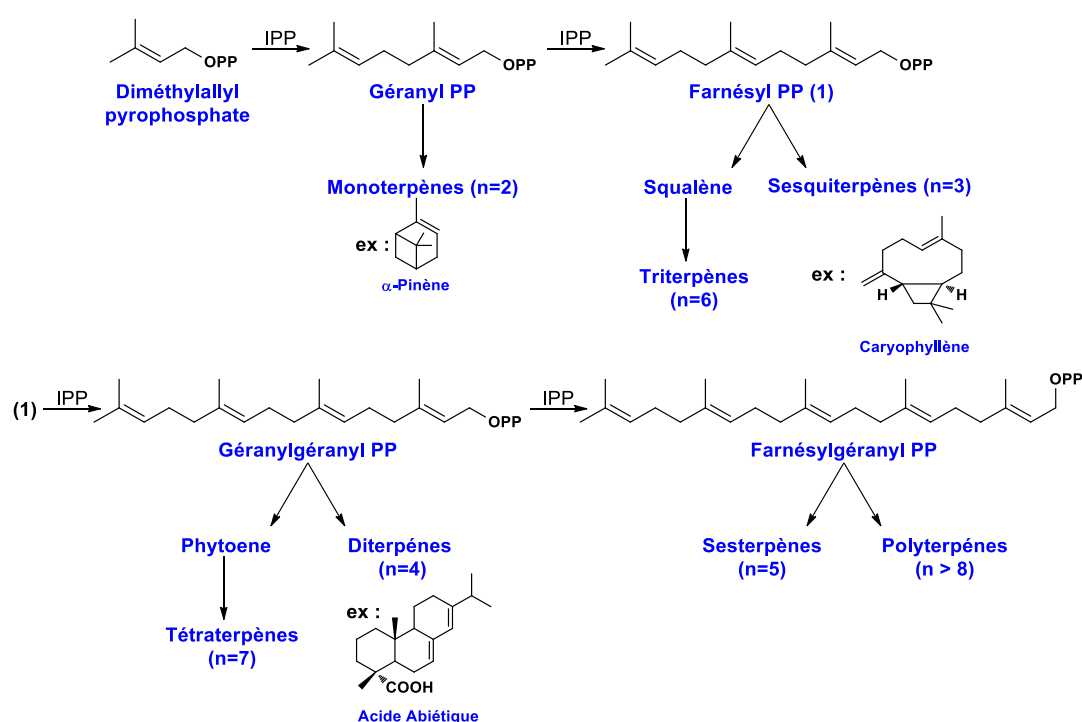


Schéma 6b : Formation des dérivés terpéniques à partir du diméthylallyl pyrophosphate

La résine du pin maritime est essentiellement constituée de terpènes et terpénoïdes, formant 2 fractions dites lourde ou légère. La fraction légère, obtenue par hydrodistillation, est appelée essence de térébenthine. Concernant le pin maritime, la composition chimique de cette fraction a été analysée dans plusieurs études [11]–[14] : elle est composée essentiellement de monoterpènes tels que l'α-pinène (espèce majoritaire, entre 70 et 80 % des monoterpènes totaux), le β-pinène (7 à 17 %) et le camphène (1 à 2 %).

D'autres monoterpènes sont également présents mais dans des proportions beaucoup plus faibles (1 % et moins). Des sesquiterpènes tels que le caryophyllène (1 à 3 %) sont également retrouvés dans cette fraction. L'essence de térébenthine représente environ 20 % de la masse totale des extractibles présents dans le pin maritime.

La fraction lourde, appelée colophane est quant à elle constituée de composés terpéniques et terpénoïdiques plus complexes, notamment des acides résiniques possédant une structure typique des diterpènes.

Dans le pin maritime, les acides résiniques majoritaires sont l'acide abiétique, l'acide palustrique et l'évopimarique, pouvant être retrouvés dans des proportions différentes selon les études [Ghanmi *et al.* [14] : acide abiétique : 56 %, acide palustrique + acide évopimarique : 8 % ;

Chapitre I : Analyse bibliographique

Arrabal *et al.* [11] : acide abiétique : 13 %, acide palustrique + acide lévopimarique : 42 %). La colophane représente environ 70 % des extractibles totaux du pin maritime.

Les dérivés terpéniques représentent environ 90 % des extractibles du pin maritime, les phénols, acides gras et autres composés tels que les protéines constituant les 10 % restants. Le **schéma 7** montrent les différents terpènes et terpénoïdes présents dans le bois de pin maritime.

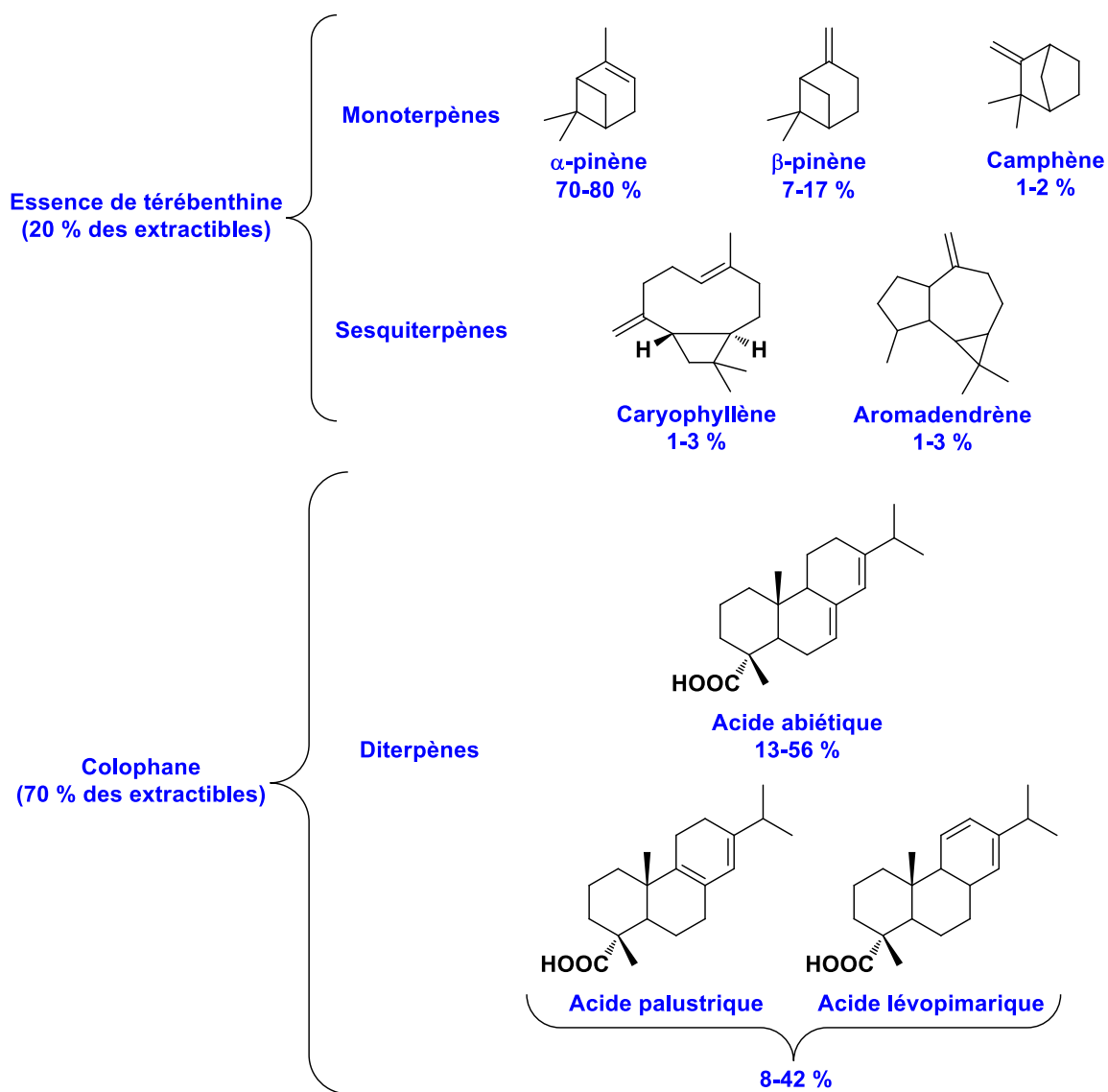


Schéma 7 : Structures de dérivés terpéniques retrouvés dans le bois de pin maritime

I.1.2.4.3. Les phénols et polyphénols

Les phénols sont des métabolites secondaires produits par les végétaux, ayant pour caractéristique de posséder un ou plusieurs (dans le cas des polyphénols) groupements

Chapitre I : Analyse bibliographique

phénoliques dans leur structure. Etant donné cette particularité, ces composés sont des pièges à radicaux très efficaces ce qui leur confère un pouvoir antioxydant.

Tous les phénols naturels (ainsi que les monolignols) dérivent d'une même voie de biosynthèse, la voie de l'acide shikimique qui permet dans un premier temps de synthétiser la tyrosine et la phénylalanine (**schéma 8**), puis dans un second temps, à partir de ces acides aminés, les phénylpropanoïdes (**schéma 9**) [15] [16].

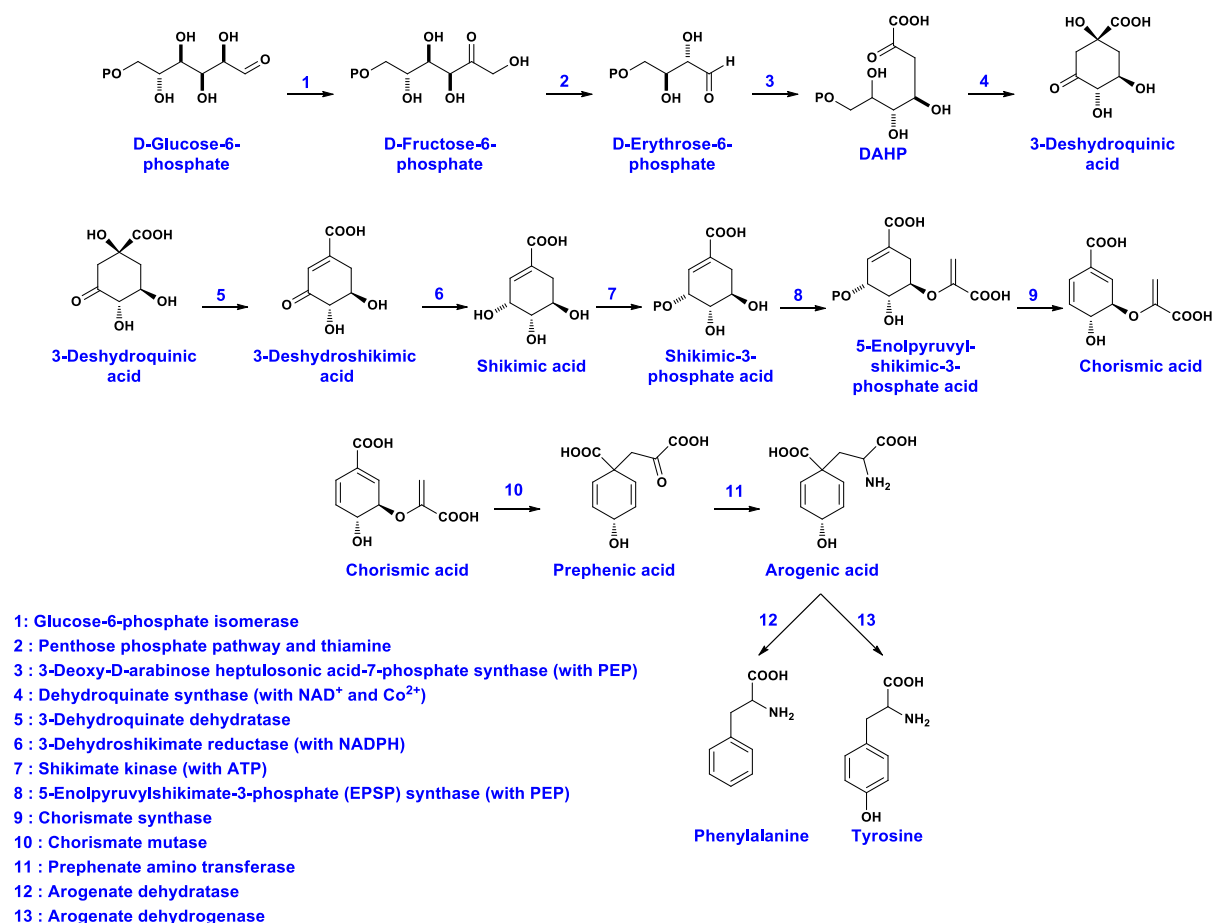


Schéma 8 : Voie de biosynthèse de la phénylalanine et de la tyrosine (via synthèse de l'acide shikimique)

Les polyphénols sont organisés en deux familles bien distinctes : les non-flavonoïdes regroupant les phénols simples, les dérivés phénoliques carbonylés, les stilbénoloïdes et les lignanes entre autres d'une part et les flavonoïdes d'autre part.

Chapitre I : Analyse bibliographique

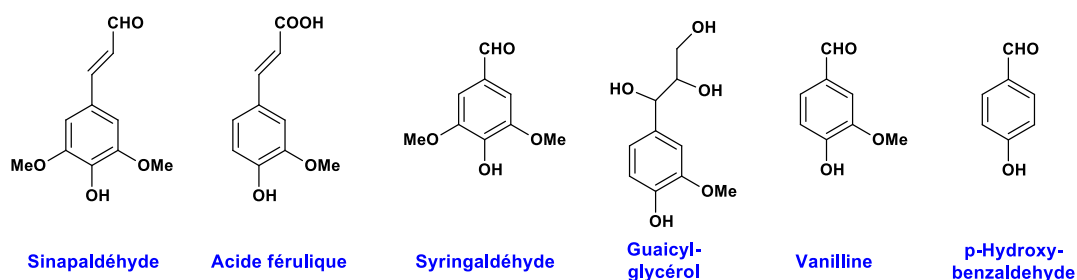


Schéma 10 : Phénols simples retrouvés dans le bois

1.1.2.4.3.b. Les dérivés stilbénoides

Les stilbènes et stilbénoides possèdent une structure constituée d'un noyau de type diphényléthylène en conformation *cis*-ou *trans* ; l'un des cycles phényle est di-hydroxylé (structure résorcinol), l'autre pouvant être substitué ou non par un alcool [17]. L'un des composés de cette famille, le resvératrol, est particulièrement reconnu pour ses propriétés anti-inflammatoires mais aussi anti-oxydantes qu'il confère au vin. La pinosylvine et la pinosylvine monométhyl éther font partie de cette famille, elles sont notamment retrouvées dans les nœuds des essences du genre *Pinus* (**schéma 11**) [18].

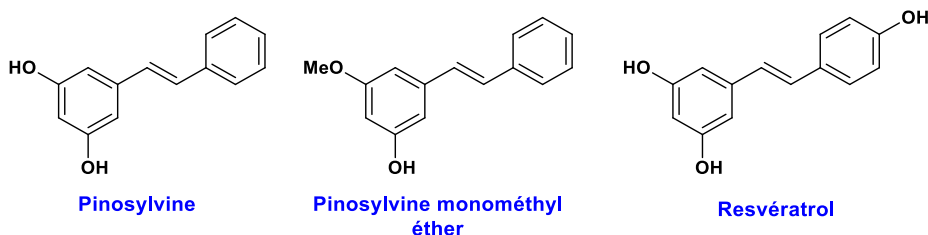


Schéma 11 : Exemples de stilbénoides

1.1.2.4.3.c. Les lignanes

Les lignanes sont des polyphénols particuliers dérivant de la dimérisation de 2 unités d'alcool coniférylique [19], [20]. Les carbones du phényle sont numérotés de 1 à 6 en commençant par le groupement propyle, ceux de ce dernier étant numérotés de 7 à 9 comme le montre le **schéma 12**. Une liaison β - β' au niveau des carbones C8 et C8', permet de former le dimère, le **schéma 13** montre les différents types de lignanes pouvant exister en fonction du type de liaison ou de cycle formé.

Chapitre I : Analyse bibliographique

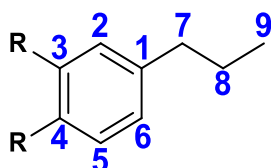


Schéma 12 : Numérotation de l'unité phénylpropane constitutive d'un lignane

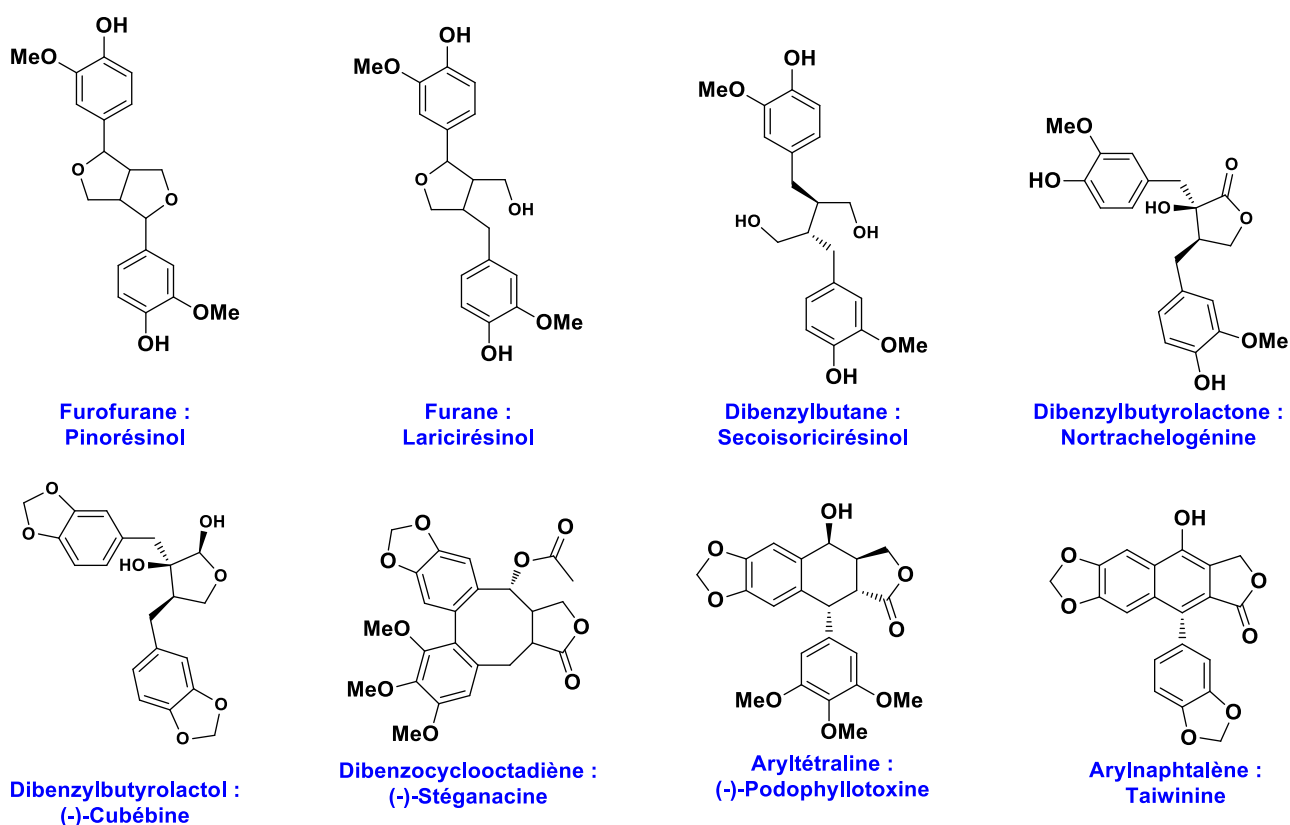


Schéma 13 : Structures chimiques typiques de lignanes [20]

Les lignanes étant formés par couplage oxydant entre 2 unités d'alcool coniférylique, il est possible de les retrouver dans la structure de la lignine des résineux. Parmi les différents lignanes cités dans le schéma ci-dessus, le pinorésinol, le laricirésinol, le sécoisoricirésinol et la nortrachélogénine ont pu être extraits et identifiés dans le bois de pin maritime [21].

1.1.2.4.3.d. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des molécules possédant une structure caractéristique formée de deux cycles phénoliques reliés par une chaîne à 3 carbones (pour les chalcones et leurs dérivés) ou par un hétérocycle oxygéné, dans les 2 cas on parle d'un enchainement C₆-C₃-C₆.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Dans la voie de biosynthèse des phénylpropanoïdes, ils sont obtenus par la condensation entre 3 molécules de malonyl-CoA et de l'ester *p*-coumaroyl-CoA, formant alors une structure appelée chalcone. Les structures des différentes familles de flavonoïdes sont représentées dans le **schéma 14**, ces molécules peuvent également se retrouver sous forme glycosylée :

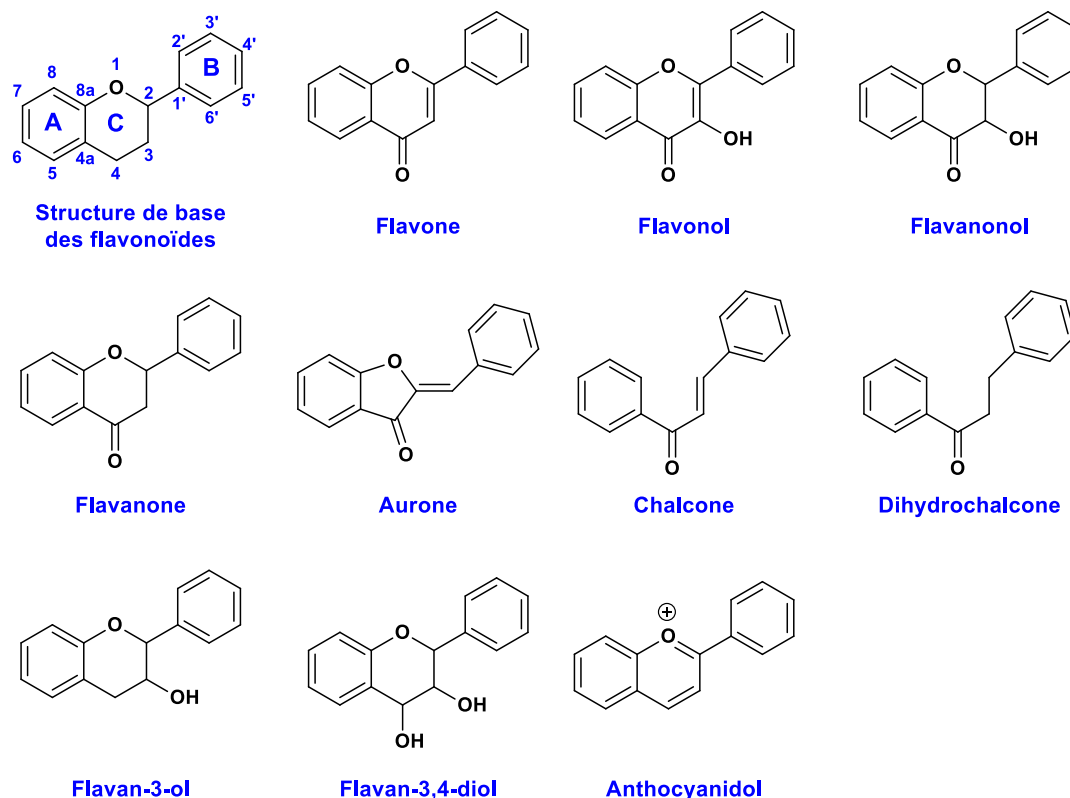


Schéma 14: Familles de flavonoïdes

A l'instar de la plupart des métabolites secondaires, les flavonoïdes ont un rôle de protection au sein du bois notamment envers les agresseurs tels que les insectes et les champignons. Ils peuvent aussi avoir un impact sur la couleur des végétaux ou des fruits, les anthocyanes assurant cette fonction [22]. La couleur conférée par ces molécules est dépendante de leurs structures mais aussi des conditions physico chimiques du milieu dans lequel elles se trouvent [23]. Les flavonoïdes sont également les motifs élémentaires de structures plus complexes également retrouvées dans le règne végétal : les tanins.

I.1.2.4.3.e. Les tanins

Les tanins sont des molécules complexes, solubles dans l'eau, de masse molaire élevée, pouvant varier de 500 à 3000 g.mol⁻¹ et dérivant de l'oligomérisation voire de la polymérisation de flavonoïdes.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Ils représentent le 4^{ème} groupe de molécules d'origine naturelle les plus abondant derrière la cellulose, la chitine et la lignine [24]. L'appellation « tanins » provient de leur utilisation première à partir de la préhistoire : ils servaient au tannage et à la coloration des peaux animales dans le but de confectionner des cuirs servant de vêtements.

Les tanins peuvent être regroupés dans 3 familles distinctes : les tanins hydrolysables (regroupant les gallotanins et les ellagitanins), les tanins condensés et les tanins complexes :

- **Les gallotanins** sont constitués d'enchainements d'acides gallique, eux-mêmes reliés à un résidu saccharidique comme le montre le **schéma 15**. La liaison ester entre les acides galliques (aussi appelée liaison *m*-depside) est plus faible que celle présente dans les esters dit aliphatiques, la rendant plus facilement hydrolysable dans des conditions douces : elle est clivable dans le méthanol en présence d'un acide faible alors que pour un ester aliphatique, cette rupture nécessite des acides organiques forts voire des acides minéraux ainsi qu'un apport de chaleur.

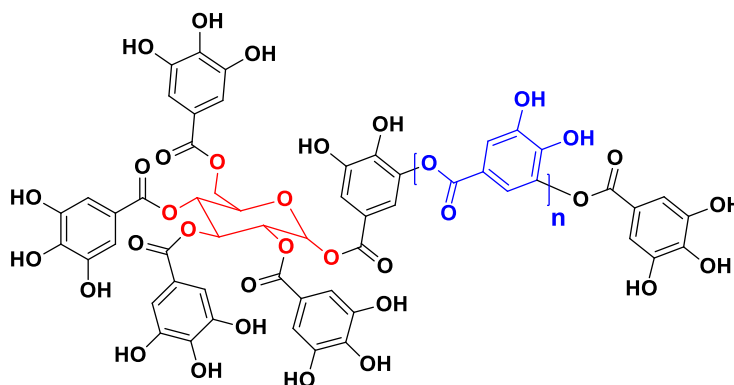


Schéma 15 : Structure caractéristique des gallotanins (résidu saccharidique en rouge, enchaînement d'acide gallique en bleu)

- **Les ellagitanins** qui, tout comme les gallotanins, sont constitués d'enchainements d'acides gallique couplés à des résidus saccharidiques, mais cette fois des liaisons C-C entre les positions 2 de deux motifs galloyl adjacents peuvent être retrouvées. Le **schéma 16** montre la formation de la molécule tellimagrandine II à partir du 1,2,3,4,6-pentagalloylglucose par couplage enzymatique et création d'une liaison carbone-carbone [23].

Chapitre I : Analyse bibliographique

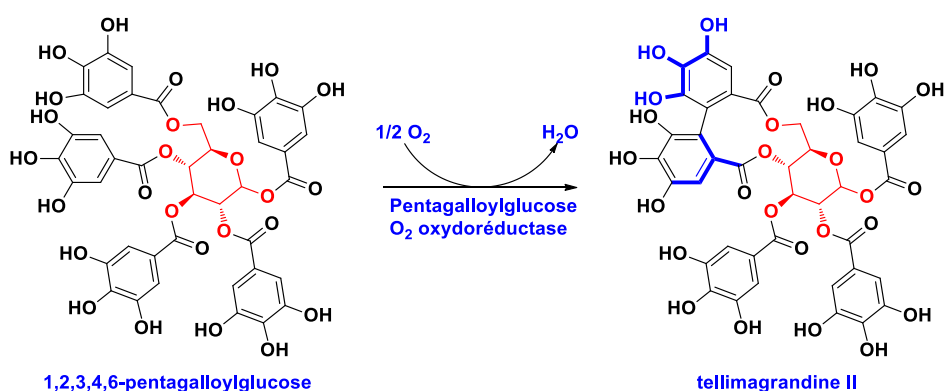


Schéma 16 : Formation de la tellimagrandine II par couplage enzymatique [23]

Cette molécule est le précurseur de la vescalagine et de la castalagine, deux ellagitanins couramment retrouvés dans le bois de chêne (**Schéma 17**).

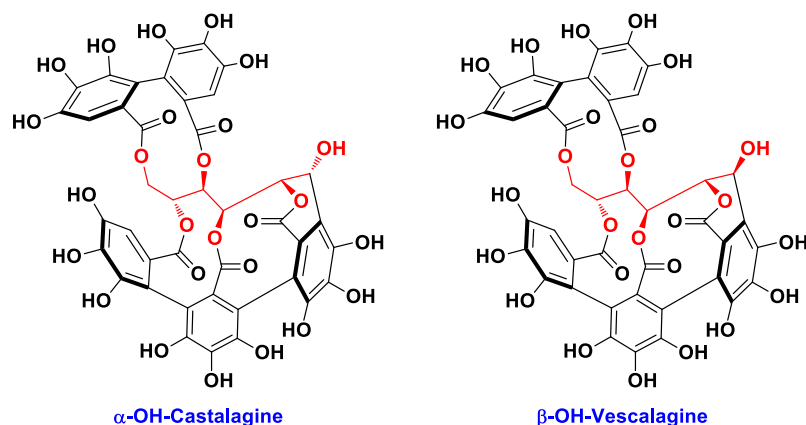


Schéma 17 : Deux ellagitanins du bois de chêne : la castalagine et la vescalagine (en rouge : résidu saccharidique)

Les gallotanins et ellagitanins sont connus pour intervenir lors du vieillissement du vin en barrique en lui apportant des propriétés organoleptiques telles que l'astringence.

- Les **tanins condensés** sont des oligomères/polymères d'unités flavan-3-ols reliées par des liaisons interflavanoïdes C₄-C₈ ou C₄-C₆. Le **schéma 18** montre les différentes classes de tanins condensés en fonction de la substitution des cycles phénoliques de l'unité élémentaire flavanol.

Chapitre I : Analyse bibliographique

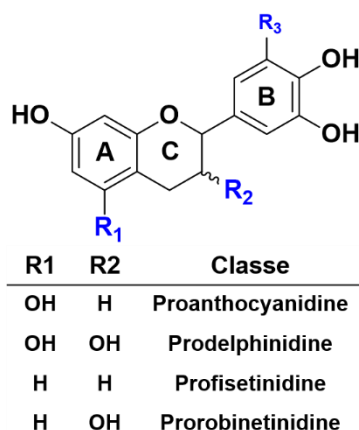


Schéma 18 : Classes de tanins en fonction de la substitution des cycles phénoliques (le terme gallate est rajouté à la classe lorsque R2 : ester avec l'acide gallique) [25]

La liaison interflavanoïde se fait préférentiellement sur le cycle A, au niveau des positions 8 et 6 (**Schéma 19**) : sous l'effet des groupements hydroxyles en position 7 et 5, les électrons sont orientés sur les carbones en ortho et para par effet mésomère +M, expliquant cette réactivité particulière lors de la formation des tanins.

Concernant le cycle B, la position des groupements -OH ne permet pas d'orienter préférentiellement les électrons sur une position en particulier, ce cycle est moins réactif que le précédent [26].

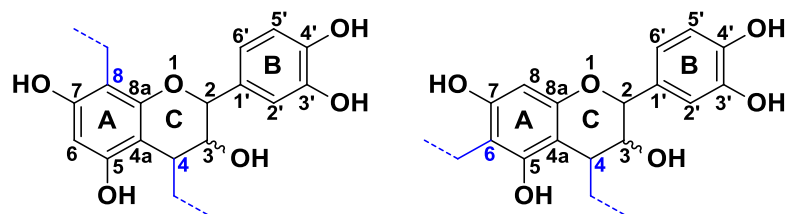


Schéma 19 : Représentation des liaisons interflavanoïdes (C₈-C₄ à gauche et C₆-C₄ à droite)

- Les tanins condensés sont retrouvés en grande quantité dans l'écorce de pin maritime [27], les flavonoïdes mis en jeu dans leurs biosynthèses étant la catéchine, l'épicatéchine et l'épigallocatechine [28].

Il existe d'autres structures dérivant des tanins condensés qui peuvent être retrouvées chez les végétaux : les phlobaphènes ou phlobotanins.

Ils ont tout d'abord été identifiés après extraction à partir de la biomasse comme étant des pigments de couleur rouge, insolubles dans l'eau. Leur formation dans le végétal a été attribuée à un mécanisme d'oxydation et/ou de polymérisation des tanins condensés mais n'a pas réellement été déterminé.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Les phlobaphènes sont également retrouvés dans les industries de tannages comme produits de réaction des tanins en présence d'acide minéraux, formant une fraction phénolique insoluble dans l'eau et de teinte rouge [29], [30]. Les travaux de Steenkamp *et al.* [31] réalisés sur des composés modèle de profisetinidine, ont montré que sous conditions acide fortes, une condensation du cycle C d'une unité fisetinidol supérieure sur le cycle A de l'unité catéchine inférieure se produisait (**schéma 20**).

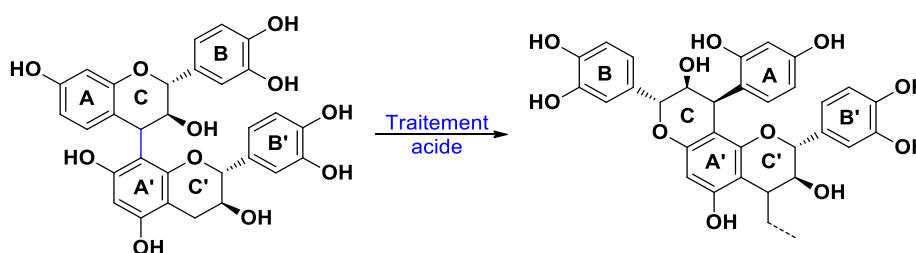


Schéma 20 : Réaction d'isomérisation d'un phlobaphène à partir d'une profisetinidine

Ces résultats ont été confirmés par la suite par les travaux de Steynberg *et al.* [32], avec un dimère fisetinidol-épicatechine comme composé modèle. Différents mécanismes impliquant des réactions de condensation, réarrangements, ou migrations de protons ont été proposés [33]

- **Les tanins complexes** sont constitués à la fois de gallotanins/ellagitanins et de catéchine, reliés entre eux par des résidus glycosidique (liaison C-glycosidique entre le carbone C₁ du saccharide et les carbone C₆ ou C₈ du flavanol), ils sont par conséquent appelés flavano-ellagitanins. Le composé le plus connu de cette famille est l'acutissimine A [34], [35] (structure donnée dans le **schéma 21**) dont les propriétés anticancéreuses ont été démontrées (étude in vitro [36]).

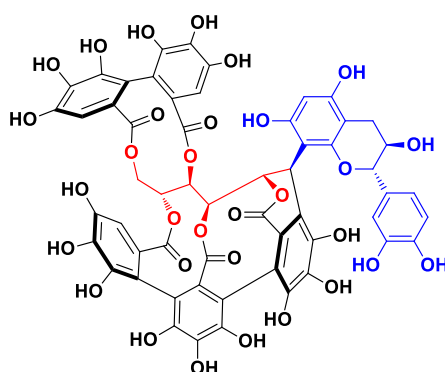


Schéma 21 : Structure d'un tanin complexe, l'Acutissimine A (en bleu : résidu catéchine, en rouge : glucose, en noir : ellagitanin)

Chapitre I : Analyse bibliographique

I.1.2.4.4. Autres extractibles

Les derniers extractibles retrouvés au sein du bois sont les acides gras, les alcools gras et les triglycérides.

Les acides gras sont des hydrocarbures à chaînes carbonées plus ou moins longue (de 4 à 30 carbones et plus), saturés ou insaturés (uniquement pour des chaînes d'au moins 18 carbones) possédant une fonction acide carboxylique. L'acide stéarique et l'acide palmitique sont très fréquemment retrouvés dans le bois.

Les alcools gras sont des hydroxyles à longue chaîne aliphatique (exemple : dodécanol) possédant tout comme les acides gras un nombre pair de carbone. Ces molécules sont souvent utilisées en tant que tensio-actif en raison de leur caractère amphiphile.

Les stérols et les terpénoïdes dits « lourds » (structures triterpéniques ou tétraterpéniques) rentrent dans la catégorie des corps gras. Les cires sont des molécules issues de réactions entre les acides gras et les alcools gras.

Enfin les triglycérides sont des molécules issues de la réaction d'estérification entre les acides gras et le glycérol. Ils représentent le mode de stockage préférentiel de l'énergie dans le vivant.

Dans cette partie, la structure du bois et sa composition chimique ont été abordées. Le **tableau 3** présente les pourcentages en extractibles couramment retrouvés pour le genre *Pinus*, d'après Les résultats de l'étude de Lloyd *et al.* [6]

Tableau 3 : Pourcentages en extractibles retrouvés dans le duramen et l'aubier dans les bois du genre *Pinus*

Famille d'extractibles	Aubier (%)	Duramen (%)
Acides résiniques	41	71
Phénols	3	6
Acides gras	1	2
Esters gras	41	11
Neutres (terpènes, stérols)	14	10

Dans le chapitre suivant, c'est le thème de la couleur qui va être développé, la façon de la mesurer et également son origine dans le bois.

I.2. Couleur et colorimétrie [37]–[39]

I.2.1. La couleur : approche théorique

La couleur, dans son approche physique, est une perception visuelle de l'interaction d'un rayonnement lumineux avec une surface. Une partie de ce rayonnement est absorbée par le matériau tandis que l'autre est transmise à la rétine. Ce tissu biologique est constitué de différents photorécepteurs qui vont soit réagir aux longueurs d'onde de l'influx lumineux pour donner une information sur la couleur soit réagir en fonction de l'intensité du faisceau : ce sont respectivement les cônes et les bâtonnets. Ces structures sont sensibles à des gammes de longueurs d'onde différentes :

- Les bâtonnets ont une gamme de sensibilité allant de 400 à 650 nm avec un $\lambda_{\max}$ aux alentours de 495 nm.
- Les cônes type S sensibles à la couleur bleue dont la gamme s'étend de 400 à 500 nm ($\lambda_{\max} = 420 - 440$ nm),
- Les cônes type M sensibles au vert, dont la gamme est comprise entre 450 et 630 nm ($\lambda_{\max} = 534 - 555$ nm).
- Les cônes type L sensibles au rouge avec gamme allant de 500 à 700 nm ($\lambda_{\max} = 564 - 580$ nm).

Les cônes sont majoritairement situés dans une cavité de la rétine appelée la fovéa, possédant un angle d'ouverture de 2°. Cette valeur a été définie comme angle d'observation de référence pour les systèmes d'analyse colorimétrique.

Un matériau irradié par une source lumineuse va absorber et réfléchir une partie du rayonnement : une absorption totale est le synonyme d'une couleur noire alors qu'une réflexion totale renvoie à une couleur blanche.

Un rayonnement lumineux est constitué de photons possédant une énergie définie par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot C}{\lambda}$$

avec E en Joule (J), ν : fréquence de l'onde en Hz ; C : célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), λ : longueur d'onde en nm

Chapitre I : Analyse bibliographique

Au cours de l'absorption de l'influx, un transfert d'énergie a lieu entre les photons et les liaisons des molécules du matériau conduisant à une excitation électronique. L'énergie nécessaire pour faire passer les électrons de leur état fondamental à l'état excité dépend de la nature de la liaison et donc des atomes impliqués ; les doubles-liaisons en particulier ($C=C$, $C=O$, etc ...) possèdent des électrons π facilement excitables à des longueurs d'onde proche de 200 nm. Le phénomène de délocalisation dans les systèmes π -conjugués diminuent encore cette énergie d'excitation, et les molécules sont alors capables d'absorber les rayonnements du domaine visible : celles-ci sont appelées chromophores. En complément de ces motifs simple/double liaison, des groupements fonctionnels ont une influence sur le déplacement des électrons, en les attirant par effets inductif ou mésomères attracteurs ($-NO_2$, $-CN$, $-CHO$, $-COOH$, etc ...), ou en les repoussant par des effets donneurs ($-OH$, $-NH_2$, etc ...).

La présence de telles molécules dans un matériau, influe sur l'absorption des rayonnements lumineux et donc sur la couleur.

I.2.2. La couleur du bois

I.2.2.1. Chromophores issus de la lignine

Le bois est un matériau dont la couleur est très variable en fonction de sa composition chimique. Chaque composé répond différemment à un influx lumineux : la cellulose et les hémicelluloses présentent une absorption dans le domaine de l'ultraviolet alors que les dérivés phénoliques des extractibles et la lignine interagissent avec le rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet et du visible comme le montre la **figure 6**.

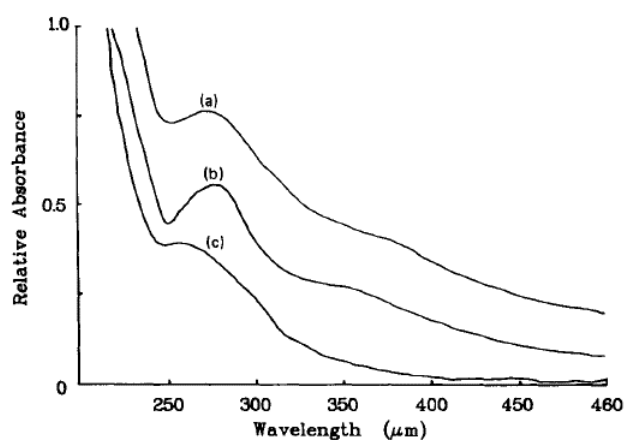


Figure 6 : Spectres d'absorption UV-Vis du bois (a), de la lignine (b) et de la cellulose (c)

Chapitre I : Analyse bibliographique

La similitude entre les spectres d'absorption du bois et de la lignine montre que cette macromolécule a la plus grande contribution sur la couleur du bois [40] et d'après l'étude de Pew et Connors [41] cela est dû à des motifs particuliers, les unités coniféraldéhydes et quinones [41]–[43]. Les unités coniféraldéhydes sont présentes à hauteur de 4 % dans la lignine mais sont capables d'absorber les longueurs d'onde entre 300 et 450 nm (avec un maximum à 340 nm) [44]. Les quinones sont des structures produites soit lors de la biosynthèse de la lignine ou de l'oxydation des structures phénoliques (**schéma 22**). Les structures les plus connues sont l'ortho-quinone (*o*-quinone, $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm) et la para-quinone (*p*-quinone, $\lambda_{\text{max}} = 373$ nm). Des réactions de déshydrogénation ou de déméthoxylation en présence d'oxygène peuvent aussi participer à la formation de ces composés [44].

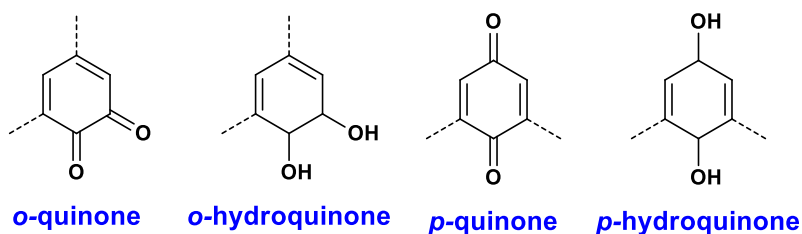


Schéma 22 : Structures des quinones et hydroquinones retrouvées dans la lignine

Hon et Glasser [44] ont défini une classification (en fonction de leur importance) des éléments possédant un caractère chromophore :

1. Les groupements fonctionnels : doubles liaisons, fonctions carbonyles, phénols...
2. Les systèmes chromophores : quinones, quinone méthides, spirodiénones (**schéma 23**) ...
3. Les leuco-chromophores : les hydroquinones, méthylène quinone
4. Les radicaux
5. Les complexes métalliques : complexe catéchol / Fe^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 550 - 580$ nm)

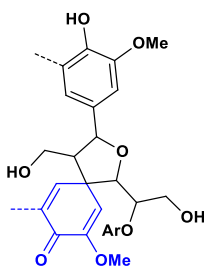


Schéma 23 : Structure d'une spirodiénone formée lors d'un couplage oxydant

I.2.2.2. Différence de couleur entre duramen et aubier : influence des extractibles

L'une des caractéristiques principales du duramen est la présence d'une importante quantité d'extractibles, accumulés durant la duraminisation. La formation de ces composés peut suivre 2 tendances en fonction du type de duramen d'après l'étude de Magel [45] :

- Dans le cas d'un duramen de type 1 (ou type *Robinia*), les extractibles et en particulier les dérivés phénoliques sont synthétisés dans la zone de transition et ne sont donc pas présents dans l'aubier. Le sucrose est le précurseur biosynthétique de ces composés, provenant de la dégradation de l'amidon par la sucrose synthase (SuSy). La mobilisation de cette enzyme débute durant l'été et atteint un maximum courant septembre, la concentration en phénols suit la même tendance et augmente fortement à partir du pic d'activité de la SuSy comme le montre la **figure 7**.

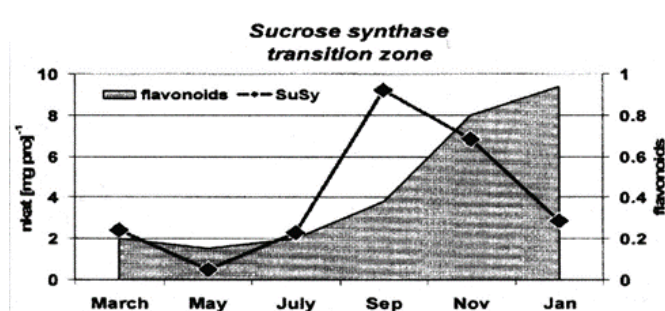


Figure 7 : Corrélation entre l'activité de la sucrose synthase et la concentration en phénols (flavonoïdes) au niveau de la zone de transition (*Robinia pseudoacacia*)

- Dans le cas du duramen type 2 (ou type *Juglans*), les précurseurs des phénols sont synthétisés dans l'aubier puis transformés au niveau de la zone de transition. Les extractibles sont obtenus soit à partir de ces synthons soit par biosynthèse *in situ* au niveau de la zone de transition. Les duramens retrouvés dans le genre *Pinus* appartiennent à cette catégorie, cependant peu de données sont disponibles quant aux processus biochimiques mis en jeu.

Les extractibles sont reconnus pour conférer durabilité au duramen et également pour leur influence sur la couleur. Sur ce paramètre, les phénols et les polyphénols vont avoir un impact plus que prépondérant. Il existe des duramens non colorés où leurs concentrations vont être différentes. L'étude d'Albert *et al.* [46] montre cette évolution dans du bois de hêtre, possédant un duramen coloré ou non (**figure 8**).

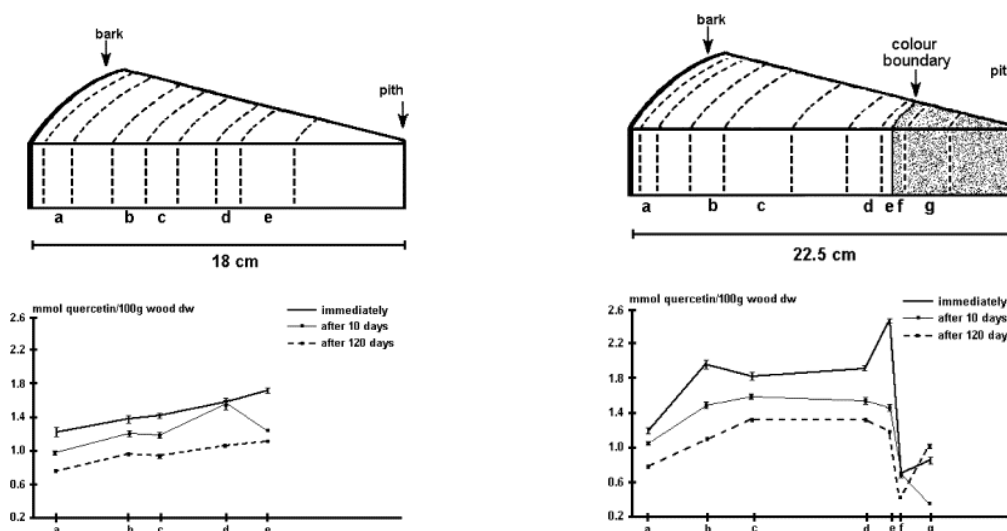


Figure 8: Evolution de la quantité en quercétine du duramen non coloré (gauche) ou coloré (droite) de bois de hêtre (ligne noire gras : bois non séché; ligne fine : séché 10 h; ligne pointillée : séché 120 h)

Dans le duramen non coloré, la concentration en quercétine augmente régulièrement du cambium jusqu'à la moelle. Le séchage du bois n'a pas d'influence sur cette tendance, bien que la concentration globale diminue dans l'échantillon complet.

Concernant le duramen coloré, deux évolutions peuvent être observées : une augmentation de la quantité en quercétine de l'aubier externe à l'aubier interne, une stabilisation jusqu'à zone de transition puis une baisse dans le duramen. Ce comportement laisse supposer une corrélation entre la coloration du bois de cœur et la quantité / modification des phénols.

Ces résultats ont pu être confirmés dans d'autres études sur des essences différentes. La **figure 9** présente l'évolution de plusieurs flavonoïdes (la naringénine, son dérivé glycosylé la prunine et son dérivé méthoxylé la 4'-méthoxy-naringénine, la taxifoline, l'aromadendrine, la catéchine, et l'ériodictyol ; cf **schéma 24**) dans le bois de cerisier possédant un duramen coloré [47]. Une tendance remarquable peut être soulignée pour la catéchine et la prunine : une augmentation de la concentration au niveau de la zone de transition suivi d'une baisse dans le duramen. Pour les autres flavonoïdes, un accroissement faible voire non significatif est observé.

Chapitre I : Analyse bibliographique

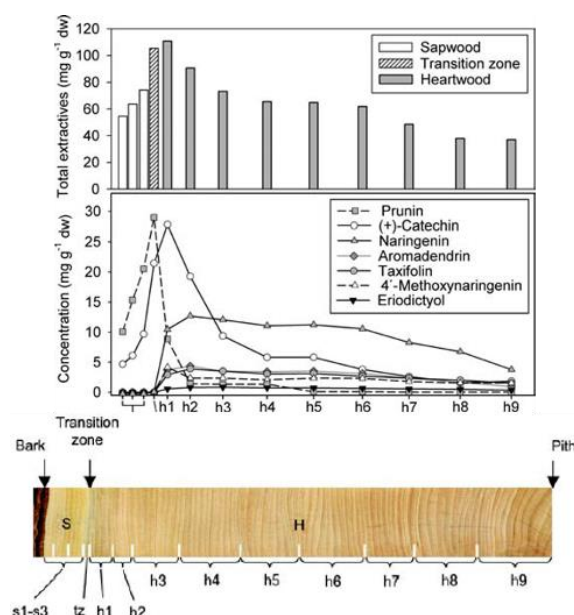


Figure 9 : Evolution de la concentration de différents flavonoïdes dans du bois de cerisier (répartition radiale)

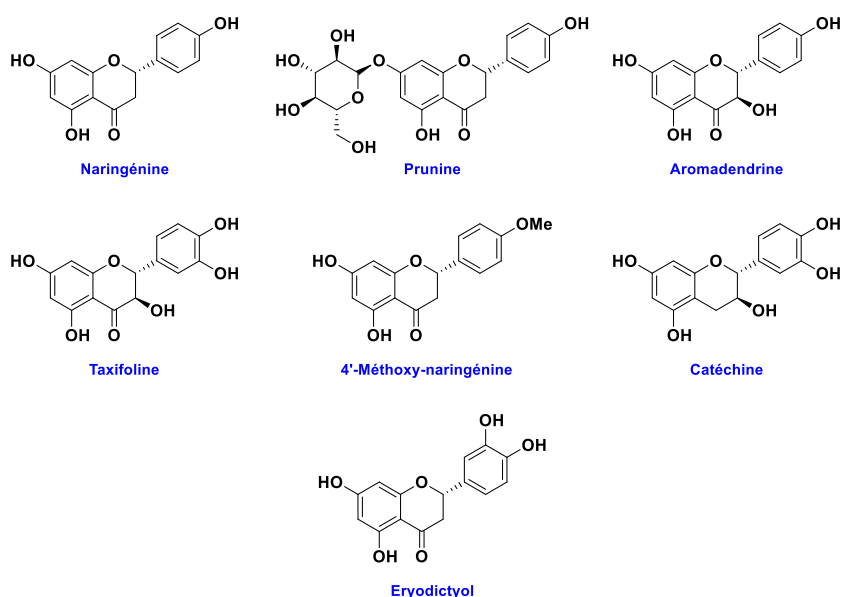


Schéma 24 : Flavonoïdes retrouvés dans le bois de cerisier

L'auteur a montré que l'intensité de la couleur du duramen de cerisier est directement proportionnelle à la concentration en catéchine.

La décroissance de la quantité en phénols dans le duramen interne est attribuée à la formation d'une structure de plus haute masse molaire, capable de créer des liaisons avec la cellulose ou la lignine des parois cellulaires. Il devient alors beaucoup plus difficile de les extraire et d'en analyser la structure chimique.

Chapitre I : Analyse bibliographique

La couleur peut également être due à une oxydation des flavonoïdes (habituellement incolores) générant des quinones et des systèmes chromophoriques plus complexes [48], [49].

Les flavonoïdes ne sont pas les seules structures phénoliques pouvant avoir un impact sur le couleur du duramen. Dans le bois de noyer [50] par exemple, la quercitrine (dérivé flavanonol glycosylé, cf **schéma 25**) a été identifiée mais également un composé de la famille des juglones, l'hydrojuglone glycosylée, ainsi que deux dérivés d'acide ellagique (Nommés E1 et E2, structures non communiquées). Si la concentration du composé E2 augmente progressivement avec le vieillissement du duramen, un comportement opposé est à noter pour les autres phénols, en particulier pour l'hydrojuglone. En effet, ce composé voit sa quantité baisser drastiquement entre la zone de transition et le duramen interne.

Cette fois, une dégradation ou une oxydation de ces composés aboutissant à la formation de molécules de type juglone (possédant des motifs quinones / hydroquinones dans leur structure) pourraient expliquer cette diminution. La transformation des phénols a pu être démontrée par l'auteur en réalisant des dépôts sur des plaques de chromatographie, donnant une substance de couleur rouge marron pour l'hydrojuglone et légèrement jaune pour la quercitrine et les dérivés d'acide ellagique.

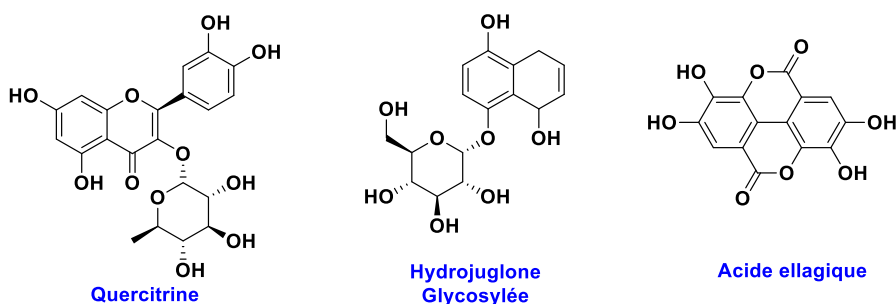


Schéma 25 : Phénols retrouvés dans le bois de noyer

De tels résultats ont également pu être observés chez les gymnospermes, notamment dans le bois de sapin Douglas [51], [52], de mélèze [53], [54] et de cèdre [55], [56], néanmoins les phénols mis en jeu peuvent être différents.

Dans le cas duramen du cèdre, l'équipe de Johansson *et al.* [55], [56] a pu identifier après extraction puis précipitation dans du Méthyl t-Butyl Ether (MTBE), un matériel représentant seulement 1/3 de la masse sèche d'extraits obtenus mais contribuant à leur couleur à hauteur de 70 %.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Les analyses de pyrolyse-chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS) et les analyses de spectrométrie infrarouge ont permis d'identifier dans ce composé des fragments ainsi que des signaux caractéristiques de l'acide plicatique et de ses dérivés de type γ -lactone (**schéma 26**), des structures dérivées des lignanes.

La masse molaire de cette fraction insoluble a été estimée entre 1000 et 10000 g/mol par analyses de chromatographie par perméation de gel comme le montre la **figure 10**.

Une seconde étude de cet auteur a permis de suivre l'évolution des pourcentages en extractibles du bois de cèdre utilisé pour l'élaboration d'une pâte thermomécanique ou chimico-thermomécanique. Ces pâtes présentent une couleur plus foncée que le bois natif et cette différence peut être expliquée par une modification chimique des extractibles pendant le processus. Le **tableau 4** présente ces changements, notamment la quantité en lignanes qui diminue au profit du polymère identifié précédemment, montrant bien une corrélation entre la quantité de polymères dérivant de phénols et la coloration de la pâte.

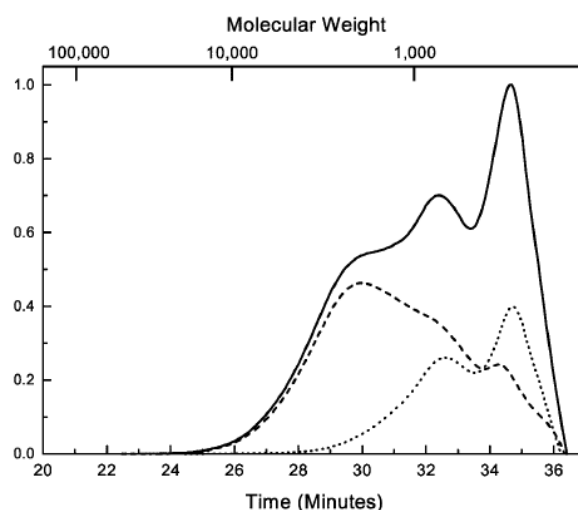


Figure 10 : Analyse GPC des extraits de duramen de cèdre (ligne : extrait non purifié ; pointillé : fraction insoluble dans le MTBE ; point : fraction soluble dans le MTBE)

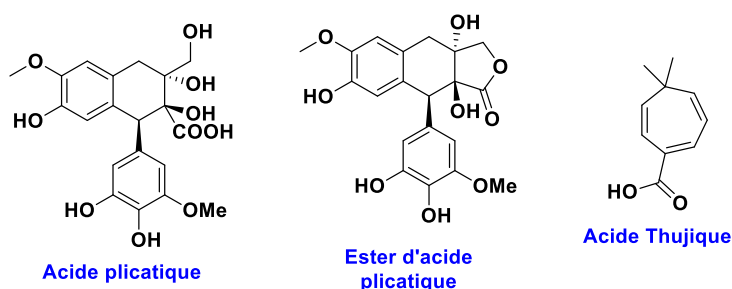


Schéma 26 : Structures de l'acide plicatique et de son ester retrouvés dans le bois de cèdre

Chapitre I : Analyse bibliographique

Tableau 4: Evolution des pourcentages en extractibles dans le duramen de bois de cèdre, dans une pâte thermomécanique (PTM) et dans une pâte chimico-thermomécanique (PCTM)

Composés	Duramen	PTM	PCTM
Lignanes			
Lignanes	72 %	nd	nd
Dégradé	nd	19 %	22 %
Polymère	20 %	79 %	77 %
Total	92 %	98 %	98 %
Terpènes			
Tropolones	4 %	nd	nd
Acide thujiq	0,6 %	2 %	2 %
Thujate et autres	1 %	nd	nd
Total (g/kg m.sèche)	142	80	70

I.2.3. La colorimétrie [37]–[39]

La colorimétrie est une discipline dont la spécificité est de donner une mesure de la couleur, qui s'appuie sur différents systèmes définis par le Comité International de l'Eclairage (CIE).

Cette science repose sur la 1ère loi de Grassmann qui stipule qu'un stimulus quelconque L_i peut s'exprimer en fonction de 3 stimuli primaires L_1, L_2, L_3 tel que :

$$L_i \equiv \alpha \cdot L_1 + \beta \cdot L_2 + \gamma \cdot L_3$$

Une couleur est définie par 3 notions (**figure 11**) :

- La teinte qui correspond aux différentes sensations colorées : jaune, rouge, bleu...
- La saturation c'est-à-dire le degré de coloration d'une teinte donnée : une teinte pure dont la couleur est vive et intense a une saturation de 100 % tandis qu'une teinte désaturée (0 %) est terne et grise.
- La clarté qui traduit l'intensité lumineuse d'une teinte : une teinte dont la clarté est proche de 100 est claire. Lorsque la clarté est proche de 0, la teinte est sombre.

Chapitre I : Analyse bibliographique

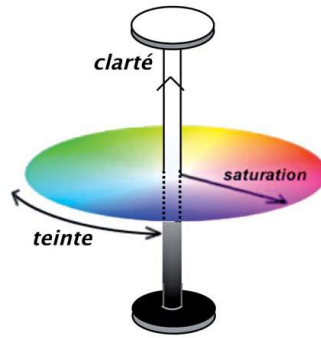


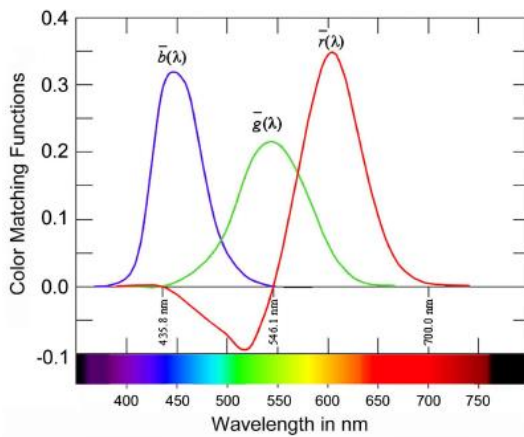
Figure 11: Représentation des notions de teinte, saturation et clarté

I.2.3.1. Le système CIE RGB 1931

C'est le premier système colorimétrique à avoir été mis en place par le CIE en 1931, reposant sur l'utilisation de 3 radiations monochromatiques réelles pour identifier une couleur : 700nm pour la couleur rouge (R), 546 nm pour la couleur verte (G) et 437 nm pour la couleur bleue (B).

Les composantes spectrales de ces radiations sont présentées en **figure 12** et d'après la relation de Grassmann, un illuminant est donc définie par la relation suivante :

$$L_i \equiv \bar{r}.R + \bar{g}.G + \bar{b}.B$$



$$R = k \int_{380nm}^{780nm} \bar{r}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$G = k \int_{380nm}^{780nm} \bar{g}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$B = k \int_{380nm}^{780nm} \bar{b}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

Figure 12: Composantes spectrales du système RGB

A partir de cette relation, il est possible d'établir le système (**figure 13**) et chaque couleur est alors définie par des coordonnées (r; g; b) avec :

$$r = \frac{R}{R + G + B} , \quad g = \frac{G}{R + G + B} , \quad b = 1 - r - g$$

Chapitre I : Analyse bibliographique

Ce système traduit fidèlement la réponse visuelle vis-à-vis d'une impulsion lumineuse, cependant son algèbre ne donne que l'information sur la couleur et pas sur la luminosité, le rendant incomplet. D'autres systèmes ont donc été mis en place par la suite pour pallier à ce manque.

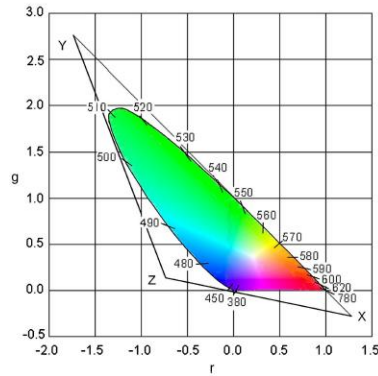
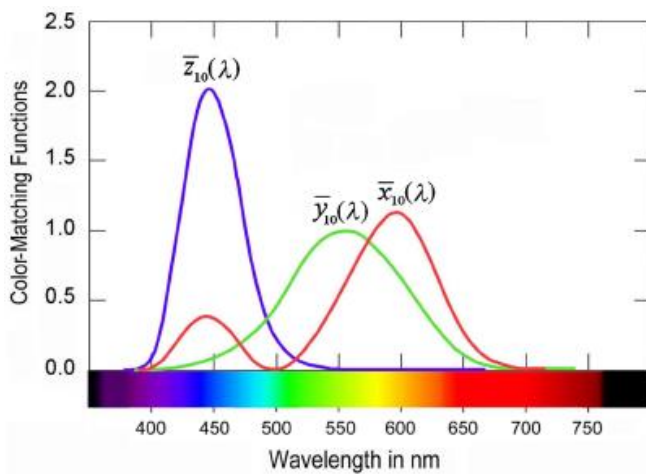


Figure 13 : Diagramme de chromaticité du système CIE RGB 1931

I.2.3.2. Le système CIE XYZ 1931

Ce système ne s'appuie pas sur des radiations monochromatiques réelles comme le précédent, mais sur des radiations fictives nommées X, Y et Z, avec X et Z apportant l'information sur la couleur et Y sur la luminance. La relation entre les composantes spectrales $\bar{r}$, $\bar{g}$, $\bar{b}$ et $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ (figure 14) est donnée par la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2,768892 & 1,751748 & 1,130160 \\ 1,000000 & 4,590700 & 0,060100 \\ 0 & 0,056508 & 5,594292 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \bar{r} \\ \bar{g} \\ \bar{b} \end{bmatrix}$$



$$X = k \int_{380nm}^{780nm} \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int_{380nm}^{780nm} \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

$$Z = k \int_{380nm}^{780nm} \bar{z}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$

Figure 14: Composantes spectrales du système XYZ

Chapitre I : Analyse bibliographique

A partir des relations ci-dessus, il est possible de déterminer les coordonnées x, y et z pour chaque couleur et de tracer le graphique présenté en **figure 15** :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} , \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} , \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

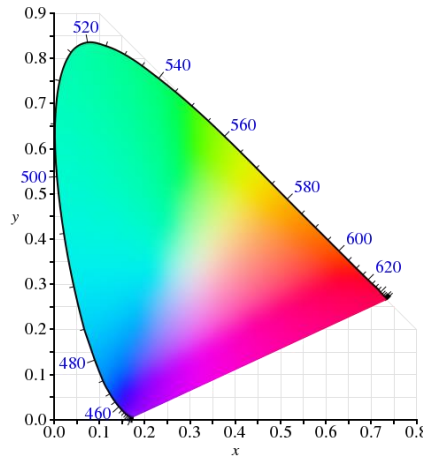


Figure 15: Diagramme de chromaticité du système CIE XYZ 1931

Ce système apporte une amélioration par rapport au précédent en intégrant l'information sur la luminosité, cependant les écarts de couleurs perçues par la vision humaine ne sont pas correctement définis, nécessitant une nouvelle amélioration.

I.2.3.3. Le système CIE L*a*b* 1976

Ce modèle est actuellement l'un des plus utilisés et résulte de la modification mathématique du système XYZ, trois nouvelles variables étant alors définies :

$$L^* = 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_N}} - 16 , \quad a^* = 500 \left[\sqrt[3]{\frac{X}{X_N}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_N}} \right] , \quad b^* = 200 \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_N}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_N}} \right]$$

X_N , Y_N et Z_N se réfèrent aux valeurs du blanc de référence défini dans le système XYZ. Les paramètres a^* et b^* vont donner une information sur la couleur de l'échantillon : variation sur un axe rouge-vert pour le a^* et sur un axe jaune-bleu pour le b^* . Le paramètre L^* , quant à lui, va renseigner sur la clarté, un L^* proche de 0 correspondant à un échantillon sombre alors qu'un L^* proche de 100 correspond à un échantillon clair.

Dans ce système, il est également possible de mesurer la différence de couleur entre deux échantillons ou deux états d'un même échantillon : c'est le paramètre ΔE défini tel que :

Chapitre I : Analyse bibliographique

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \text{ avec}$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*, \Delta b^* = b_2^* - b_1^*, \Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

Deux autres variables peuvent être déterminés à partir des paramètres L^* , a^* et b^* afin d'affiner la mesure colorimétrique, il s'agit de la chromaticité C^* et de l'angle de saturation h_{ab}^* , représentées en **figure 16** et défini par les relations suivantes :

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \text{ et } h_{ab}^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

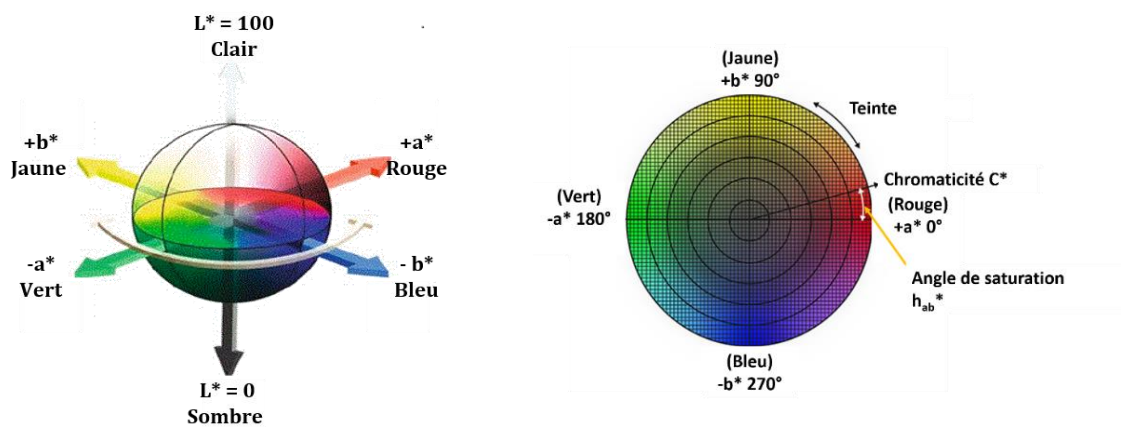


Figure 16 : Diagramme de chromaticité du système CIEL*a*b*

I.2.3.4. Mesure de la couleur du bois [57]

La surface du bois n'étant pas uniforme, les analyses colorimétriques fluctuent en fonction de l'angle d'irradiation par rapport à la surface, du degré d'humidité du bois ainsi que de la taille des vaisseaux.

Le taux d'humidité et la présence d'eau dans les cellules va provoquer une diffusion de la lumière vers les parois cellulaires (associé à un phénomène de réfraction). Par conséquent, la luminosité du bois humide est diminuée par rapport à celle du bois sec, contrairement à la saturation (a^* et b^*) qui augmente.

Lors d'une irradiation, lorsque le faisceau est perpendiculaire à la surface, la lumière pénètre plus profondément dans les canaux et une diminution du paramètre L^* est alors mesurée. A l'inverse, les valeurs des paramètres a^* et b^* augmentent ce qui est attribué à l'interaction avec les chromophores des parois (lignine) et des extractibles.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Les tendances opposées sont observées pour une irradiation dans toutes autres directions sur le matériau : augmentation des valeurs L^* et diminution de celles de a^* et b^* . L'état de surface de l'échantillon et l'orientation des fibres jouent également un rôle dans la diffusion de la lumière : plus la rugosité de l'échantillon est importante et plus la luminosité mesurée est importante.

En conclusion de ce chapitre, la couleur est une notion liée à la physique, la chimie et la biologie, ainsi en donner une mesure précise peut se révéler complexe. En ce qui concerne le bois, elle est due à la présence de chromophores provenant essentiellement de la lignine, des dérivés de coniféraldéhyde et de quinones. Cependant, la lignine ne suffit pas à elle seule à expliquer toutes les nuances de couleur pouvant exister dans le bois, et en particulier les différences entre le duramen et l'aubier.

La coloration du duramen trouve son origine dans les extractibles et en particulier les phénols, incolores au moment de leur synthèse mais qui évoluent en des composés plus complexes et colorés soit par oxydation, soit par couplage et polymérisation. Ces structures restent néanmoins peu connues car difficilement mobilisables par les techniques d'extraction conventionnelles.

I.3. Modification de la couleur du bois

Dans cette partie, la modification de la couleur à proprement parlé (en particulier des divers procédés utilisés pour modifier les propriétés du bois) va être abordée. Tous n'ont pas pour objectif premier de changer la couleur (c'est le cas des traitements thermiques ou des procédés d'imprégnation d'agents de préservation par exemple) mais chacun a en réalité un impact sur ce paramètre qu'il convient de souligner.

I.3.1. Modification de la couleur par traitement thermique

Un traitement thermique est un procédé permettant d'améliorer la stabilité dimensionnelle du bois ainsi que sa durabilité en le soumettant à des températures variant de 150 à 250 °C.

En dessous de cette gamme de température, il s'agit d'un séchage permettant l'évaporation de l'eau libre (de 20 à 120 °C) puis de l'eau liée (jusqu'à 150 °C) afin de contrôler le taux d'humidité du bois ainsi que l'hygroscopie en vue de son stockage. Un bois est considéré sec pour des taux inférieurs à 20 % (Norme Afnor NF-EN13183), 12 % étant la valeur communément recherchée par les industries spécialisées dans l'élaboration de produits finis destinés à des utilisations en intérieur (mobilier, parqueterie, charpente, etc...). Le temps de traitement est un paramètre

important à maîtriser, au même titre que la température, afin de ne pas provoquer de déformation du matériau [58]. Après une présentation succincte de procédés couramment utilisés, leur impact sur la composition chimique du bois et sur sa couleur sera abordé.

I.3.1.1. PLATO (Providing Lasting Advanced Timber Option)

Ce procédé développé au Pays Bas permet de durcir le bois par réticulation de la lignine avec les aldéhydes produits au cours du processus. Il s'agit d'un traitement en 3 étapes, alternant des phases de chauffage en atmosphère humide et sèche : hydro-thermolyse (160-190 °C, 1 à 2 h, sous pression), séchage intermédiaire sous air (5 à 21 jours) et échauffement sec (atmosphère sèche, 170 à 190 °C, 12 à 16 h). Ce traitement permet de sécher le bois à des températures relativement basses par rapport aux autres procédés existant, limitant ainsi les dégradations et les modifications de couleur.

I.3.1.2. Rétification® [59]

Contraction des termes « réticulation » et « torréfaction », ce procédé a été développé par l'école des Mines de St Etienne dans les années 90. Il permet de dégrader complètement les hémicelluloses et de modifier la lignine en réalisant une pyrolyse ménagée du bois. Afin de ne pas provoquer de déformation ou l'apparition de fissures, une montée en température progressive est réalisée : une première phase de 20 à 100 °C pour sécher le bois puis une phase de 100 à 150 °C suivi d'un pallier.

Cette étape permet de ramollir le bois en se plaçant au-dessus de la température de transition vitreuse de la lignine et des hémicelluloses (respectivement 205 °C et 180°C pour des composés natif)[60]. La dernière phase correspond à la réification à proprement parlé en élevant la température jusqu'à 250 °C, toutefois, afin d'éviter une combustion du matériau, le procédé a lieu dans une enceinte sous atmosphère inerte, n'excédant pas 2 % en dioxygène. Ce traitement confère une bonne durabilité au bois et augmente son caractère hydrophobe par dégradation des hémicelluloses), cependant ses propriétés mécaniques s'en retrouve fortement diminuées.

Chapitre I : Analyse bibliographique

I.3.1.3. Thermowood® [61]

Ce procédé se divise en 3 étapes : une première montée progressive en température jusqu'à 100 °C permettant de sécher le bois introduit (10-12 % d'humidité) et de faire baisser son taux d'humidité aux alentours de 1-2 %. La température augmente ensuite progressivement jusqu'à 130 °C avec une injection de vapeur dans l'enceinte pour prévenir toute fissuration ou déformation. Pour la seconde phase, le bois est chauffé à une gamme comprise entre 185 et 215 °C (selon l'essence) pendant 2 à 3 h, l'enceinte étant saturée en vapeur d'eau pour empêcher une éventuelle combustion. La dernière étape est un refroidissement par injection d'eau, permettant de ramener le bois à un taux d'humidité compris entre 4 et 6 %. Le procédé Thermowood® permet d'obtenir deux classes de produits en fonction de la gamme de température employée lors de la seconde phase : la classe Thermo-D correspondant à un chauffage à 215 °C pour l'aubier et 200 °C pour le duramen et la classe Thermo-S pour des traitements thermiques à 190 °C pour l'aubier et 185 °C pour le duramen.

I.3.1.4. Firmolin® [62]

Les 2 procédés présentés précédemment comportent une première phase de montée en température nécessaire pour faire baisser le taux d'humidité à des valeurs proches de 0%. Ce taux d'humidité est ensuite ré-augmenté en phase finale en fonction du cahier des charges des industriels. Ces phases d'assèchement suivi d'humidification ont tendance à générer un stress mécanique, aussi bien macroscopique que microscopique, rendant ces pièces sensibles aux variations d'humidité. Afin de palier à cette problématique, le procédé Firmolin® ne passe pas par une étape préalable de séchage, le chauffage se fait progressivement dans un autoclave humide et sous pression (7-10 bar). Les températures de traitement n'excèdent pas 190 °C mais les produits obtenus ont une qualité comparable à ceux de traitements thermiques ayant des chaleurs plus intenses et à pression atmosphérique.

Le **tableau 5** [63] fait un bilan des traitements thermique les plus couramment utilisés :

Chapitre I : Analyse bibliographique

Tableau 5 : Exemples de traitements thermiques et de leurs conditions opératoires (%H: Taux d'humidité ; FWD: Feuchte-Wärme-Druck [humidité-chaleur-pression]; OHT: Oil Heat Treatment ; Atm : atmosphère)

Procédé	Année	Marque déposée	%H initial	T (°C)	Durée (h)	P (MPa)	Atm	Commentaires
FWD	1970	-	10-30	120-180	15	0,5-0,6	Vapeur	Système fermé
Plato	1980	PlatoWood®	14-18	150-180/ 170-190	4-5/ 70-120 jusqu'à 2 sem	Pression supra atm	Vapeur saturante /air chaud	Procédé en 4 étapes
Thermowood	1990	Thermowood®	10 à « vert »	130/ 185-215/ 80-90	30-70	Atm	Vapeur	Flux de vapeur continu à travers le bois, évacuation des produits volatils
Le Bois Perdure	1990	Perdure®	« Vert »	220-230	12-36	Atm	Vapeur	Séchage et chauffage du bois dans la vapeur
Rétification	1997	Retiwood® Bois Rétifié® Réti® Retibois® Rétitech® Retifier®		160-240	8-24	-	Azote ou autre gaz	Maximum 2 % de d'oxygène dans l'atm
Traitement dans l'huile	2000	OHT®	10 à « vert »	180-220	24-36	-	Huiles végétales	Système fermé
TERMOVUOTO (thermo-vacuum treated (TVT) wood)	2010	VacWood®	0 % durant la phase TVT	160-220	Plus de 25	Vide 100- 350 (1000) mbar	Vide	Système fermé, séchage initial à basse T

I.3.1.5. Influence des traitements thermiques sur la composition chimique et la couleur

Les traitements thermiques ont une grande influence sur les différents constituants du bois :

Les hémicelluloses sont les premières structures à subir des modifications. A partir de 150 °C, elles vont être soumises à des réactions de désacétylation libérant de l'acide acétique, ce dernier accentuant la dégradation des polysaccharides en catalysant leur dépolymérisation [64].

Chapitre I : Analyse bibliographique

Les produits formés sont des dérivés de type aldéhyde tels que le formaldéhyde, le furfural ainsi que l'hydroxyméthylfurfural. Des réactions de déshydratation ont également lieu entraînant une diminution du nombre de fonctions hydroxyles des hémicelluloses.

La cellulose subit peu de modifications ou de dégradations durant les traitements thermique [65], [66], cependant une augmentation de sa cristallinité peut être observée. En effet, durant le processus la température de transition vitreuse de la cellulose amorphe est dépassée avec pour conséquence un apport de mobilité aux chaînes. Le refroidissement lent qui suit leur permet de se réorganiser et ainsi d'augmenter la cristallinité. De plus, la disparition des parties amorphes rend la cellulose restante moins accessible à l'eau, diminuant encore le caractère hygroscopique du bois traité.

Concernant la lignine, des réactions de couplage ont lieu durant les traitements thermiques. Une augmentation des signaux caractéristiques des CH₂ en RMN CP-MAS ¹³C [64] (Crossed Polarization-Magic Angle Spin) est le témoin de la formation de ponts méthylène entre les noyaux aromatiques de la lignine. Ce phénomène est favorisé par les réactions de déméthylation des groupements méthoxy des unités guaiacyl et syringyl ou des réactions de déméthoxylation augmentant la proportion de sites disponibles pour les condensations.

D'autres structures ont pu être identifiées dans l'étude de Chen *et al.* [67]. Des échantillons de *Robinia pseudoacacia* (sciure de 40 mesh), présentant différents taux d'humidité (0, 10, 30, 50 et 70 %) ont été traités à 120 °C pendant 24 h (sous diazote ou dioxygène) puis analysés par spectroscopie en réflectance diffuse (**figure 17**). Tous les changements d'absorbance sont attribués à des modifications de la lignine, les extractibles ayant été retirés avant le traitement. Plusieurs augmentations d'intensité peuvent être observées [68] : la première à 280nm est caractéristique de la formation de liaisons de types β-5, insaturations C_α-C_β et β-C=O ; la seconde entre 300 et 350 nm peut être attribuée à l'apparition de systèmes conjugués dans les chaînes latérales de la lignine (ex : structures type aldéhyde coniférylique). Enfin la troisième entre 400 et 500 nm qui elle révèle l'oxydation des noyaux phénoliques et donc la formation de structures de type quinone, cette bande est logiquement plus intense pour les échantillons traités en présence de dioxygène. Ces interprétations ont été confirmées par des analyses FTIR-ATR de ces mêmes échantillons.

Chapitre I : Analyse bibliographique

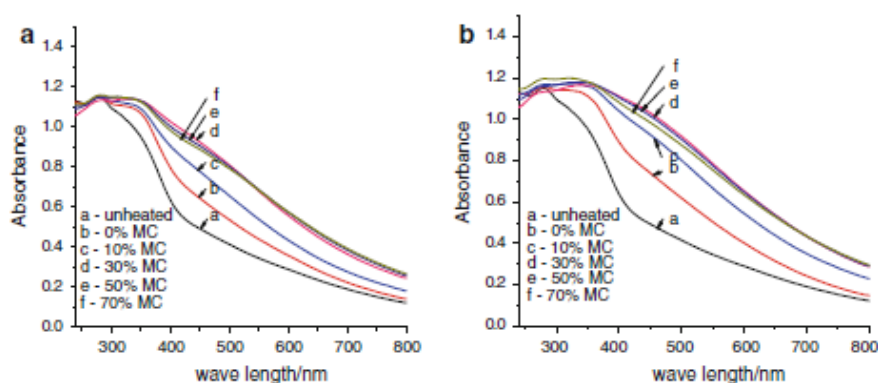


Figure 17 : Spectres UV-Vis de réflectance diffuse d'échantillons de *Robinia pseudoacacia* après traitement thermique en présence de diazote (a) ou de dioxygène (b)

Enfin, des réactions de couplage entre la lignine et la cellulose par formation de liaisons esters peuvent également se produire durant les traitements thermiques [69], ayant pour conséquence d'augmenter virtuellement le pourcentage en lignine.

Une évolution de la quantité mais aussi de la qualité des extractibles est observée. Les fractions volatiles (monoterpènes et autres composés) s'évaporent durant le processus tandis que les fractions les plus lourdes subissent des dégradations voire d'autres modifications [70]. De plus, la détérioration des hémicelluloses et de la lignine produit des composés de faible masse molaire qui viennent augmenter la proportion de molécules potentiellement extractibles.

Les travaux de Poncsak *et al.* [71] se sont intéressés à l'influence de différentes températures de traitements thermique sur la qualité et la quantité en extractibles du bois de Pin gris (*Pinus banksiana*). Ces derniers ont été réalisés dans une enceinte en atmosphère inerte (80 % d'azote et 20 % de dioxyde de carbone).

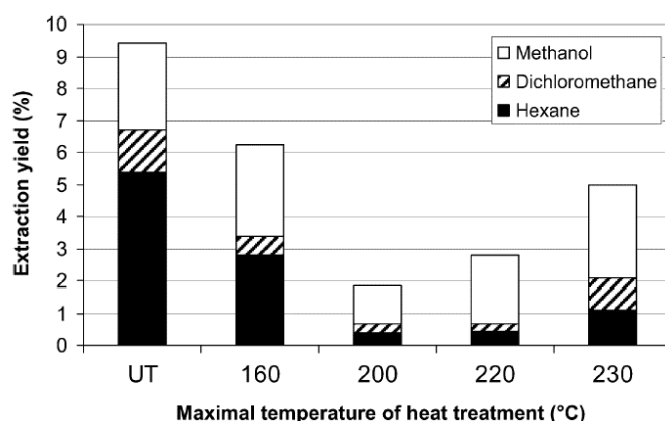


Figure 18 : Rendement en extractibles obtenu à partir de bois de *Pinus banksiana* traité thermiquement

Chapitre I : Analyse bibliographique

La **figure 18** montre l'évolution des différentes fractions en extractibles (polaire et apolaire) en fonction de la température :

- La fraction apolaire, majoritaire dans le bois non traité voit son rendement diminuer fortement jusqu'à 200 °C passant de 6 % à moins d'1 %. Le même comportement peut être observé pour les 2 autres fractions, bien que leurs pourcentages de départ soient plus faibles. Cette diminution globale est attribuée par l'auteur à la disparition des extractibles présents dans le bois initialement.
- A partir de 200 °C, les pourcentages en extractibles réaugmentent, notamment celui de la fraction polaire. Ce phénomène est attribué à la dégradation des biopolymères générant des dérivés polaires comme la vanilline qui a pu être identifiée en GC-MS après extraction au méthanol de bois traité thermiquement.

Les réactions chimiques présentées ci-dessus génèrent des produits qui, associés au taux d'humidité, au pH et à l'exposition à l'oxygène [72], sont à l'origine du changement de couleur du bois. Un assombrissement du bois correspondant à une diminution du paramètre L^* est généralement observée [67], [73], [74], quels que soient le taux d'humidité de l'échantillon de bois ou la composition chimique de l'atmosphère dans lequel le traitement a lieu. Plus la température du traitement est élevée et plus la valeur de ce paramètre sera faible [75]. Les variations de a^* et b^* quant à elle sont plus difficiles à appréhender et dépendent fortement de la présence en oxygène dans le milieu mais aussi de l'essence de bois subissant le traitement thermique [67], [73], [75], [76]. Néanmoins le jaunissement du bois couramment observé et associé à une augmentation du paramètre b^* provient de la formation des structures quinoïdiques (à partir des noyaux phénoliques de la lignine) absorbant entre 400 et 500 nm. Contrairement à la lignine, les extractibles n'ont que peu, voire pas d'effet sur l'évolution des paramètres colorimétriques, la raison principale étant qu'ils sont présents en plus faibles quantités.

Le **tableau 6** montre cette évolution pour deux essences de bois (*Eucalyptus pellita* et *Pinus radiata*), ayant subi un traitement thermique (170 ou 200 °C) après extraction (dichlorométhane puis eau) ou non [77].

Chapitre I : Analyse bibliographique

Tableau 6 : Evolution des paramètre L*, a* et b* après traitement thermique d'Eucalyptus pellita et Pinus radiata ayant été extrait ou non

Essence	Non traité	Traitée à 170 °C		Traitée à 200 °C	
		Non extrait	Extrait	Non extrait	Extrait
Paramètre L*					
<i>E.pellita</i>	57,2	46,8	47,8	40,5	41,6
<i>P.radiata</i>	74,6	69,9	69,3	52,4	55,3
Paramètre a*					
<i>E.pellita</i>	14,0	8,2	10,3	3,6	6,4
<i>P.radiata</i>	6,7	7,6	7,5	10,5	11,5
Paramètre b*					
<i>E.pellita</i>	12,9	6,6	8,7	4,3	5,3
<i>P.radiata</i>	20,9	21,1	21,8	15,8	18,8

I.3.2. Modification de la couleur par irradiation lumineuse [78]–[81]

Un produit à base de bois (lame de parquet, lame de terrasse, bardage...) est sensible aux fluctuations environnementales et en particulier à l'exposition à la lumière.

Ce phénomène de vieillissement du bois (ou weathering en anglais) est une modification superficielle (0,5 à 2,5 mm de profondeur [82]–[84]) aboutit à un changement de couleur. Les lames de terrasse et les bardages exposés aux précipitations et aux conditions climatiques changeantes peuvent subir un lessivage de cette couche provoquant petit à petit une dégradation du matériau.

Les produits issus des industries papetières sont également confrontés à ce phénomène de vieillissement par irradiation UV : il est responsable du jaunissement des pâtes à papier.

Les rayonnements UV sont assez énergétiques pour engendrer des modifications photochimiques irréversibles.

Comme cela a été mentionné dans le **chapitre I.2.2.1. p.46**, la lignine absorbe plus la lumière que les autres composés et va donc contribuer majoritairement au vieillissement du bois, à hauteur de 80 à 95 % contre 5 à 20 % pour la cellulose et 1 à 2 % pour les extractibles [85].

La modification photochimique consiste en une réaction d'oxydation des structures lignocellulosiques, favorisée par la présence d'oxygène dans l'atmosphère et aboutissant à la

Chapitre I : Analyse bibliographique

formation de radicaux libres. Ces derniers sont générés à la surface du bois et par réaction de transfert vont pénétrer un peu plus profondément dans le matériau [86]. Toutes les liaisons chimiques sont susceptibles de former ces radicaux libres en fonction de leurs énergies de liaison et de la longueur d'onde de la source d'irradiation (**figure 19**).

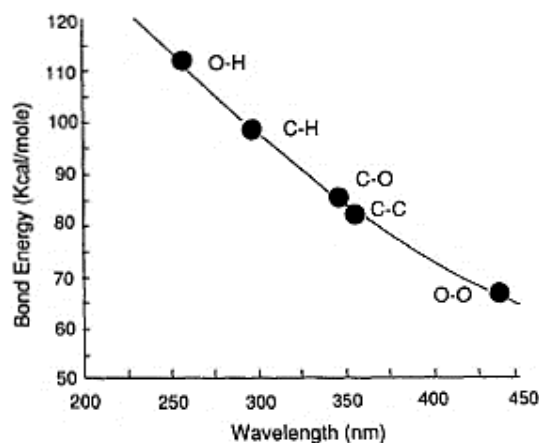


Figure 19 : Energie de liaison des liaisons chimiques présentes dans le bois

Pour la cellulose, les radicaux sont issus de la rupture hétérolytique des liaisons glycosidiques et de l'abstraction d'hydrogène comme le montre le **schéma 27**.

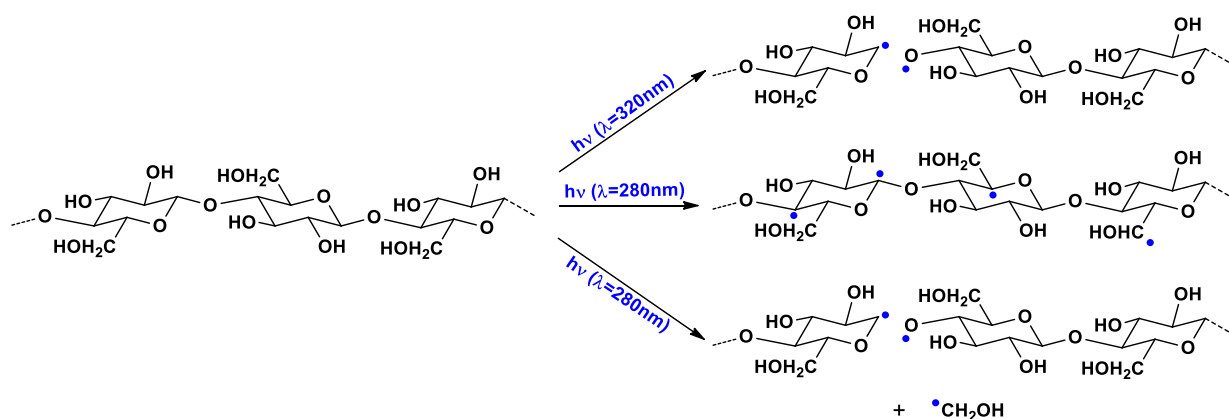


Schéma 27 : Radicaux formés dans la cellulose par irradiation UV

La lignine possède une structure propice à la création de radicaux, en particulier au niveau de la liaison O-H des cycles phénoliques (énergie de liaison plus faible que celle d'un hydroxyle aliphatique en raison des effets mésomères mis en jeu, **schéma 28**), des liaisons C=O [87] (réaction de Norrish de type I, rupture de liaisons β-aryl-éther, **schéma 29**), de la liaison β-O-4 (**Schéma 30**).

Chapitre I : Analyse bibliographique

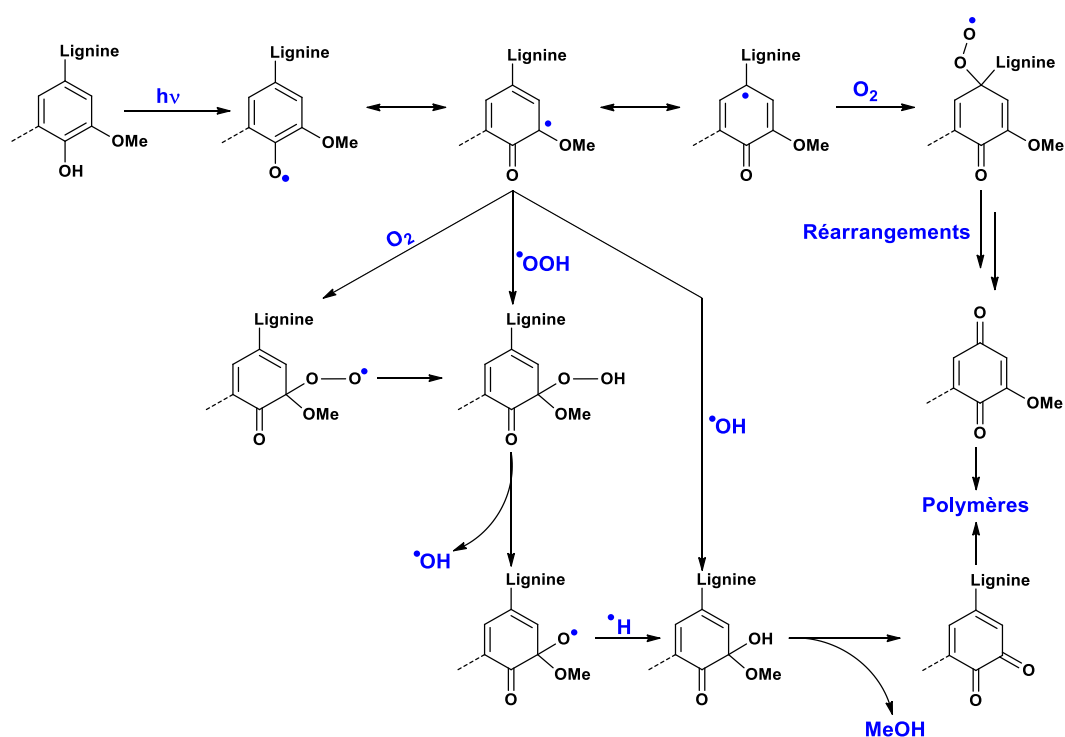


Schéma 28 : Formation de quinones sous l'effet d'une irradiation (amorçage: radical phénoxy) [80], [88]

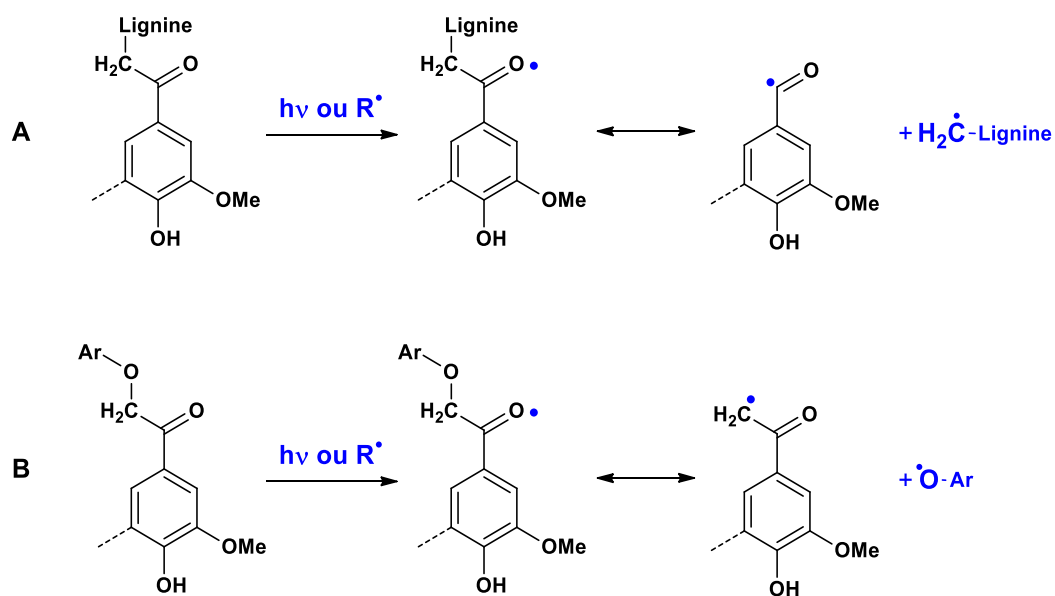


Schéma 29 : A) Dissociation par réaction de Norrish de type I

B) Clivage d'une liaison β-aryl-éther

Chapitre I : Analyse bibliographique

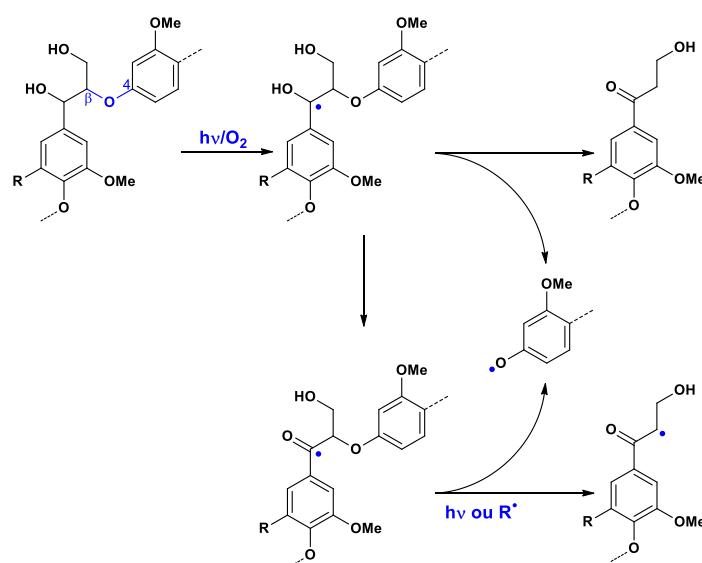


Schéma 30 : Clivage d'une liaison β-O-4 sous l'effet d'irradiation en présence d'O₂

Les matériaux photo-irradiés (bois, pâtes à papier) subissent un changement de couleur, sur une courte distance généralement comprise entre 0,1 et 0,25 mm et dépendante de la longueur d'onde utilisée pour le traitement : plus celle-ci est faible et moins le traitement est pénétrant [89]. Le **schéma 28** suggère la formation de chromophores de types quinones (*o*-quinone et *p*-quinone) issus de l'amorçage par un radical phénoxy ou de l'oxydation d'hydroquinones [90], [91]. En absorbant les longueurs d'onde entre 300 et 450 nm, ces structures engendrent un jaunissement de la pâte à papier ou du bois. Il existe également dans la lignine des composés appelés leucochromophores, à priori non colorés, mais qui sous l'effet de l'irradiation vont subir des réactions d'oxydation et aboutir à la formation de chromophores [92], c'est le cas avec les motifs coniféraldéhyde, cinnamaldéhyde ou stilbène [93]–[95]. Le **schéma 31** montrent les longueurs d'absorbance et les structures de chromophores retrouvés formés à partir de la lignine dans les pâtes à papier.

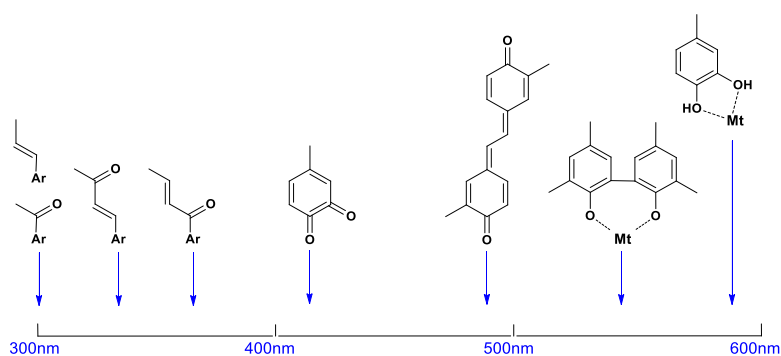


Schéma 31 : Structures de chromophores issus de la lignine et longueurs d'onde d'absorbance associées

Chapitre I : Analyse bibliographique

Le changement de couleur généré par l'irradiation peut être suivi par analyses colorimétriques. L'étude de Tolvaj *et al.* [92] porte sur l'impact du vieillissement accéléré sous irradiation UV (source : lampe à mercure 300 W, 200 h d'irradiation) sur la couleur et la composition chimique de 5 essences de bois (*Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Larix decidua*, *Populus euramericana* et *Robinia pseudoaccacia*). Un jaunissement et un assombrissement des échantillons sont observés assez rapidement (au bout de 2 h d'irradiation) confirmé par les valeurs de L^* et b^* . Une augmentation des valeurs de a^* est observée pour l'une des essences (*Robinia pseudoaccacia*), phénomène attribué à une modification photochimique des extractibles. Cette évolution des paramètres colorimétriques a été observée et confirmée pour d'autres essences [96]–[98]. Les analyses de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier à réflexion diffuse (DRIFT) ont tout de même révélé que l'irradiation provoquait une dégradation de la lignine par l'ouverture des cycles aromatiques (diminution des bandes à 1500-1515 cm^{-1}) avec formation d'acide muconique (Schéma 32).

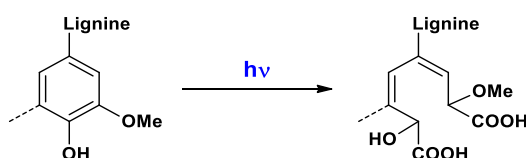


Schéma 32 : Formation d'acide muconique par irradiation

Une autre étude a permis d'évaluer les effets de la température (30 et 80 °C) pendant un traitement photochimique (lampe à mercure, 200 h d'irradiation) sur les paramètres colorimétriques de bois de peuplier (*Populus x euroamericana Pannonia*), de frêne (*Fraxinus excelsior L.*), de pin (*Pinus sylvestris*) et d'épicéa (*Picea abies L.*) [99]. L'évolution des courbes est similaire quelle que soit la température et l'essence pour L^* et b^* et la température durant le traitement ne semble avoir que peu d'effets sur ces paramètres.

Un comportement différent peut-être observé pour les valeurs de a^* , avec une augmentation plus importante à 80 °C, un phénomène là encore attribué à une modification des extractibles sous l'effet de la température. La **figure 20 (A et B)** montre l'évolution des valeurs de L^* , a^* et b^* pour l'épicéa et le pin.

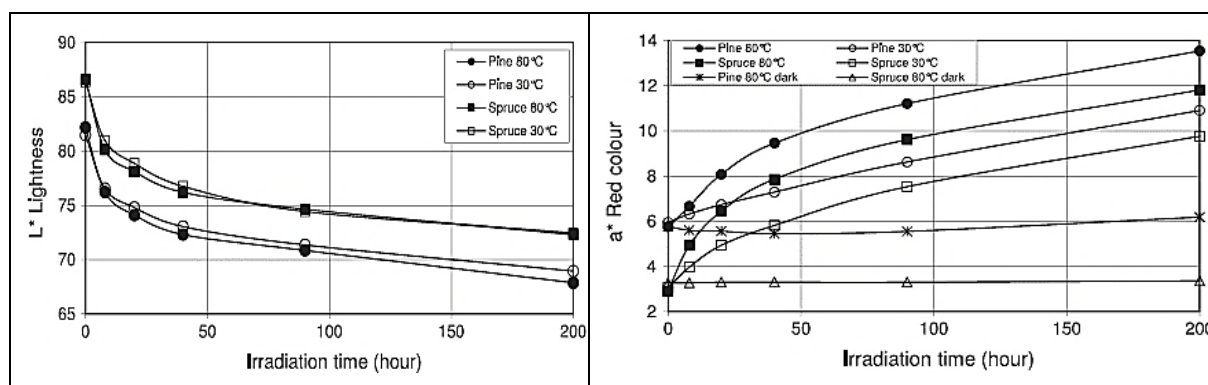


Figure 20 A : Evolution des valeurs de L^* , a^* pendant un traitement photochimique en fonction de la température (cercles : pin, carrés : épicéa ; formes pleines : 80 °C, formes vides : 30 °C)

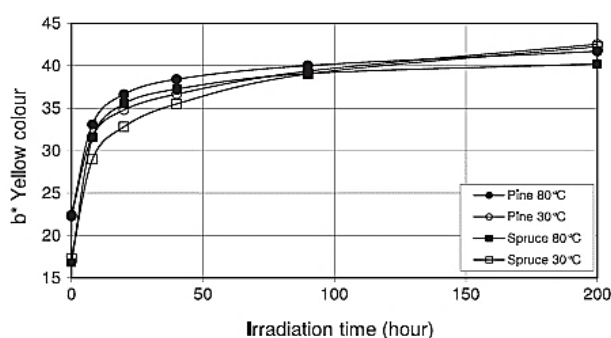


Figure 20 B : Evolution des valeurs de b^* pendant un traitement photochimique en fonction de la température (cercles : pin, carrés : épicéa ; formes pleines : 80 °C, formes vides : 30 °C)

L'effet de la présence ou non d'extractibles sur l'évolution de la couleur a été étudié dans les travaux de Pandey *et al.* [100]. L'extraction préalable des bois avant irradiation a permis d'augmenter la clarté du bois (L^*) tout en diminuant légèrement les valeurs de a^* , cependant pas d'effets notables sur le paramètre b^* . La colorimétrie après irradiation (lampe Xénon 1000 W, 700 h d'irradiation) montre une évolution similaire des paramètres L^* , a^* et b^* . Que le bois ait subi une extraction ou non, il s'assombrit et subi un jaunissement.

I.3.3. Modification de la couleur par traitement chimique

Les procédés chimiques peuvent se présenter sous diverses formes :

- **Ceux dont la fonction première est la préservation du bois et non pas la modification de la couleur :**
 - Les traitements d'imprégnation permettent de traiter en surface ou d'inclure au sein des trachéides un agent de protection du bois. La structure des composés intrinsèques au bois n'est pas modifiée mais il peut cependant exister des interactions entre eux et les

Chapitre I : Analyse bibliographique

molécules insecticides ou fongicides conduisant à un changement de propriétés physico-chimiques du matériau, notamment la couleur

- Les traitements de modification des hydroxyles : ces fonctions sont responsables du caractère hygroscopique du bois. Pour diminuer cette propriété une modification chimique peut être envisagée par des réactions d'estérification, d'éthérification, de carbamoylation, etc.... Le remplacement des fonctions hydroxyles par d'autres groupements ayant un effet sur le déplacement des électrons et donc sur l'apparition de nouveaux chromophores peut être à l'origine d'un changement de couleur du matériau traité.
- **Ceux visant au contraire à modifier la couleur du matériau**, habituellement utilisés par les papeteries afin de modifier voire supprimer les résidus de lignine toujours présents dans la pâte et ainsi en augmenter la blancheur.

Cette modification chimique repose sur l'utilisation de composés oxydants (peroxydes, ozone) ou réducteurs (sulfites) qui vont réagir sur les cycles phénoliques de la lignine ou des extractibles (phénols et polyphénols) pour rompre le transfert électronique.

I.3.3.1. Impact des agents de préservation sur la couleur du bois

Les agents couramment utilisés pour la protection du bois sont incolores, pourtant ils peuvent avoir une répercussion sur la couleur du bois après l'imprégnation. Par exemple, les traitements de bois par autoclave utilisant des solutions à base de sels de cuivre sont connus pour conférer une teinte verte au bois après le séchage. Des études se sont intéressées à l'impact de ces produits de préservation sur la couleur du bois. Dans les études de Keskin *et al.* [101] et Atar *et al.* [102], des bois de résineux (pin sylvestre, épicéa oriental et sapin turc) ont été imprégnés par des solutions contenant du tebuconazole, de l'IPBC (butylcarbamate d'iodopropynyle), de la cyperméthrine et du propiconazole (nom commercial : Imersol-AQUA). L'analyse colorimétrique de ces essences après imprégnation a révélé une augmentation des valeurs de a^* et b^* comme le montre le **tableau 7**. Ce phénomène a été attribué par les auteurs à une possible réaction entre les agents de protection et les extractibles, en particulier les tanins et autres phénols. La durée de l'imprégnation, quant à elle, ne semble pas influencer le changement de couleur. Des résultats similaires ont été observés dans une autre étude de ces auteurs avec un autre mélange commercial du même type nommé Timbercare-AQUA [101].

Chapitre I : Analyse bibliographique

Tableau 7 : Influence de l'imprégnation par de l'Imersol-AQUA sur les paramètres a* et b* de différents bois de résineux

Essence	Contrôle		Imersol-AQUA	
	a*[102]	b*[103]	a*[102]	b*[103]
Pin Sylvestre	6,911	32,01	12,840	43,81
Epicéa Oriental	4,206	29,53	7,788	41,35
Sapin Turc	3,060	27,31	6,979	42,79

I.3.3.2. Modification des fonctions hydroxyles

Les biopolymères (la cellulose, les hémicelluloses, la lignine) du bois sont essentiellement constitués de groupements hydroxyles, de même que les extractibles. La forte abondance de ces motifs est à l'origine du caractère très hygroscopique du bois par formation de nombreuses liaisons hydrogène avec l'eau.

La modification chimique du bois doit pouvoir être réalisée à des température n'excédant pas 120 °C afin d'éviter toute dégradation des extractibles et des hémicelluloses, et également dans des conditions neutres ou faiblement alcalines (une catalyse acide favoriserait une dépolymérisation des polysaccharides) [104]. L'utilisation d'un solvant est également recommandée voire nécessaire, celui faisant office d'agent gonflant et améliorant l'accessibilité des fonctions hydroxyles. Le traitement de bois massif nécessite tout de même des méthodes d'imprégnation vide pression pour assurer une modification à cœur.

Enfin, la modification chimique peut être réalisée avec des molécules monofonctionnelles pour réaliser un simple greffage sur les fonctions hydroxyles disponibles ou alors par des molécules plurifonctionnelles dans le but de réaliser une polymérisation in-situ pour apporter de nouvelles propriétés au bois.

I.3.3.2.1. Acétylation du bois

Cette réaction est généralement réalisée en utilisant un anhydride d'acide comme le montre le schéma 33.

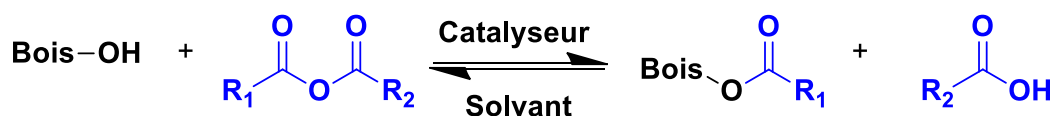


Schéma 33: Réaction d'acétylation du bois en présence d'un anhydride d'acide

L'acétylation du bois a fait l'objet de nombreuses études et revues [104]–[113]. L'anhydride acétique est l'un des réactifs les plus utilisés pour cette réaction : elle est menée sous catalyse légèrement basique par l'emploi de composés tels que la carbonate de potassium, la diméthylaminopyridine (DMAP) ou la pyridine par exemple. La réaction peut également être réalisée sans catalyseur mais nécessite néanmoins un chauffage à une température comprise entre 100 et 130 °C [105], [106].

Le taux d'acétylation est obtenu en déterminant le gain de masse (Weight Percent Gain: WPG) après réaction, celui-ci pouvant atteindre jusqu'à 25 % [105], [106], une valeur supérieure étant le signe d'une perte de cristallinité de la cellulose [107].

L'un des défauts majeurs de l'acétylation par l'anhydride acétique est la production d'acide acétique qui persiste dans le bois après réaction et émet une odeur déplaisante. Des études ont été menées afin de pallier à ce problème : estérification avec de l'éthylène glycol, neutralisation à l'aide d'une base (ex : aniline[108] ; pyridine en présence de PCl_3).

D'autres composés tels que l'anhydride maléique [110], [111], de l'anhydride phtalique [110], [111] et de l'acétate de vinyle [112], [113] ont été employés pour estérifier le bois, les valeurs de WPG atteignant respectivement 15-25 %, 10-21 % et 19-26 %.

I.3.3.2.2. Éthérification du bois

L'éthérification est un terme général pour qualifier plusieurs types de réaction : une alkylation, une époxydation ou une acétalisation. Le **schéma 34** présente la réaction entre le bois et un agent alkylant, le substituant R pouvant être un groupement alkyle, un benzyle ou un allyle.

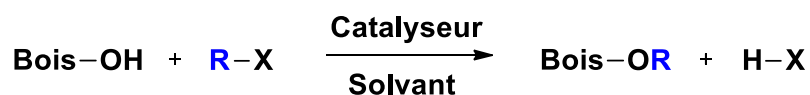


Schéma 34 : Réaction d'éthérification du bois en présence d'un halogénure d'alkyle

La première réaction d'alkylation ayant été décrite est la méthylation du bois par du sulfate de diméthyle en présence de NaOH [114] ou par de l'iodure de méthyle en présence d'oxyde

Chapitre I : Analyse bibliographique

d'argent [115]. Les réactions d'alkylation génèrent de l'acide (H-X) à l'origine de dégradations et d'une diminution de propriétés mécaniques [104].

La réaction de benzylation par le chlorure de benzyle a été étudiée dans les travaux de Hon et Ou [116]. Les auteurs ont montré qu'une augmentation de la concentration en soude et de la température permettait d'accroître le WPG (pouvant atteindre jusqu'à 110 % pour 40 % de soude à 110 °C).

L'époxydation du bois (**schéma 35**) est une réaction rapide et totale, pouvant être catalysée aussi bien par des acides que par des bases. L'ouverture de l'époxyde génère un autre groupement hydroxyle pouvant de nouveau subir une attaque et ainsi de suite, jusqu'à la formation d'une chaîne polymère. Ces dernières sont néanmoins assez courtes en raison de réactions de transfert se produisant avec les nombreuses autres fonctions hydroxyles présentes [117].

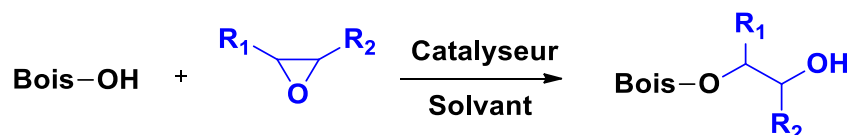


Schéma 35 : Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation du bois

Les oxydes de vinylidène (éthylène, propylène, et butylène) ou l'épichlorhydrine sont les réactifs couramment employés pour cette réaction [104], [117]–[120], les gains de masses moyen étant compris entre 20 et 30 % [117].

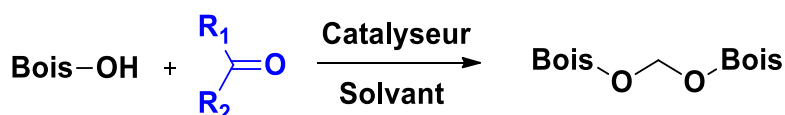


Schéma 36 : Réaction d'acétalisation du bois

Le schéma réactionnel de la réaction d'acétalisation est représenté en **schéma 36** et montre que le dérivé carbonyle (formaldéhyde, acétaldéhyde, glutaraldéhyde, glyoxal ... [121], [122], [123, p. 164]) peut réagir avec deux fonctions hydroxyle, entraînant une réticulation. A la différence de la majorité des réactions présentées ci-dessus, l'acétalisation du bois est catalysée par des acides forts tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique [121] ou le chlorure de zinc [122].

I.3.3.2.3. Carbamoylation du bois

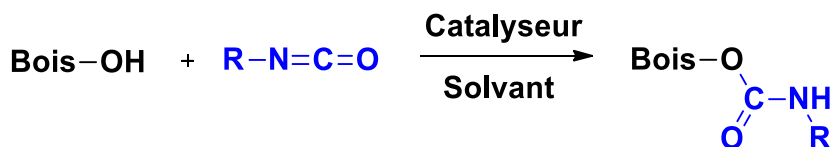


Schéma 37 : Formation d'un uréthane par réaction entre le bois et un isocyanate

Le bois peut réagir avec une molécule d'isocyanate pour former un nouveau composé appelé carbamate ou uréthane (**schéma 37**).

Cette réaction est rapide et peut être catalysée sous conditions acide ou basique, mais également par les solvants utilisés comme agents gonflants (pyridine, triéthylamine, DMSO, DMF) [124].

Dans certains cas, l'isocyanate est suffisamment réactif pour que l'emploi d'un catalyseur ne soit pas nécessaire [125], c'est le cas par exemple avec l'isocyanate de méthyle qui, en 20min de réaction, permet d'obtenir un gain de masse de 40 % [104]. Il a été montré que la lignine est préférentiellement modifiée au cours de la carbamoylation [125].

I.3.3.2.4. Réaction avec le DMDHEU (1,3-DiMéthyloyl-4,5-DiHydroxyEthylèneUrée) [109], [126]

Le DMDHEU (**schéma 38**) est un composé utilisé depuis les années 50 par l'industrie textile pour le traitement des tissus à base de cellulose. Ces derniers présentaient une meilleure résistance mécanique ainsi qu'une meilleure affinité vis-à-vis des colorants. Leurs structures chimiques étant relativement proches de celle du bois (majoritairement constitué de cellulose), la modification chimique de ce matériau par le DMDHEU a été envisagée. Le procédé a été développé par l'entreprise BASF et le bois traité est commercialisé sous l'appellation BELMADUR®. Le traitement consiste en une imprégnation vide-pression d'une solution aqueuse dans laquelle le DMDHEU et le catalyseur (les meilleurs résultats sont obtenus avec le MgCl_2 [127]) sont solubilisés, puis en une réticulation. Le **schéma 38** présente la réaction du bois avec le DMDHEU ainsi que la polymérisation ayant lieu durant le procédé. Le formaldéhyde est l'un des sous-produits de cette réaction, c'est un composé volatil hautement toxique qui peut être relargué du bois traité. Il est donc nécessaire de diminuer sa concentration dans le bois pendant le traitement pour respecter un seuil d'émission limite (≤ 1 ppm).

Chapitre I : Analyse bibliographique

L'utilisation de dérivés méthylés du DMDHEU [127], [128] (**schéma 39**) ou la réalisation de la réticulation à haute température dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau [129], [130] permettent de réduire ces émissions.

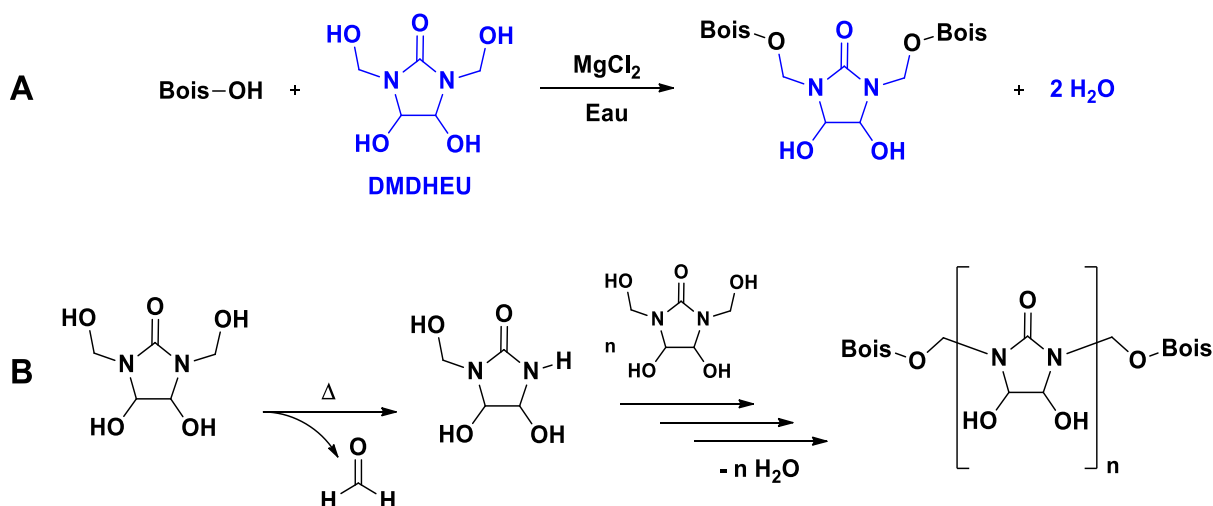


Schéma 38 : Réaction entre le DMDHEU et le bois (A) ; Polymérisation du DMDHEU (B)

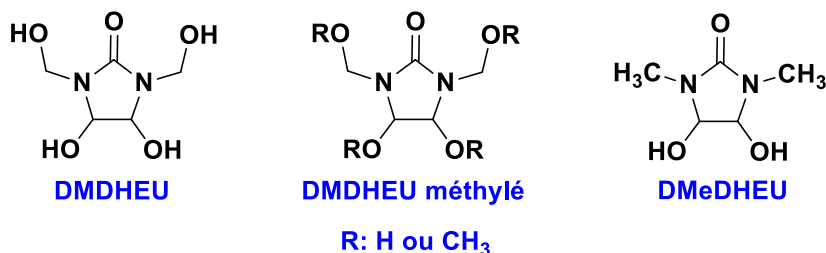


Schéma 39 : DMDHEU et ses dérivés

Une augmentation du caractère hygroscopique du bois traité a été observée, attribuée à une accroissement de la proportion en fonctions hydroxyle [131]. Le bois traité au DMDHEU présente des propriétés de mouillage améliorées vis-à-vis des revêtements de finitions à bases d'eau ou de solvants acryliques d'après les travaux de Petric *et al.* [132]. Cette amélioration représente un intérêt notamment pour l'élaboration de contreplaqués.

I.3.3.2.5. Réaction avec l'alcool furfurylique[109], [133]

L'alcool furfurylique est un composé liquide obtenu par réduction du furfural, une molécule biosourcée issue de la fermentation des sucres de connexes de l'agriculture (bagasse de canne à sucre, maïs, blé, etc ...).

Chapitre I : Analyse bibliographique

Le traitement du bois par cette molécule a été envisagé depuis les années 60 [134] et les études ont abouti au début des années 2000 avec la commercialisation de bois traités par l'entreprise norvégienne Kebony AS sous l'appellation «bois Kebony®».

Tout comme le traitement au DMDHEU, l'alcool furfurylique en solution aqueuse, est introduit dans le bois par un procédé vide/pression puis réticulé par élévation de la température (70-120 °C) [135].

Des systèmes catalytiques stables constitués d'anhydrides d'acide (ex : anhydride maléique), solubles dans l'alcool furfurylique, ont été développés et ont permis d'améliorer les propriétés du bois par rapport aux premiers catalyseurs utilisés (ZnCl_2 ou MMA/AIBN) [135], [136]. Le **schéma 40** montre les structures pouvant se former pendant la polymérisation de l'alcool furfurylique :

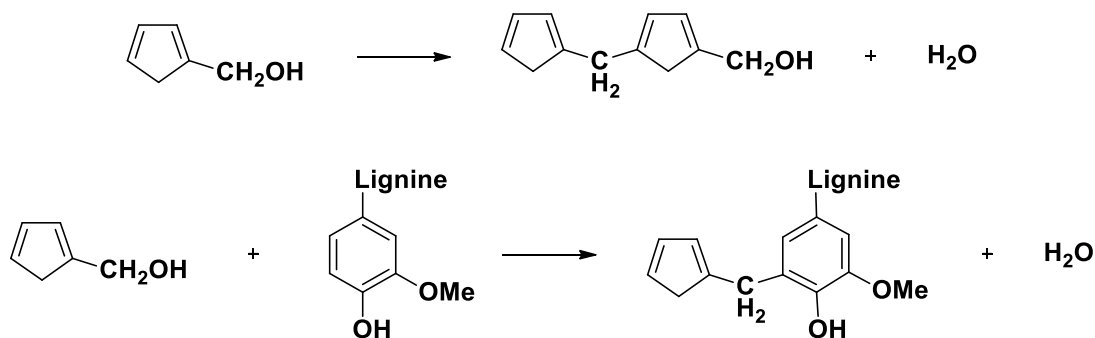


Schéma 40 : Structures formées au cours de la furfurylation

Le mécanisme de la furfurylation reste encore incertain à ce jour et la communauté scientifique hésite encore entre une simple polymérisation de l'alcool furfurylique sans interaction avec les biopolymères ou une vraie modification chimique avec formation d'une liaison covalente avec le bois. Une large gamme de gains de masse (de 15 à 125 %) est obtenue pour des pourcentages en composé variant de 15 à 98 %.

I.3.3.2.6. Influence des modifications chimiques sur la couleur du bois

La modification des fonctions hydroxyles représente un intérêt vis-à-vis de l'amélioration de la durabilité du bois ou de ses propriétés mécaniques, mais elle est également un moyen de protection contre le photo-vieillessement, en bloquant la production de radicaux phénoxy.

Plusieurs travaux ont montré les effets de l'acétylation/estérification sur la couleur et sur la photoprotection.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Le rapport de Tarkow *et al.* [137] mentionne que la réaction affecte peu la couleur du bois traité, un assombrissement peut néanmoins être observé sur certaines essences (bouleau par exemple). Un tel comportement peut être observé avec d'autres réactions (époxydation, carbamoylation) [119], [138].

Les bois acétylés subissent peu de modifications ou éventuellement une légère décoloration après exposition à des rayonnements UV contrairement aux bois non traités [139]. Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de Kiguchi [140], les analyses colorimétriques montrent cette fois une évolution de la couleur des bois acétylés mais qui reste plus modérée que celle des bois non traités (**figure 21**). Le taux d'acétylation reste un paramètre important, puisque pour des gains de masse inférieurs à 10 % les effets de photoprotection sont limités [141].

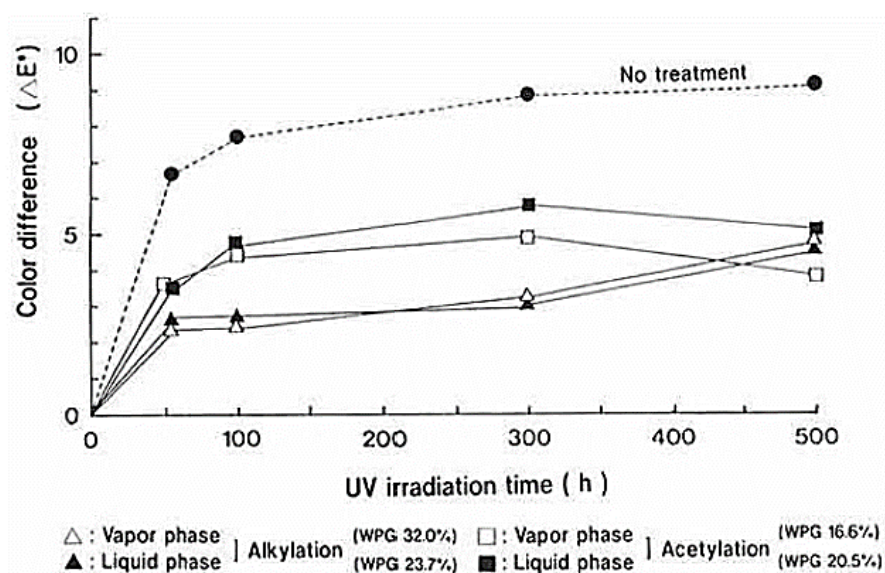


Figure 21 : Mesure de la différence de couleur de bois acétylé ou alkylé exposé à une irradiation UV

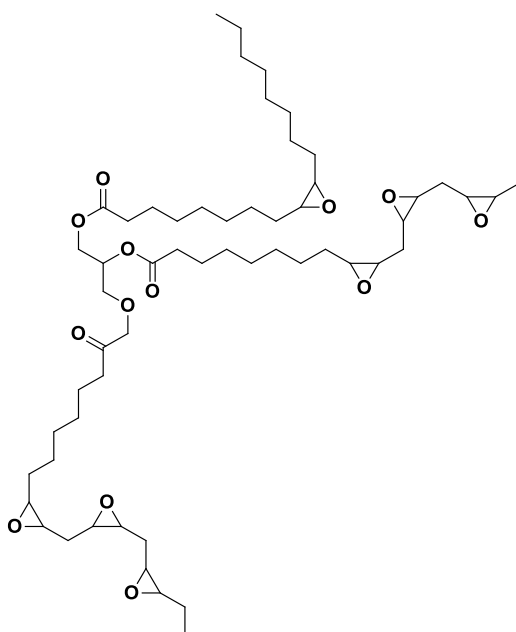
Dans l'étude de Terziev *et al.* [142] les bois estérifiés par des acides gras présentent une légère coloration comparée aux bois non traités en raison de l'intégration de systèmes conjugués. Cependant aucun jaunissement n'est observé après irradiation (exposition au soleil pendant 5 semaines) contrairement aux échantillons non traités.

Les études concernant les effets de l'époxydation ou de la carbamoylation sur la photostabilisation du bois sont assez partagées. Selon les études de Rowell *et al.* [143] et de Feist *et al.* [119], la modification des liaisons -OH par l'oxyde de butylène n'apporte pas d'amélioration vis-à-vis de la photoprotection par rapport à des bois non traités. Des résultats montrant au contraire une meilleure stabilité face à l'irradiation sont observés dans les travaux de Kiguchi *et al.* [140] ou de Pandey *et al.* [138].

Chapitre I : Analyse bibliographique

Depuis les années 2010, des études sur la modification du bois par de l'huile de soja (triglycéride représenté en **schéma 41**) présentant des fonctions époxyde ont vu le jour [144]–[146]. Le composé peut-être directement greffé sur les fonctions hydroxyles ou sur un bois préalablement estérifié avec de l'acide succinique. Dans les deux cas, le matériau traité présente une meilleure stabilité pendant le traitement UV, en ce qui concerne les valeurs de L^* et b^* , par contre le paramètre a^* augmente comme pour les bois non traité, effet qui a été attribué aux extractibles.

La modification du bois par le DMDHEU n'apporte que peu d'améliorations de la photostabilité [126], [147], [148].



Chapitre I : Analyse bibliographique

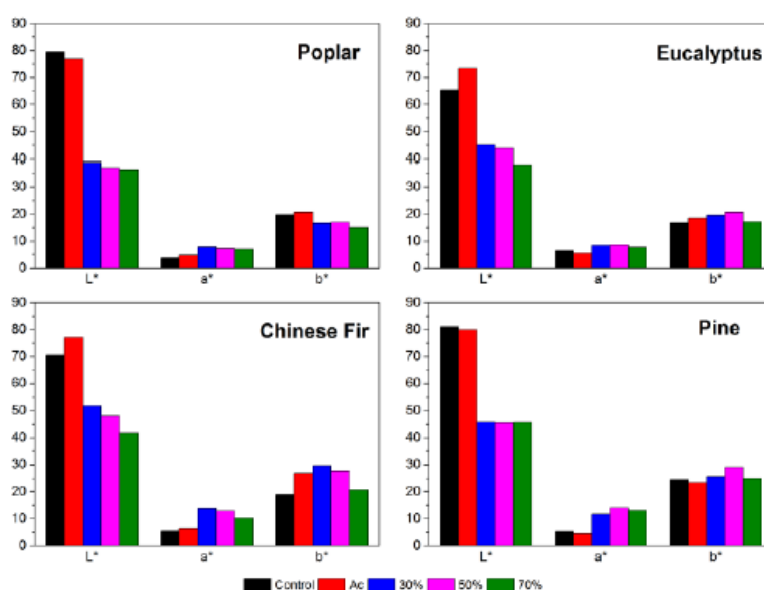


Figure 22 : Impact de la modification chimique (acétylation, furfurylation) sur 4 essences de bois (noir : contrôle ; rouge : acétylé ; bleu : furfurylé 30 % ; rose : furfurylé 50 % ; vert : furfurylé 70 %)

Les travaux de Temiz *et al.* [149] et ceux de Mantanis *et al.* [150] montrent que le bois furfurylé et irradié subit un changement de couleur : les valeurs des paramètres L^* , a^* et b^* diminuent et le matériau adopte une teinte grise caractéristique.

I.3.3.3. Modification de la couleur par les procédés papetiers

Les pâtes à papiers élaborées à partir de divers procédés mécaniques (pâte thermomécanique, pâtes chimicothermomécanique...) ou chimique (Kraft...) présentent une coloration due à la présence de lignine en quantité plus ou moins importante. Un traitement de blanchiment doit être mis en place avant d'envisager toute utilisation. Les chromophores du bois étant similaires à ceux présents dans les pâtes à papier (à quelques différences près en fonction du procédé d'élaboration de la pâte), il est possible d'envisager une modification de la couleur du bois par le biais de ces méthodes développées et optimisées par les industries papetières.

Historiquement, le dichlore a été le premier agent d'oxydation à être utilisé dans les traitements de blanchiment des pâtes à papier. Ce composé a permis d'obtenir de bons gains de blancheur sans provoquer de dégradation de lignine. Cependant, l'usage de ce gaz entraîne la formation de composés organochlorés toxiques (AOX's) rejetés dans les effluents de traitements.

Dans le but de diminuer ces émissions, deux types de procédés ont été développés : le premier dit Elemental Chlorine Free (ECF) remplaçant le dichlore par du dioxyde de chlore ou de l'hypochlorite de sodium et le second dit Totally Chlorine Free (TCF) s'appuyant sur des agents de

Chapitre I : Analyse bibliographique

blanchiment non chlorés, oxydants (oxygène, peroxyde d'hydrogène ou ozone) ou réducteurs (hydrosulfite de sodium).

Le peroxyde d'hydrogène et l'ozone ayant été utilisés au cours de cette thèse, la suite de ce chapitre va donc aborder les traitements se basant sur ces composés.

I.3.3.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un composé synthétisé par le procédé Riedl-Pfleiderer à partir du dioxygène et de l'anthrahydroquinone selon le mécanisme présenté dans le **schéma 42**.

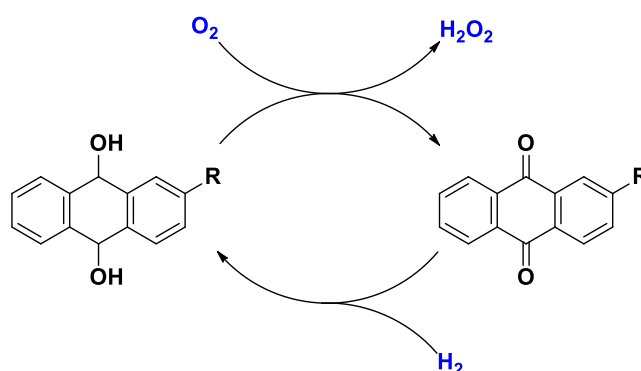


Schéma 42 : Synthèse du peroxyde d'hydrogène par le procédé Riedl-Pfleiderer

Ce composé relativement instable peut subir une réaction de dismutation pour former le dioxygène et 2 molécules d'eau. En solution aqueuse, il forme l'anion perhydroxyle ($\text{pK}_a = 11,7$) selon l'équilibre décrit dans le **schéma 43** :

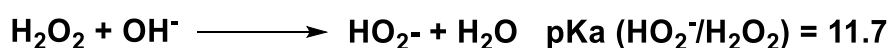


Schéma 43 : Formation de l'anion perhydroxyle à partir du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin

Le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène s'appuie sur l'utilisation de cet anion [151] et nécessite donc de se placer en milieu alcalin en utilisant une base telle que NaOH par exemple pour favoriser sa formation. Cependant, la présence de métaux et en particulier du fer, peut favoriser la décomposition de H_2O_2 par réaction de Fenton (**schéma 44**).

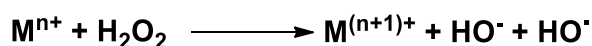


Schéma 44 : Formation de radicaux hydroxyle par la réaction de Fenton

La décomposition du peroxyde d'hydrogène sous l'effet des métaux aboutit également à la formation de composés tels que le dioxygène ou l'anion radical superoxyde ($\text{O}_2^\cdot$) (**schéma 45**),

Chapitre I : Analyse bibliographique

réagissant avec les chromophores et contribuant au blanchiment dans une moindre mesure. Cependant, ils sont aussi capables de réagir avec la cellulose et ainsi entraîner sa dégradation, il est donc nécessaire de minimiser leur formation.

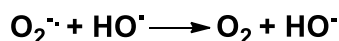
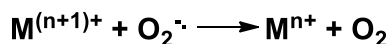
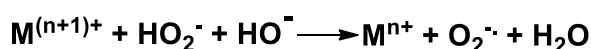
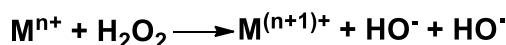


Schéma 45 : Formation de dioxygène et d'anion radical superoxyde par réaction de Fenton

Afin de stabiliser le peroxyde d'hydrogène et favoriser la formation de l'anion perhydroxyle, il est nécessaire de rajouter des agents dans la solution de traitement.

Les plus couramment utilisés sont le métasilicate de sodium (Na_2SiO_3) ou des sels de magnésium tels que le sulfate de magnésium ($MgSO_4$). Ces composés sont capables de complexer les métaux résiduels par adsorption et ainsi stabiliser le peroxyde.

1.3.3.3.1.a. Réaction du peroxyde d'hydrogène avec les chromophores

Comme mentionné dans le chapitre **I.2.2.1 p.46**, les chromophores responsables de la couleur du bois sont :

- Les unités coniféraldéhydes, présentes à hauteur de 4 % dans la lignine et absorbant les longueurs d'onde comprises entre 300 et 450 nm.
- Les quinones : *o*-quinone ($\lambda_{max} = 420$ nm) et *p*-quinone ($\lambda_{max} = 373$ nm) et leurs formes réduites (*o*-hydroquinone et *p*-hydroquinone), méthylène-quinone.

Le peroxyde d'hydrogène est un composé de choix pour le blanchiment car il permet de modifier la couleur sans induire de délignification, ainsi le traitement altère peu les propriétés du matériau.

Il existe plusieurs modes d'action de l'anion perhydroxyle sur ces chromophores [81], [151], [152] :

La fragmentation des structures phénoliques : en milieu alcalin, des phénolates sont formés et la délocalisation de la charge le long du cycle aromatique conduit à une déshydratation en position α et formation d'une double liaison.

Chapitre I : Analyse bibliographique

L'addition nucléophile d'un HOO^- suivi d'un réarrangement formant un oxirane puis d'une nouvelle attaque nucléophile aboutit à la formation d'une quinone (**schéma 46**).

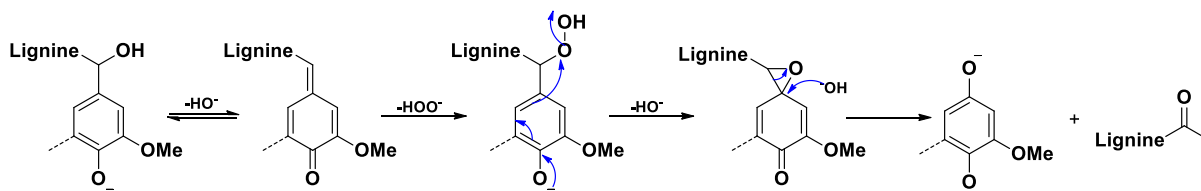


Schéma 46 : Fragmentation des cycles phénoliques

La fragmentation des phénol- α -carbonylés : dans cette réaction, l'anion perhydroxyle attaque le carbonyle en position α du cycle suivie de la formation d'un oxirane. Après addition d'un hydroxyle sur l'oxirane, la réaction aboutit à la fragmentation générant une quinone et un carboxylate (**schéma 47**).

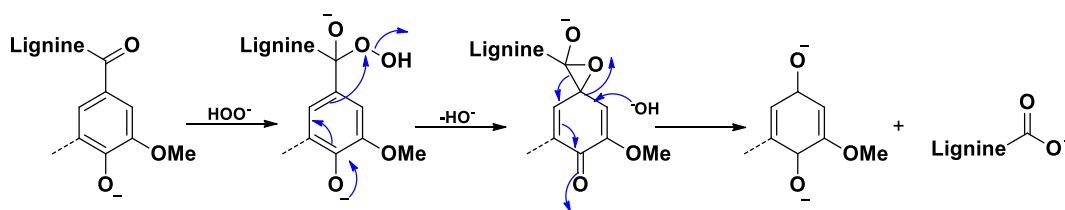


Schéma 47 : Fragmentation d'un phénol- α -carbonylé

Action sur les unités coniféraldéhydes : la structure énone sur la chaîne latérale des structures coniféraldéhydes subit une attaque en position α d'un anion HOO^- . La réaction provoque une rupture de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ et aboutit à la formation d'une structure type vanilline et de 2 carboxylates (**schéma 48**).

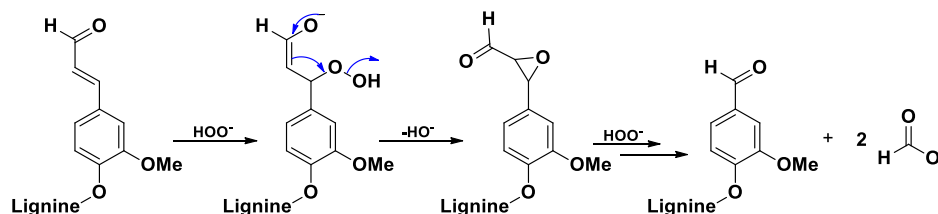


Schéma 48 : Réaction de l'anion perhydroxyle sur une unité coniféraldéhyde

Action sur les quinones : l'attaque de l'anion perhydroxyle sur les quinones aboutit à une ouverture du cycle aromatique comme le montre le **schéma 49**.

Chapitre I : Analyse bibliographique

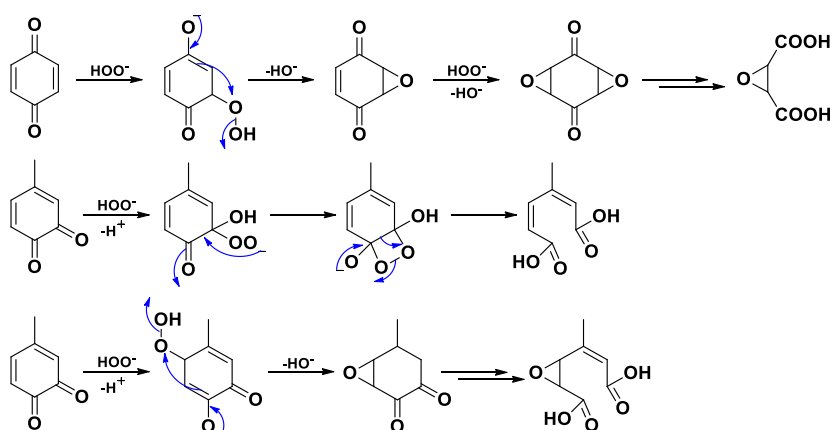


Schéma 49 : Réaction de l'anion perhydroxyle sur les quinones

Le traitement peut entraîner une dégradation de la lignine par rupture des liaisons β -O-4 selon les mécanismes présentés dans le **schéma 50**.

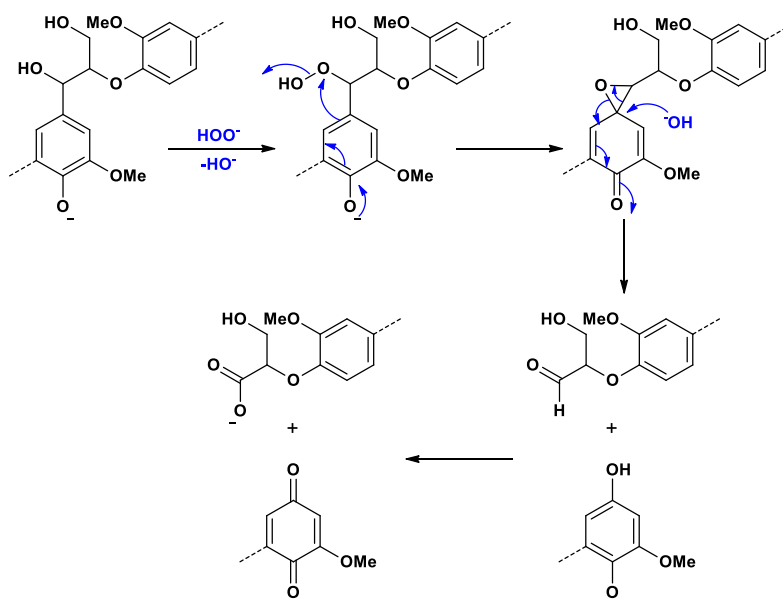


Schéma 50 : Rupture des liaisons β -O-4 par réaction avec le peroxyde d'hydrogène

Enfin des dérivés stilbéniques peuvent également être formés à partir de coumaranes ou de structure β -1 (**schéma 51**).

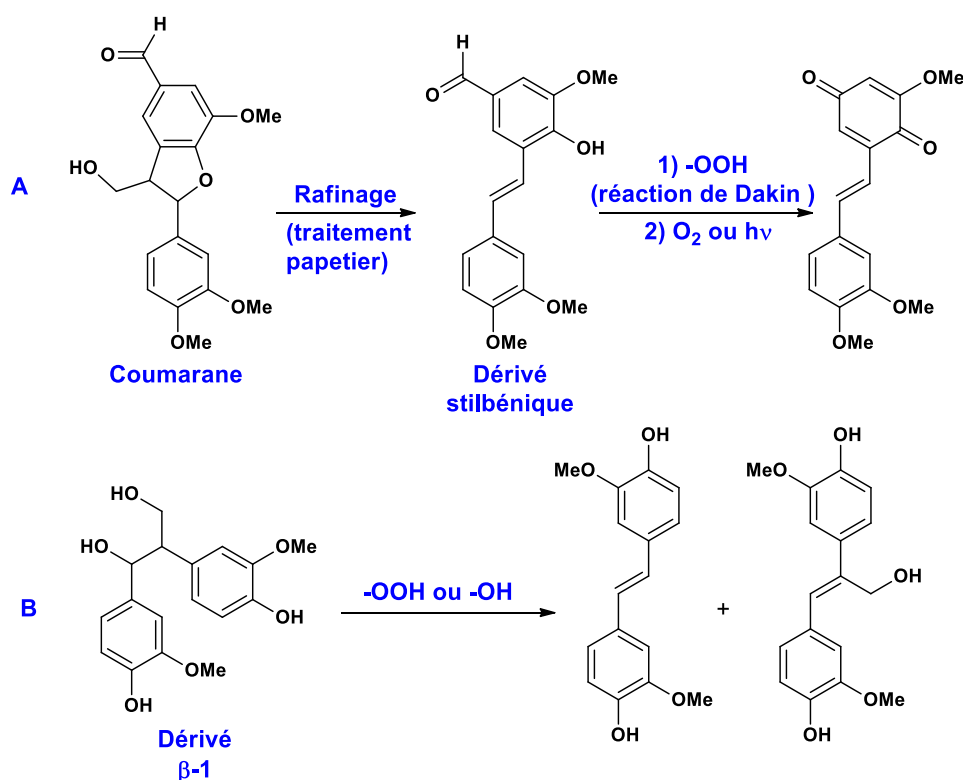


Schéma 51 : Formation de stilbènes au cours du traitement au peroxyde d'hydrogène (A : à partir de coumaranes ; B: à partir de structures β-1)

Comme le montrent les différents mécanismes réactionnels ci-dessus, des quinones sont générées par réaction entre la lignine et le peroxyde. Ces quinones vont être à leur tour consommées pendant le processus, mais certaines structures, insensibles à l'attaque de l'anion perhydroxyle, vont persister à la fin du traitement. Ce sont des composés du type biphényle, β-5, ou diaryl-éthers reliés à un motif méthoxy-*p*-quinone qui vont être responsables du phénomène de réversion de couleur pouvant se produire par la suite.

Le traitement agit majoritairement sur la lignine, cependant la cellulose et les hémicelluloses peuvent elle aussi subir des modifications et en particulier une dépolymérisation en milieu basique.

1.3.3.1.b. Paramètres influençant le traitement au peroxyde d'hydrogène[153]

Plusieurs paramètres sont à maîtriser pour que le traitement ait un effet optimal :

La charge en peroxyde d'hydrogène : plus la quantité en peroxyde dans la solution de traitement est importante et plus la blancheur obtenue est élevée.

Chapitre I : Analyse bibliographique

Cependant, en fonction du matériau à traiter, il existe une charge limite au-delà de laquelle le gain de blancheur n'est plus significatif [154] (**figure 23**).

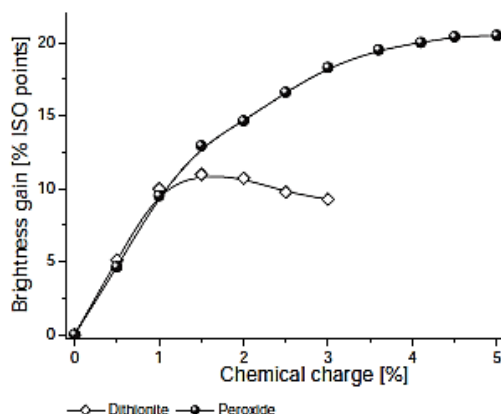


Figure 23 : Evolution de la blancheur d'une pâte TMP en fonction de la charge en agent de blanchiment

L'alcalinité de la solution : la décomposition du peroxyde d'hydrogène s'accroît avec l'augmentation du pH, de même que la blancheur. Il est néanmoins nécessaire de ne pas dépasser une certaine limite pour éviter des réactions entre la base et la lignine qui favoriseraient le phénomène de réversion de couleur [155]. Pour cela, la charge en agent alcalin doit être calculée afin de garantir que le peroxyde ne soit pas totalement consommé en fin de réaction.

La **figure 24** montre l'évolution de la blancheur d'une pâte en fonction de la charge en soude et en peroxyde d'hydrogène.

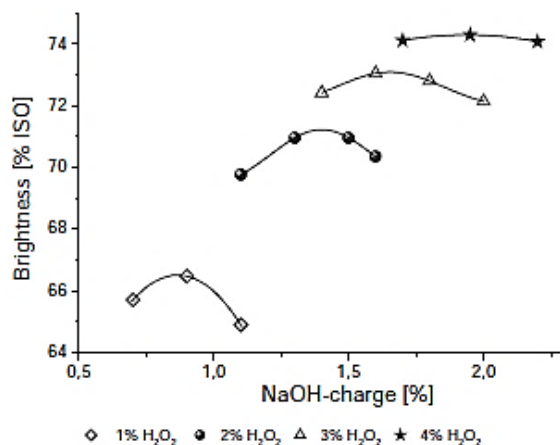


Figure 24 : Evolution de la blancheur en fonction de la charge en NaOH et en H₂O₂ (consistance de la pâte 20 %, 3 h, 65 °C, Na₂SiO₃ : 2 %)

La charge en agent stabilisant : il permet de stabiliser le peroxyde d'hydrogène en empêchant sa décomposition et en complexant les métaux résiduels qui seraient présents dans la solution. Il

Chapitre I : Analyse bibliographique

représente également une source d'alcalinité et fait office d'agent tampon. La **figure 25** présente l'influence de la charge du stabilisant sur la blancheur de la pâte traitée.

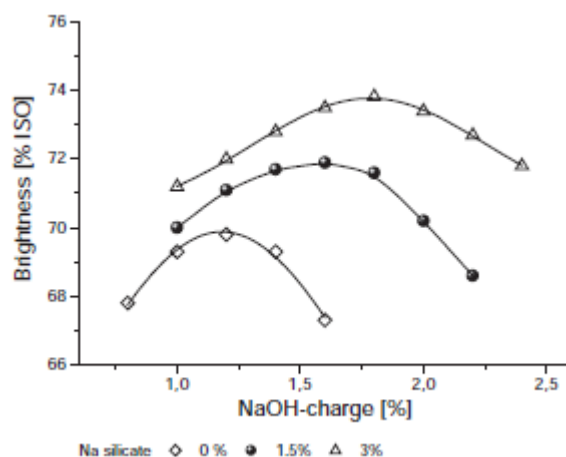


Figure 25 : Influence de la charge en stabilisant et en soude sur la blancheur de la pâte TMP

La température et le temps de traitement : une température de réaction plus élevée permet d'accélérer les réactions mises en jeu pendant le procédé, mais en contrepartie la décomposition du peroxyde est également plus rapide et il faut donc adapter la charge pour ne pas qu'il soit entièrement consommé avant la fin de la réaction. Le temps et la température sont donc indissociables, une température plus élevée permettant de réduire la durée du traitement.

1.3.3.3.1.c. Impact du traitement au peroxyde d'hydrogène sur la couleur du bois :

Le blanchiment du bois par le peroxyde d'hydrogène a été développé dès les années 30 avec la mise en place de différents brevets [156]–[158]. Cependant il existe assez peu d'études ayant étudié les effets du procédé sur les paramètres colorimétriques du bois.

L'équipe de Yamamoto [159] a réalisé des traitements de placages de bouleau à l'aide d'une solution de 5 % d' H_2O_2 , en présence ou non de base. Les paramètres étudiés sont référencés dans le **tableau 8**.

Tableau 8 : Paramètres du traitement au peroxyde d'hydrogène

Solution	Composition	Temps de traitement (min)
Eau	Eau distillée	60
H_2O_2	5 % H_2O_2	5, 30, 60
H_2O_2 + base	5 % H_2O_2 , 1,4 % NaOH, 5% Na_2SiO_3 , 0,5 % MgSO_4	5, 60

Chapitre I : Analyse bibliographique

Les analyses colorimétriques montrent que le traitement a pour effet d'augmenter la clarté de l'échantillon (L^* augmente) et de diminuer la saturation (baisse des valeurs de a^* et b^*). L'utilisation d'une base améliore l'efficacité du traitement comme le montre la **figure 26**.

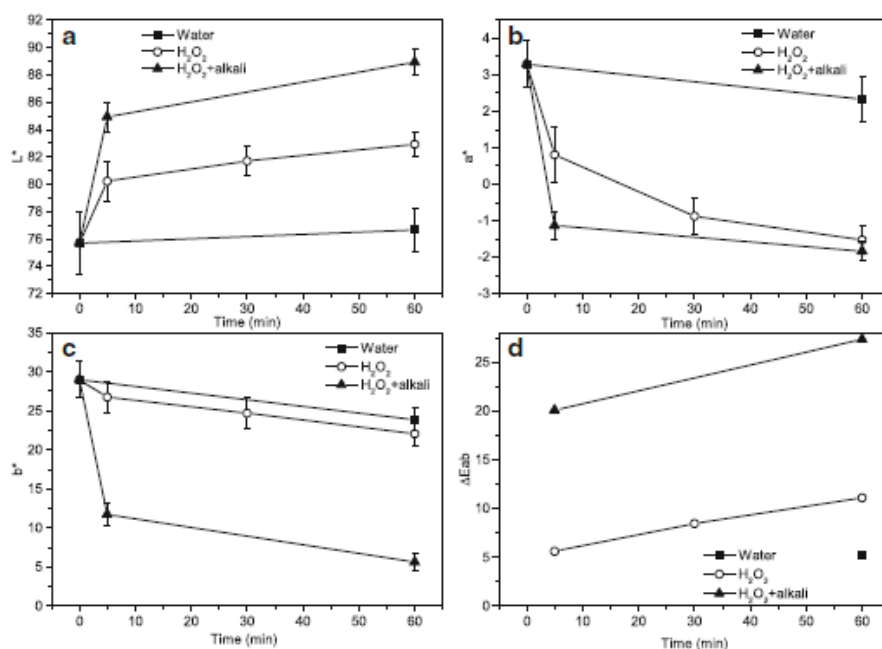


Figure 26 : Résultats d'analyses colorimétriques du traitement au peroxyde d'hydrogène

La même évolution de clarté apportée par le traitement peut être observée dans les travaux de Douek *et al.* [160], portant sur le traitement au peroxyde d'hydrogène de bois de sapin Douglas. Les résultats de réflectivité avant et après traitement sont présentés dans le **tableau 9**.

Tableau 9 : Evolution de la brillance de bois de sapin douglas traité au peroxyde d'hydrogène (2 % H_2O_2 , 3 % Na_2SiO_3 , 1 % $NaOH$, 60 °C @ 2 h)

Echantillon	Brillance (%)
Duramen, non traité	24,9
Aubier, non traité	29,7
Duramen, traité	50,0
Aubier, traité	64,4

En complément de ces résultats de réflectance, des analyses de microscopie UV ont été réalisées et ont montré une baisse d'absorbance à 300 nm, longueur d'onde d'absorption caractéristique des phénols montrant une élimination des chromophores par le traitement.

L'un des effets de ce traitement, en plus de la modification de la couleur est de modifier la mouillabilité du bois.

Chapitre I : Analyse bibliographique

La production d'acide par ouverture des quinones augmente le caractère hydrophile ce qui se traduit par un accroissement de l'angle de contact lors du dépôt d'une goutte d'eau.

I.3.3.3.2. Traitement à l'ozone

L'ozone est un gaz incolore/bleu pâle de formule O_3 retrouvé dans les hautes couches de l'atmosphère où il intercepte les rayonnements UV (UV-B et UV-C soit 97 % des rayonnements UV totaux) provenant du soleil. Il peut également être généré par passage d'un flux d'air ou de dioxygène à travers un champ électrique.

La dissociation des molécules de dioxygène en atomes d'oxygène suivie de la recombinaison de l'un d'entre eux avec une nouvelle molécule d' O_2 aboutie à la formation de la molécule (schéma 52).

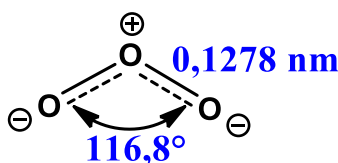


Schéma 52 : Représentation de la molécule d'ozone

C'est un puissant oxydant, de potentiel d'oxydation $E^0 = 2,7 \text{ V}$ à 25°C , pouvant être solubilisé dans l'eau à hauteur de 110 mg/L à 25°C .

La solubilité de l'ozone dans l'eau dépend de la température et du pH de la solution, la **figure 27** montre l'évolution de la concentration en ozone en fonction de ces paramètres.

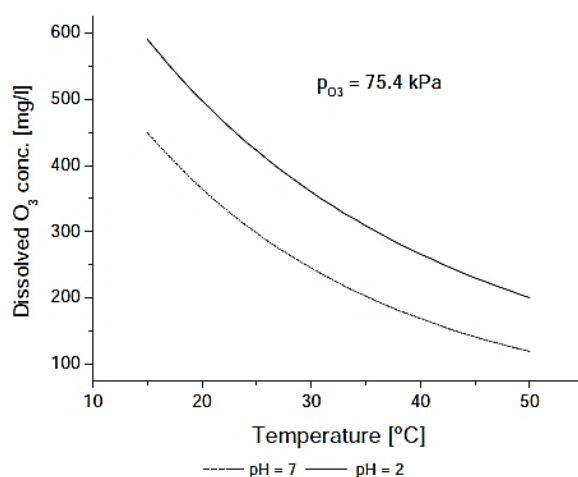


Figure 27 : Evolution de la concentration de l'ozone en solution aqueuse en fonction du pH (neutre ou acide) et de la température

Chapitre I : Analyse bibliographique

Un pH neutre ainsi qu'une température basse ou proche de l'ambiante améliore la solubilisation. L'ozone est un gaz instable qui se décompose en différentes espèces radicalaires comme le montre la **figure 28** [161].

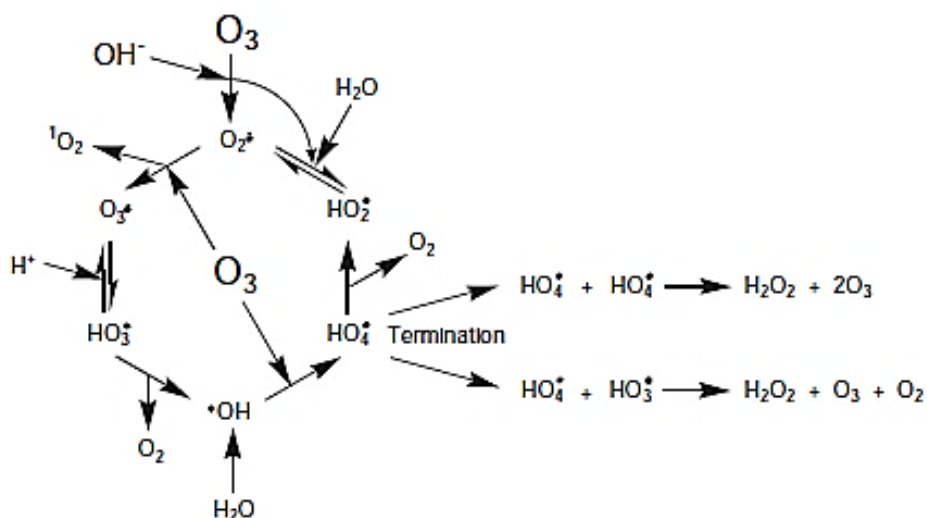


Figure 28 : Mécanisme de décomposition de l'ozone

Cette décomposition est également dépendante du pH. Gurol & Singer ont identifié que l'ozone était plus stable en conditions acide, et qu'au-delà d'un pH de 6,5, sa dégradation s'accélérait[162]. L'ajout dans le milieu réactionnel d'alcool tert-butylique permet de diminuer la dégradation en inhibant la formation de radicaux [163].

L'ozone réagit préférentiellement sur les doubles liaisons selon une réaction dite « d'ozonolyse » en passant successivement par deux intermédiaires réactionnels nommés molozonide et ozonide. Le mécanisme a été décrit comme un enchainements de 3 cycloadditions [3+2] par une étude de Criegee [164]. L'addition d'ozone sur la double liaison aboutit à sa rupture et à la formation de 2 dérivés carbonyles comme représenté sur le **schéma 53**.

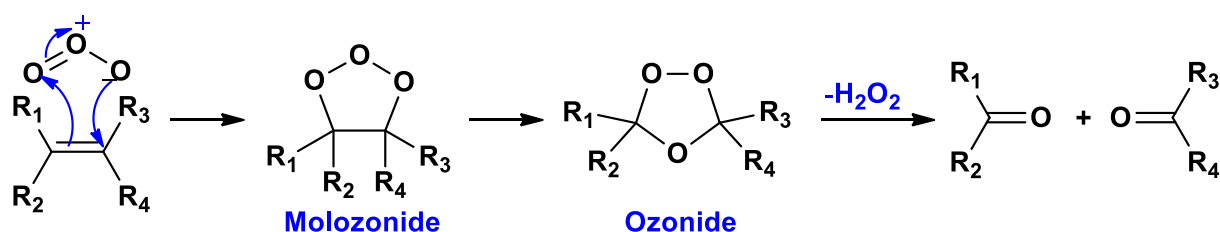


Schéma 53 : Réaction entre un alcène et l'ozone

Face à cette réactivité, 3 applications particulières peuvent être envisagées pour ce composé :

Chapitre I : Analyse bibliographique

- Dans la bioraffinerie : l’ozone est utilisé pour fragmenter la biomasse dans le but d’obtenir des synthons pour la synthèse organique
- Dans les industries papetières : il est l’un des composés utilisés dans les procédés TCF au même titre que le peroxyde d’hydrogène et le dioxygène
- La capacité de l’ozone à oxyder et dépolymériser les parois cellulaires des micro-organismes en fait un composé idéal pour la désinfection des eaux souillées.

1.3.3.3.2.a. Action de l’ozone sur les composés du bois

La réactivité de l’ozone vis-à-vis des cycles aromatiques de la lignine suit l’ordre suivant : stilbénoides > styroles > cycles phénoliques > dérivés d’acide muconique > dérivés non phénoliques > aldéhydes >> α -carbonyle [153]. La liaison β -O-4, majoritairement retrouvée dans la lignine, n’est pas rompue par le traitement.

La réaction entre dérivés stilbéniques et l’ozone produit des composés types vanilline [165]. De plus, le peroxyde d’hydrogène généré pendant la réaction conduit à la formation d’acide vanillique à partir de la vanilline produite.

Gierer décrit dans son étude les produits issus de la réaction entre l’ozone et différents composés oxygénés (éther, dérivés carbonylés ; **schéma 54**)[166].

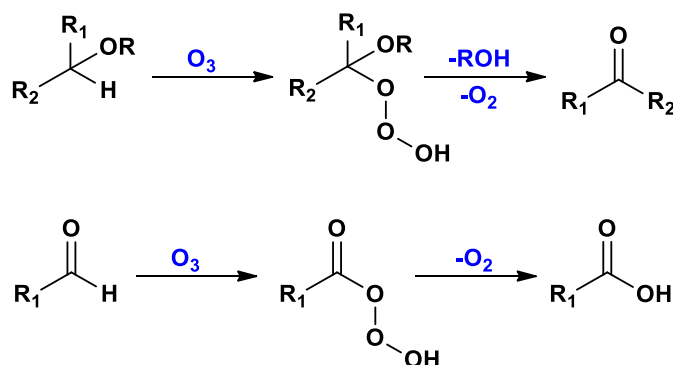


Schéma 54 : Oxydation d'éthers et de dérivés carbonylés par l'ozone

Le **schéma 55** présente les différents produits issus d'une attaque d'ozone sur un cycle phénolique, produisant notamment de l'*o*-quinone ou un ester d'acide muconique. L'ozone peut également réagir sur des composés de type bi-aryl ne présentant pas de fonctions hydroxyles. Cette réaction aboutit à l'ouverture de l'un des cycles comme le montre le **schéma 56**.

Chapitre I : Analyse bibliographique

D'autres composés oxydants peuvent se former au cours de la réaction entre l'ozone et la lignine, notamment le dioxygène qui est libéré mais aussi des radicaux hydroxyles ou du peroxyde d'hydrogène (schéma 57 p.93) [167].

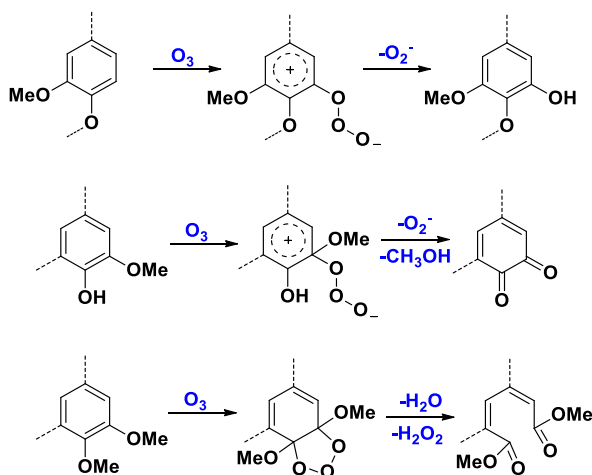


Schéma 55 : Réaction entre l'ozone et les cycles aromatiques de la lignine

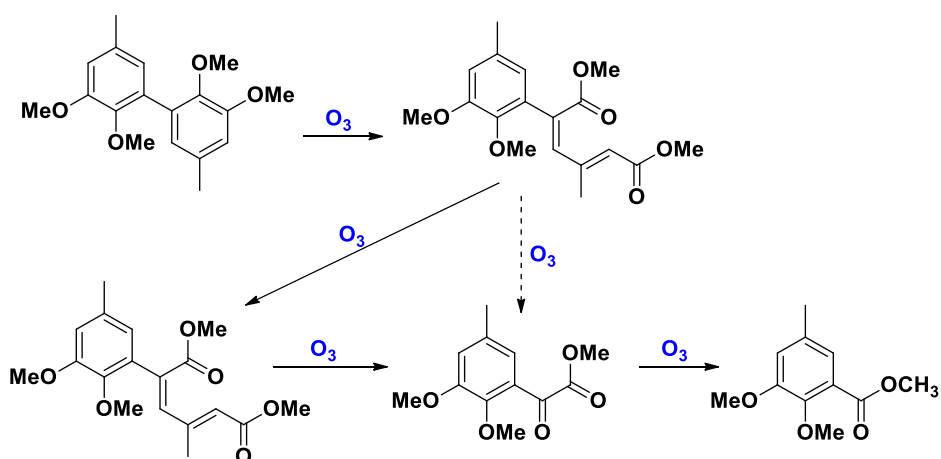


Schéma 56 : Réaction entre l'ozone et un composé bi-aryl (composé modèle de lignine)

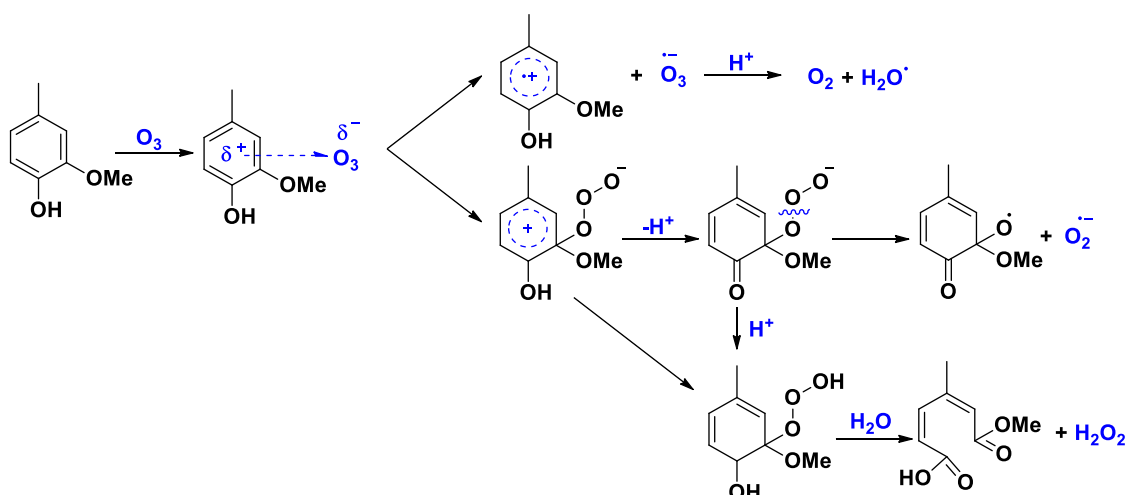


Schéma 57 : Formation de radicaux hydroxydes, superoxydes et de peroxyde d'hydrogène au cours de la réaction entre l'ozone et la lignine

Ces radicaux produits vont également participer à la modification des chromophores au même titre que l'ozone.

La cellulose et les hémicelluloses peuvent également subir des dégradations pendant le traitement soit par attaque de l'ozone (**schéma 58**) soit par attaque des radicaux hydroxydes (**schéma 59**) provenant de la décomposition du peroxyde d'hydrogène produit pendant la réaction [168].

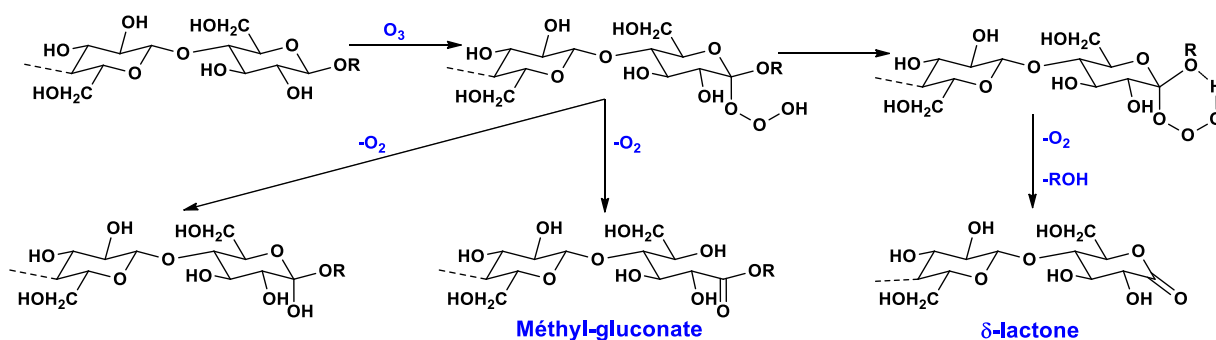


Schéma 58 : Oxydation de la cellulose pendant le traitement à l'ozone

Chapitre I : Analyse bibliographique

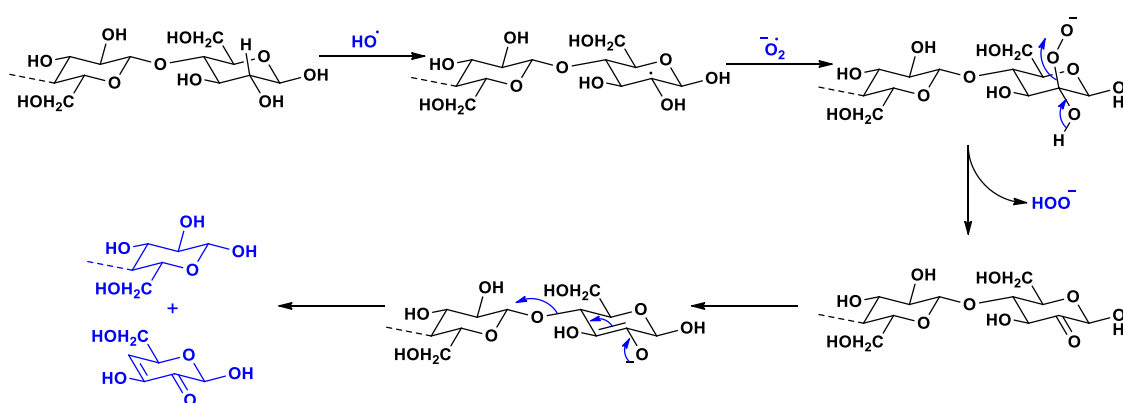


Schéma 59 : Dépolymérisation de la cellulose sous l'effet des radicaux hydroxyyles et superoxydes

1.3.3.2.b. Paramètres influençant l'efficacité du traitement à l'ozone

Le succès du traitement à l'ozone repose sur la maîtrise de différents paramètres :

Le pH de traitement : comme évoqué un peu plus tôt dans le chapitre, le pH joue un rôle primordial sur la solubilité et sur la décomposition de l'ozone. Cette dernière est favorisée pour des pH supérieurs à 6,5. De plus, les résultats de l'étude de Garcia-Cubero ont montré qu'à pH neutre ou légèrement alcalin, le processus de délignification était ralenti au profit d'une dégradation de la cellulose [169], il est donc nécessaire d'opérer en conditions acide.

La quantité d'eau présente dans la matière à traiter : la réaction de l'ozone avec la biomasse est définie par un schéma simple : tout d'abord l'ozone gazeux doit être solubilisé dans l'eau, il doit ensuite diffuser dans le solvant pour enfin atteindre la matière à traiter. La solubilité de l'ozone dans l'eau étant assez faible (110 mg/L à 25 °C), il est donc nécessaire de contrôler la teneur en eau du matériau (pâte, bois...). Si la teneur en eau est très importante, l'ozone sera trop dilué le traitement ne sera pas optimal. A l'inverse, pour une teneur en eau trop faible, la réaction sera limitée par le transfert de masse.

L'étude de Ben'Ko *et al.* [170] a montré que l'absorption d'ozone par du bois de peuplier était plus élevée pour une teneur en eau de 90 % comme le montre la **figure 29**.

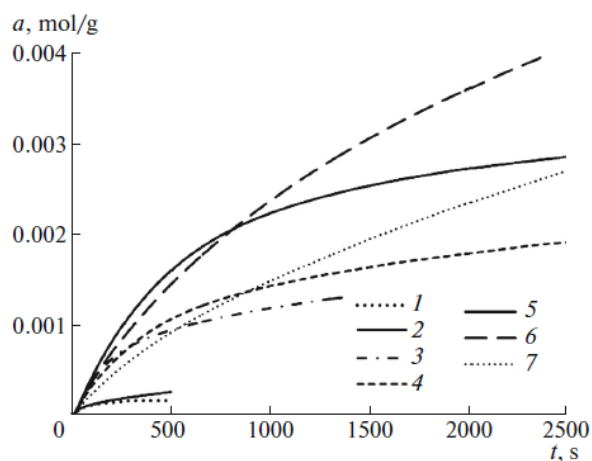


Figure 29 : Courbes cinétiques d'absorption d'ozone par du bois de peuplier en fonction de la teneur en eau (1 = 7 % ; 2 = 15 % ; 3 = 30 % ; 4 = 50 % ; 5 = 77 % ; 6 = 90 % ; 7 = 200 %)

Le design du réacteur de traitement [171] : le réacteur utilisé pour le traitement doit permettre un contact optimal entre l'ozone et la matière à traiter, avec une agitation suffisante pour répartir correctement l'ozone injectée.

L'ozone est en général utilisé au début de la séquence de blanchiment pour faire un pré-traitement de la pâte et fragmenter la lignine avant d'appliquer les autres agents, ainsi il existe peu d'étude sur l'effet de l'ozone sur la couleur de la pâte ou du bois traité.

I.4. Conclusion et objectifs

Dans cette analyse bibliographique, plusieurs points ont été abordés :

- La structure et la composition chimique du bois.
- Le concept de couleur, l'origine de la couleur du bois ainsi que la méthode permettant d'en donner une mesure.
- Les différents moyens de modifier la couleur du bois et leur impact : traitement thermique, irradiation lumineuse, modification chimique, traitement de blanchiment papetiers (peroxyde d'hydrogène, ozone).

L'objectif de cette thèse est le développement d'une méthode d'homogénéisation de la couleur de l'aubier et du duramen de Pin Maritime. Pour cela différents axes de recherche seront mis en place :

- Tout d'abord une partie d'analyse chimique visant à identifier parmi les extractibles, les molécules chromophores responsables de la couleur du duramen de Pin Maritime. Des méthodes d'extraction solide-liquide sur la sciure (à partir de billons fournis par Gascogne Bois) seront mises en place et optimisées pour une séparation optimale des extractibles, ces derniers seront ensuite analysés et quantifiés grâce aux méthodes de chimie analytique à notre disposition (FTIR-ATR ; RMN, GC-MS). L'évolution de ces chromophores sous l'influence de traitement de séchage du bois sera également étudiée.
- La mise en place de traitement d'homogénéisation de la couleur basée sur la chimie du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone. Les traitements seront réalisés sur de la sciure de bois dans un premier temps dans le but d'évaluer les paramètres optimaux avant de réaliser des essais sur des plaquettes de bois massif. Les effets des traitements seront évalués par des analyses colorimétriques et par des analyses FTIR-ATR pour évaluer les modifications chimiques intervenues pendant les divers procédés.
- L'étude de l'évolution des matériaux traités par un vieillissement accéléré sous irradiation UV. En effet, ces traitements peuvent être efficaces pour décolorer et homogénéiser la surface du matériau bois cependant les modifications chimiques mises en jeu doivent être identifiées.

I.5. Références

- [1] M.-C. Trouy, *Anatomie du bois: Formation, fonctions et identification*. Éditions Quae, 2015.
- [2] M. Ioelovich, « Cellulose as a nanostructures polymer : a review », *Bioresources*, vol. 3, p. 1403-1418, oct. 2008.
- [3] S. Wang, B. Ru, H. Lin, et W. Sun, « Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods », *Fuel*, vol. 150, p. 243-251, juin 2015.
- [4] Vermerris Wilfred et R. L. Nicholson, *Phenolic compound biochemistry*. Dordrecht: Springer, 2006.
- [5] T. Higuchi, *Biosynthesis and biodegradation of wood components*. Elsevier, 2012.
- [6] J. A. Lloyd, « Distribution of extractives in *Pinus radiata* earlywood and latewood. », *New Zealand Journal of Forestry Science*, 1978.
- [7] J. M. Harris, « The enrichment of radiata pine heartwood with extractives », 1965.
- [8] J. Gominho, J. Figueira, J. C. Rodrigues, et H. Pereira, « Within-tree variation of heartwood, extractives and wood density in the eucalypt hybrid urograndis (*Eucalyptus grandis* E. *urophylla*) », *Wood and fiber science*, vol. 33, n° 1, p. 3-8, 2007.
- [9] M. Björklund Jansson et N. O. Nilvebrant, *Wood Extractives and their signifiante to the pulp and paper industries*, Academic P. Hillis, 2009.
- [10] A. Frank et M. Groll, « The Methylerythritol Phosphate Pathway to Isoprenoids », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 8, p. 5675-5703, avr. 2017.
- [11] B. C. Arrabal, M. Cortijo, B. Fern, D. Simón, et M. C. García-vallejo, « *Pinus pinaster* Oleoresin in Plus Trees », vol. 56, p. 261-266, 2002.
- [12] M. Ghanmi *et al.*, « Composition chimique et activité antimicrobienne de l'essence de térébenthine du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du pin d'Alep (*Pinus halepensis*) du Maroc », *Acta Botanica Gallica*, vol. 154, n° 2, p. 293-300, janv. 2007.
- [13] M. Ghanmi *et al.*, « Étude du rendement et de la composition de l'essence de térébenthine du Maroc: cas du Pin maritime (*Pinus pinaster*) et du Pin d'Alep (*Pinus halepensis*) », *Acta Botanica Gallica*, vol. 152, n° 1, p. 3-10, mars 2005.
- [14] M. Ghanmi, B. Satrani, A. Aafi, M. R. Ismail, A. Farah, et A. Chaouch, « Évaluation de la qualité de la colophane du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du pin d'Alep (*Pinus halepensis*) du Maroc », *Acta Botanica Gallica*, vol. 156, n° 3, p. 427-435, janv. 2009.
- [15] K. G. Ramawat et JM. Mérillon, *Natural products*. New York: Springer, 2013.
- [16] N. G. Lewis, S. Sarkanen, American Chemical Society, et American Chemical Society, Éd., *Lignin and lignan biosynthesis*. Washington, DC: American Chemical Society, 1998.
- [17] J. B. Jean-Denis, « Caractérisation de polyphénols stilbéniques et de dérivés induits ou constitutifs de la vigne impliqués dans sa défense contre l'agent pathogène du mildiou de la vigne, *Plasmopara viticola* (Berk. and Curt.) », p. 284, 2005.
- [18] J. Gabaston *et al.*, « *Pinus pinaster* Knot: A Source of Polyphenols against *Plasmopara viticola* », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 65, n° 40, p. 8884-8891, oct. 2017.
- [19] R. B. Teponno, S. Kusari, et M. Spiteller, « Recent advances in research on lignans and neolignans », *Nat. Prod. Rep.*, vol. 33, n° 9, p. 1044-1092, 2016.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [20] H. Satake, T. Koyama, S. Bahabadi, E. Matsumoto, E. Ono, et J. Murata, « Essences in Metabolic Engineering of Lignan Biosynthesis », *Metabolites*, vol. 5, n° 2, p. 270-290, mai 2015.
- [21] E. Conde *et al.*, « Water-Soluble Components of *Pinus Pinaster* wood », *BioRessources*, vol. 8, n° 2, p. 2047-2063, 2013.
- [22] Z. Zorenc *et al.*, « Polyphenol metabolism in differently colored cultivars of red currant (*Ribes rubrum* L.) through fruit ripening », *Planta*, 2017.
- [23] M. Jourdes, « Réactivité, synthèse, couleur et activité biologique d'ellagitannins C-glycosidiques et flavano-ellagitannins », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2003.
- [24] P. J. Hernes et J. I. Hedges, « Determination of condensed tannin monomers in environmental samples by capillary gas chromatography of acid depolymerization extracts », *Anal. Chem.*, n° 72, p. 5115-5124, 2000.
- [25] P. Schofield, D. M. Mbugua, et A. N. Pell, « Analysis of condensed tannins : a review », vol. 91, p. 21-40, 2001.
- [26] D. E. García, W. G. Glasser, A. Pizzi, S. P. Paczkowski, et M.-P. Laborie, « Modification of condensed tannins: from polyphenol chemistry to materials engineering », *New J. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 36-49, 2016.
- [27] M. Jerez, M. Pinelo, J. Sineiro, et M. J. Núñez, « Influence of extraction conditions on phenolic yields from pine bark: assessment of procyanidins polymerization degree by thiolysis », *Food Chemistry*, vol. 94, n° 3, p. 406-414, févr. 2006.
- [28] L. Chupin, C. Motillon, F. Charrier, A. Pizzi, et B. Charrier, « Characterization of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods », *Industrial Crops and Products*, vol. 49, p. 897-903, 2013.
- [29] R. W. Hemingway, J. J. Karchesy, et S. J. Branham, Éd., *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*. Boston, MA: Springer US, 1989.
- [30] M. A. Buchanan, H. F. Lewis, et E. F. Kurth, « Chemical nature of redwood tannin and phlobaphene », *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 36, n° 10, p. 907-910, 1944.
- [31] J. A. Steenkamp, J. P. Steynberg, E. V. Brandt, D. Ferreira, et D. G. Roux, « Phlobatannins, a novel class of ring-isomerized condensed tannins », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 23, p. 1678, 1985.
- [32] J. P. Steynberg *et al.*, « Structure and synthesis of phlobatannins related to (–)-fisetinidol-(–)-epicatechin profisetinidins », *Phytochemistry*, vol. 29, n° 9, p. 2979-2989, janv. 1990.
- [33] D. A. Young, A. Cronjé, A. L. Botes, D. Ferreira, et D. G. Roux, « Synthesis of condensed tannins Part 14. Biflavonoid profisetinidins as synthons. The Acid-induced "Phlobaphene" reaction », *J. Chem. Soc.*, vol. 1, p. 2521-2527, 1985.
- [34] Y. Kashiwada, G. Nonaka, I. Nishioka, J. J. Chang, et K. H. Lee, « Antitumor agents, 129. Tannins and related compounds as selective cytotoxic agents », *J. Nat. Prod.*, vol. 55, n° 8, p. 1033-1043, août 1992.
- [35] K. Khanbabaee et K. Lötzerich, « Efficient total synthesis of the natural products 2,3,4,6-tetra-O-galloyl-d-glucopyranose, 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl-β-d-glucopyranose and the unnatural 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl-α-d-glucopyranose », *Tetrahedron*, vol. 53, n° 31, p. 10725-10732, août 1997.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [36] S. Quideau *et al.*, « The Chemistry of Wine Polyphenolic C-Glycosidic Ellagitannins Targeting Human Topoisomerase II », *Chemistry – A European Journal*, vol. 11, n° 22, p. 6503-6513, 2005.
- [37] M. Perraudau, *Lumière et couleur*, Techniques de l'Ingénieur, 2004.
- [38] P. Callet, *Couleur et apparence visuelle - Transparent, translucide, opaque*, Techniques de l'Ingénieur, 2017.
- [39] D. Malacara, *Color vision and colorimetry: theory and applications*, 2nd ed. Bellingham, SPIE, 2011.
- [40] S. A. Rydholm, *Pulping processes.*, Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Interscience Publishers, 1965.
- [41] J. C. Pew et W. J. Connors, « Color of coniferous lignin », *Tappi*, vol. 54, n° 2, p. 245-, 1971.
- [42] E. Adler, « Carbonyl groups in lignin. I », *Acta Chem Scand*, vol. 13, p. 75-96, 1959.
- [43] E. Adler, « Recent studies on the structural elements of lignin », *Pap Puu*, vol. 43, p. 634-643, 1961.
- [44] D. N.-S. Hon et W. Glasser, « On possible chromophoric structures in wood and pulps: a survey of the present state of knowledge », *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 12, n° 2, p. 159-179, 1979.
- [45] E. Magel, « Physiology of cambial growth, storage of reserves and heartwood formation », in *Trends in European Forest Tree Physiology Research*, Springer, 2001, p. 19-32.
- [46] L. Albert *et al.*, « Radiation variation of total phenol content in beech (*Fagus sylvatica* L.) wood with and without red heartwood », *Holz als Roh - und Werkstoff*, n° 61, p. 227-230, 2003.
- [47] I. Mayer, G. Koch, et J. Puls, « Topochemical investigations of wood extractives and their influence on colour changes in American black cherry (*Prunus serotina* Borkh.) », *Holzforschung*, vol. 60, n° 6, p. 589-594, 2006.
- [48] B. F. Hrutfiord, R. Luthi, et K. F. Hanover, « Color Formation in Western Hemlock », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 5, n° 4, p. 451-460, janv. 1985.
- [49] G. M. Barton, « Significance of western hemlock phenolic extractives in pulping and lumber », *Forest Prod J*, vol. 18, n° 5, p. 76-80, 1968.
- [50] P. Burtin, C. Jay-Allemand, J.-P. Charpentier, et G. Janin, « Natural wood colouring process in Juglans sp. (*J. nigra*, *J. regia* and hybrid *J. nigra* 23 × *J. regia*) depends on native phenolic compounds accumulated in the transition zone between sapwood and heartwood », *Trees*, vol. 12, n° 5, p. 258-264, mars 1998.
- [51] V. Dellus, I. Mila, A. Scalbert, L. D. Chimle, B. Inra, et N. A. P. Thiverval-grignon, « Douglas-Fir polyphenols and heartwood formation », vol. 9422, n° 97, 1997.
- [52] V. Dellus, A. Scalbert, et G. Janin, « Polyphenols and Colour of Douglas Fir Heartwood », vol. 51, p. 291-295, 1997.
- [53] N. Gierlinger *et al.*, « Colour of larch heartwood and relationships to extractives and brown-rot decay resistance », *Trees - Structure and Function*, vol. 18, p. 102-108, janv. 2004.
- [54] L. E. Pâques, M. del C. García-Casas, et J.-P. Charpentier, « Distribution of heartwood extractives in hybrid larches and in their related European and Japanese larch parents:

Chapitre I : Analyse bibliographique

- relationship with wood colour parameters », *Eur J Forest Res*, vol. 132, n° 1, p. 61-69, janv. 2013.
- [55] C. I. Johansson, J. N. Saddler, et R. P. Beatson, « Characterization of the Polyphenolics Related to the Colour of Western Red Cedar (*Thuja plicata* Donn) heartwood », *Holzforschung*, vol. 54, n° 3, p. 246-254, 2005.
- [56] C. Johansson, R. Beatson, et J. Saddler, « Fate and influence of western red cedar extractives in mechanical pulping », *Wood Science and Technology*, vol. 34, p. 389-401, janv. 2000.
- [57] D. N.-S. Hon et N. Shiraishi, Éd., *Wood and cellulosic chemistry*, 2. ed., rev.Expanded. New York, NY: Dekker, 2001.
- [58] W. E. Hillis, « High temperature and chemical effects on wood stability », p. 13.
- [59] R. Guyonnet, *Rétification du bois : procédé et applications*, Techniques de l'Ingénieur, nov. 10, 2016.
- [60] E. L. Back et N. L. Salmén, « Glass transition of wood components hold implications for molding and pulping processes », *Tappi*, vol. 65, p. 107-110, 1982.
- [61] A. Guillaume, « Modification thermique des bois / Les essences européennes modifiées avec la technologie Thermowood », *Le bois international*, janv. 20, 2017.
- [62] W. Willems, « FIRMOLIN®: the mild way of thermal wood modification », présenté à European TMT Workshop, Dresden, 2014.
- [63] D. Sandberg, A. Kutnar, et G. Mantanis, « Wood modification technologies - a review », *iForest*, vol. 10, n° 6, p. 895-908, déc. 2017.
- [64] B. F. Tjeerdsma, M. Boonstra, A. Pizzi, P. Tekely, et H. Militz, « Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement », *Holz als Roh-und Werkstoff*, vol. 56, n° 3, p. 149-153, mai 1998.
- [65] M. J. Boonstra et B. Tjeerdsma, « Chemical analysis of heat treated softwoods », *Holz als Roh - und Werkstoff*, vol. 64, n° 3, p. 204-211, 2006.
- [66] J. Bourgois, M. C. Bartholin, et R. Guyonnet, « Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product », *Wood Sci. Technol.*, vol. 23, n° 4, p. 303-310, 1989.
- [67] Y. Chen, Y. Fan, J. Gao, et H. Li, « Coloring characteristics of in situ lignin during heat treatment », *Wood Sci Technol*, vol. 46, n° 1, p. 33-40, janv. 2012.
- [68] J. Polcin et W. H. Rapson, « Interpretation of UV and visible spectrum of lignin », *Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 70, n° 24, p. 99-+, 1969.
- [69] B. F. Tjeerdsma et H. Militz, « Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood », *Holz Roh Werkst*, vol. 63, n° 2, p. 102-111, avr. 2005.
- [70] B. M. Esteves et H. M. Pereira, « Wood modification by heat treatment : A review », p. 35, 2009.
- [71] S. Poncsak, D. Kocaefe, F. Simard, et A. Pichette, « Evolution of Extractive Composition During Thermal Treatment of Jack Pine », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 29, n° 3, p. 251-264, sept. 2009.
- [72] W. Sander mann et M. Rothkamm, « Über die Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis », *Holz als Roh-und Werkstoff*, vol. 17, n° 11, p. 433-440, nov. 1959.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [73] Y. Chen, Y. Fan, J. Gao, et N. M. Stark, « The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood flour », *BioResources*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, janv. 2012.
- [74] K. Srinivas et K. K. Pandey, « Effect of Heat Treatment on Color Changes, Dimensional Stability, and Mechanical Properties of Wood », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 32, n° 4, p. 304-316, oct. 2012.
- [75] A. Ahajji *et al.*, « Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives », *Wood Sci Technol*, vol. 43, n° 1, p. 69, juill. 2008.
- [76] B. Sun, Z. Wang, et J. Liu, « Study on color and surface chemical properties of eucalyptus pellita wood subjected to thermo-vacuum treatment », *WOOD RESEARCH*, vol. 64, n° 1, p. 01-12, 2019.
- [77] A. J. Vinha, A. G. Carvalho, M. Teixeira de Souza, C. Marangon Jardim, A. de Cassia Oliveira Carneiro, et J. Luiz Colodette, « Effect of extractives on wood color of heat treated *Pinus radiata* and *Eucalyptus pellita* », *Maderas. Ciencia y tecnología*, vol. 17, n° 4, p. 857-864, oct. 2015.
- [78] C. Heitner, D. Dimmel, et J. A. Schmidt, Éd., *Lignin and lignans: advances in chemistry*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2010.
- [79] C. Heitner, « Light-Induced Yellowing of Wood-Containing Papers », in *Photochemistry of Lignocellulosic Materials*, vol. 531, 0 vol., American Chemical Society, 1993, p. 2-25.
- [80] M. Paulsson et J. Parkås, « Review: Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps - Mechanisms and preventive methods », *BioResources*, vol. 7, n° 4, p. 5995-6040, août 2012.
- [81] A. Castellan et S. Grelier, « Color and Color Reversion of Cellulosic and Lignocellulosic Fibers », in *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, p. 531-551.
- [82] F. service U. S. epartment of A. Forest products laboratory, « Wood finishing: weathering of wood ».
- [83] F. L. Browne, « The penetration of light into wood. », *For Prod J*, vol. 7, p. 308-314, 1957.
- [84] Y. KATAOKA et M. KIGUCHI, « Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy », *Journal of Wood Science*, vol. 47, n° 4, p. 325-327, août 2001.
- [85] H. Norrstrom, « Light absorbing properties of pulp and pulp components . 2. Sulfite pulp », *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa*, vol. 72, n° 2, p. 32, 1969.
- [86] D. N.-S. Hon, G. Ifju, et W. C. Feist, « Characteristics of free radicals in wood », *Wood and fiber science*, vol. 12, n° 2, p. 121-130, 2007.
- [87] C. Fabbri, M. Bietti, et O. Lanzalunga, « Generation and Reactivity of Ketyl Radicals with Lignin Related Structures. On the Importance of the Ketyl Pathway in the Photoyellowing of Lignin Containing Pulps and Papers », *J. Org. Chem.*, vol. 70, n° 7, p. 2720-2728, avr. 2005.
- [88] S. Y. Lin et K. P. Kringstad, « Some reactions of photoinduced discoloration of lignin », *Norsk Skogindustri*, vol. 25, n° 9, p. 252-+, 1971.
- [89] R. Feller, « Accelerated Ageing: Photochemical and Thermal aspects, The Paul Getty Trust », *Ann Arbor, Mi*, 1994.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [90] U. P. Agarwal et L. L. Landucci, « FT-Raman investigation of bleaching of spruce thermomechanical pulp », *Journal of pulp and paper science*, vol. 30, n° 10 p.269-274, 2004.
- [91] U. P. Agarwal, « Assignment of the Photoyellowing-Related 1675 cm⁻¹ Raman/IR Band to P-Quinones and Its Implications to the Mechanism of Color Reversion in Mechanical Pulps », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 18, n° 4, p. 381-402, nov. 1998.
- [92] L. Tolvaj et O. Faix, « Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. 1. Effect of UV Light », *Holzforschung*, vol. 49, n° 5, p. 397-404, janv. 1995.
- [93] A. Castellan, A. Nourmamode, N. Colombo, C. Jaeger, C. Noutary, et J. H. Zhu, « Discoloration of phenolic carbonyl-free lignin model molecules, milled wood lignin (MWL) and peroxide MWL in the solid state; Approach to the mechanism of protection of high-yield pulps against photoyellowing by reducing agents using 3, 4-dimethoxy- α -(2'-methoxyphenoxy) acetophenone as a lignin model », in *6th Int. Symp. Wood Pulp. Chem*, 1991, p. 151-158.
- [94] J. Parkås, M. Paulsson, S. Li, K. Lundquist, et U. Westermarck, « Photoyellowing behavior of non-phenolic lignin models representative of end groups and β -ether structures », *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 19, n° 2, p. 146-154, 2004.
- [95] B. Ruffin et A. Castellan, « Photoyellowing of peroxide-bleached lignin-rich pulps: A photochemical study on stilbene-hydroquinone chromophores issued from β -5 units of lignin during refining and (or) bleaching », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 78, n° 1, p. 73-83, 2000.
- [96] U. Müller, M. Rätzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, et H. Zöbl, « Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation », *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 69, n° 2, p. 97-105, févr. 2003.
- [97] K. K. Pandey, « Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, n° 1, p. 9-20, oct. 2005.
- [98] D. Rosu, C.-A. Teaca, R. Bodirlau, et L. Rosu, « FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation », *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 99, n° 3, p. 144-149, juin 2010.
- [99] L. Persze et L. Tolvaj, « Photodegradation of wood at elevated temperature: Colour change », *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*, vol. 108, p. 44-7, mars 2012.
- [100] K. K. Pandey, « A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, n° 2, p. 375-379, févr. 2005.
- [101] H. Keskin et M. Atar, « Impacts of impregnation with Timbercare Aqua on the red and yellow color tone of some woods and varnishes », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, n° 6, p. 3952-3957, déc. 2007.
- [102] H. Keskin et M. Atar, « Impacts of impregnation with Imersol Aqua to red colour tone of some softwoods and varnishes », *Pigment & Resin Technology*, vol. 40, n° 5, p. 298-304, sept. 2011.
- [103] M. Atar, H. Keskin, et M. H. Çolakoğlu, « Effects of impregnation with imersol-AQUA on yellow color tone of some softwoods and varnishes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, n° 2, p. 1048-1054.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [104] S. Kumar, « Chemical Modification of Wood », *Wood and Fiber Science*, vol. 26, n° 2, Art. n° 2, juin 2007.
- [105] R. M. Rowell, « Chemical Modification of Wood », p. 21.
- [106] E. Obataya et K. Minato, « Potassium acetate-catalyzed acetylation of wood at low temperatures II: vapor phase acetylation at room temperature », *J Wood Sci*, vol. 55, n° 1, p. 23-26, févr. 2009.
- [107] W. Fuchs, « Genuine lignin. I. Acetylation of pine wood », *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft B*, vol. 61, p. 948-951, 1928.
- [108] S. P. Singh, I. Dev, et S. Kumar, « Chemical modification of wood with acetic anhydride », *Journal of the timber Development Association of India*, vol. 38, n° 1, p. 5-8, 1992.
- [109] P. Gérardin, « New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood — a review », *Annals of Forest Science*, vol. 73, n° 3, p. 559-570, sept. 2016.
- [110] H. Matsuda, « Preparation and properties of oligoesterified wood blocks based on anhydride and epoxide », *Wood Sci. Technol.*, vol. 27, n° 1, p. 23-34, déc. 1992.
- [111] S.-T. Chang et H.-T. Chang, « Comparisons of the photostability of esterified wood », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 71, n° 2, p. 261-266, janv. 2001.
- [112] N. Özmen, N. S. Cetin, F. Mengeloğlu, E. Birinci, et K. Karakuş, « Effect of Wood Acetylation with Vinyl Acetate and Acetic Anhydride on the Properties of Wood-Plastic Composites », *BioResources*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, 2013.
- [113] M. Jebrane, F. Pichavant, et G. Sèbe, « A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride », *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, n° 2, p. 339-345, janv. 2011.
- [114] A. W. Rudkin, « The role of the hydroxyl group in the gluing of wood », *Australian Journal of Applied Science*, vol. 1, p. 270-283, 1950.
- [115] V. D. Narayanamurti et B. K. Handa, « Acetylated wood », *Das Papier*, vol. 7, n° 5-6, p. 87-92, 1953.
- [116] D. N.-S. Hon et N.-H. Ou, « Thermoplasticization of wood. I. Benzylolation of wood », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 27, n° 7, p. 2457-2482, 1989.
- [117] E. Rowell, « Reaction of Epoxides with Wood », p. 44 in *Handbook of wood chemistry and wood composites*.
- [118] C. Liu et C. W. Mcmillin, « Treatment of wood with ethylene oxide gas or propylene oxide gas », US3183114A, mai 11, 1965.
- [119] W. C. Feist et R. M. Rowell, « UV Degradation and Accelerated Weathering of Chemically Modified Wood », in *Graft Copolymerization of Lignocellulosic Fibers*, vol. 187, D. N.-S. Hon, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 1982, p. 349-370.
- [120] R. M. Rowell et D. I. Gutzmer, « Chemical modification of wood: reactions of alkylene oxides with southern yellow pine », *Wood science*, vol. 7, n° 3, p. 240-246, 1975.
- [121] H. Tarkow et A. J. Stamm, « Effect of formaldehyde treatments upon the dimensional stabilization of wood », *Journal of Forest Products Research Society*, vol. 3, p. 33-37, 1953.
- [122] K. Minato, « A kinetic study of the reaction between wood and vaporous formaldehyde », 1982.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [123] D. N.-S. Hon, Éd., *Chemical modification of lignocellulosic materials*. New York: M. Dekker, 1996.
- [124] J. Damay, « Développement de nouveaux traitements du bois basés sur le procédé d'imprégnation axiale », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [125] N. L. Owen, W. B. Banks, et H. West, « FTIR studies of the "wood"-isocyanate reaction », *Journal of Molecular Structure*, vol. 175, p. 389-394, 1988.
- [126] L. Emmerich, S. Bollmus, et H. Militz, « Wood modification with DMDHEU (1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea) – State of the art, recent research activities and future perspectives », *Wood Material Science & Engineering*, vol. 14, n° 1, p. 3-18, janv. 2019.
- [127] A. Krause, « Holzmodifizierung mit N-Methylolvernetzern [Wood modification with cross-linking N-methylol compounds] », Dissertation, University of Goettingen, Faculty of Forest Sciences and Forest Ecology, 2006.
- [128] F. Wepner, Entwicklung eines Modifizierungsverfahrens für Buchenfurniere (*Fagus sylvatica* L.) auf Basis von zyklischen N-Methylol-Verbindungen. Sierke, 2006.
- [129] S. Schaffert, Steuerung und Optimierung von Holzvernetzungsprozessen. Sierke, 2006.
- [130] S. Bollmus, Biologische und technologische Eigenschaften von Buchenholz nach einer Modifizierung mit 1, 3-dimethylol-4, 5-dihydroxyethyleneurea (*DMDHEU*). Cuvillier, 2011.
- [131] A. Dieste, A. Krause, et H. Militz, « Modification of *Fagus sylvatica* (L.) with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylene urea (DMDHEU): Part 1. Estimation of heat adsorption by the isosteric method (Hailwood-Horrobin model) and by solution calorimetry », *Holzforschung*, vol. 62, n° 5, p. 577-583, sept. 2008.
- [132] M. Petrič *et al.*, « Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood », *J Coat Technol Res*, vol. 4, n° 2, p. 203-206, juin 2007.
- [133] G. I. Mantanis, « Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies », *BioResources*, vol. 12, n° 2, Art. n° 2, avr. 2017.
- [134] I. S. Goldstein, *Impregnating solutions and method of impregnation therewith*. Google Patents, 1959.
- [135] M. H. Schneider, « New cell wall and cell lumen wood polymer composites », *Wood Sci. Technol.*, vol. 29, n° 2, p. 121-127, févr. 1995.
- [136] P. Larsson Brelid, *Benchmarking and state of the art for modified wood*. 2013.
- [137] H. Tarkow et A. J. Stamm, « Acetylated wood », 1955.
- [138] K. K. Pandey, M. Hughes, et T. Vourinen, « Dimensional stability, UV resistance and static mechanical properties of scot pine chemically modified with alkylene epoxides », *BioResources*, vol. 5, n° 2, Art. n° 2, févr. 2010.
- [139] Y. Dong *et al.*, « Assessment of the Performance of Furfurylated Wood and Acetylated Wood: Comparison among Four Fast-Growing Wood Species », *BioResources*, vol. 11, n° 2, Art. n° 2, mars 2016.
- [140] M. Kiguchi, « Photo-Deterioration of Chemically Modified Wood Surfaces : Acetylated wood and alkylated wood », *Japan Agricultural Research Quarterly*, vol. 31, n° 2, p. 147-154, avr. 1997.
- [141] P. D. Evans, « Review of the weathering and photostability of modified wood », *Wood Material Science & Engineering*, vol. 4, n° 1-2, p. 2-13, mars 2009.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [142] M. J. N. Terziev et I. Heinemaa, « Natural Weathering and Photostability of Wood Modified by Fatty Acid Esters ».
- [143] R. M. Rowell, R. RM, F. WC, et E. WD, « Weathering of chemically modified southern pine », 1981.
- [144] D. Rosu, R. Bodîrlău, C. Teacă, L. Rosu, et C. Varganici, « Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action », *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, p. 1175-1183, janv. 2016.
- [145] C. A. Teacă, D. Roşu, R. Bodîrlău, et L. Roşu, « Structural Changes in Wood under Artificial UV Light Irradiation Determined by FTIR Spectroscopy and Color Measurements – A Brief Review », *BioResources*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2013.
- [146] M. Jebrane, T. Franke, N. Terziev, et D. Panov, « Natural weathering of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood treated with epoxidized linseed oil and methyltriethoxysilane », *Wood Material Science & Engineering*, vol. 12, n° 4, p. 220-227, 2017.
- [147] A. Pfeffer, C. Mai, et H. Militz, « Weathering characteristics of wood treated with water glass, siloxane or DMDHEU », *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 70, n° 1-3, p. 165-176, janv. 2012.
- [148] Y. Xie *et al.*, « Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, n° 2, p. 189-199, août 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.017.
- [149] A. Temiz, N. Terziev, M. Eikenes, et J. Hafren, « Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 12, p. 5355-5362, 2007.
- [150] G. Mantanis et C. Lykidis, « Evaluation of Weathering of Furfurylated Wood Decks after a 3-year Outdoor Exposure in Greece », *Drvna ind.*, vol. 66, n° 2, p. 115-122, 2015.
- [151] G. Gellerstedt et R. Agnemo, « The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part III. The oxidation of conjugated carbonyl structures », *Acta Chem. Scand. B*, vol. 34, n° 0, p. 4, 1980.
- [152] L. Savoye, « Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [153] H. Sixta, Éd., *Handbook of pulp*. Weinheim : [Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley, distributeur], 2006.
- [154] J. R. Presley et R. T. Hill, « Peroxide bleaching of (chemi) mechanical pulps », *Pulp Bleaching—Principles and Practice*, p. 459-489, 1996.
- [155] T. Dietz, K. Schmidt, et H. U. Suss, « Aspects of Optimization of Mechanical Pulp Bleaching-- A Comparison of Alternative Alkali Sources for Hydrogen Peroxide Bleaching », *Internationale Papierwirtschaft*, n° 12, p. 39, 2008.
- [156] H. O. Kauffmann et R. L. McEwen, « Bleaching of wood », US2166954A, juill. 25, 1939.
- [157] K. Wolf, « Bleaching of wood », US2096400A, oct. 19, 1937.
- [158] N. A. Macbean, « Process for bleaching wood », US2312218A, févr. 23, 1943.
- [159] A. Yamamoto, A. Rohumaa, M. Hughes, T. Vuorinen, et L. Rautkari, « Surface modification of birch veneer by peroxide bleaching », *Wood Science and Technology*, vol. 51, nov. 2016.
- [160] M. Douek et D. A. I. Goring, « Microscopical studies on the peroxide bleaching of Douglas fir wood », vol. 10, p. 29-38, 1976.

Chapitre I : Analyse bibliographique

- [161] Johannes. Staehelin et Juerg. Hoigne, « Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 12, p. 1206-1213, déc. 1985.
- [162] M. D. Gurol et P. C. Singer, « Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach », *Environmental science & technology*, vol. 16, n° 7, p. 377-383, 1982.
- [163] H. Dehouli, O. Chedeville, B. Cagnon, V. Caqueret, et C. Porte, « Décomposition de l'ozone en solution aqueuse en présence de charbon actif ».
- [164] R. Criegee, « Mechanism of Ozonolysis », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 14, n° 11, p. 745-752, 1975.
- [165] H. Bouas-laurent, J. P. Desvergne, R. Lapouyade, et J. M. Thomas, « Ozonolysis of Stilbenes: A New Example of Gas-Solid Organic State Reaction », *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 32, n° 1, p. 143-146, janv. 1976.
- [166] J. Gierer, « Chemical aspects of kraft pulping », *Wood Science and Technology*, vol. 14, n° 4, p. 241-266, 1980.
- [167] M. Ragnar, T. Eriksson, et T. Reitberger, « Radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds », *Holzforschung*, vol. 53, n° 3, p. 292-298, 1999.
- [168] J. Gierer, « Formation and involvement of superoxide ($O_2^-/HO_2\cdot$) and hydroxyl ($OH\cdot$) radicals in TCF bleaching processes: A review », *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, vol. 51, n° 1, p. 34-46, 1997.
- [169] M. T. García-Cubero, G. González-Benito, I. Indacoechea, M. Coca, et S. Bolado, « Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw », *Bioresource Technology*, vol. 100, n° 4, p. 1608-1613, févr. 2009.
- [170] E. M. Ben'ko, O. R. Manisova, et V. V. Lunin, « Effect of moisture content on the interaction between lignocellulosic materials and ozone », *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 91, n° 7, p. 1190-1196, juill. 2017.
- [171] R. Travaini, J. Martín-Juárez, A. Lorenzo-Hernando, et S. Bolado-Rodríguez, « Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited », *Bioresour. Technol.*, vol. 199, p. 2-12, janv. 2016.

Chapitre II :

Extraction et identification des chromophores du bois de pin maritime

Sommaire

II.1. Introduction.....	111
II.2. Matériels et méthodes	111
II.2.1. Matériels.....	111
II.2.1.1. Echantillons de bois	111
II.2.1.2. Solvants et produits chimiques	112
II.2.2. Méthodes	113
II.2.2.1. Broyage des échantillons de bois.....	113
II.2.2.2. Détermination du taux d'humidité du bois	114
II.2.2.3. Extraction solide/liquide	114
II.2.2.4. Analyses de spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	114
II.2.2.5. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée	114
II.2.2.6. Analyses de spectroscopie UV-visible (UV-V)	114
II.2.2.7. Analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	115
II.2.2.8. Analyses de chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)	115
II.2.2.9. Analyses colorimétriques	116
II.3. Répartition des extractibles en fonction de la hauteur dans l'arbre.....	116
II.4. Extraction et identification des chromophores	118
II.4.1. Méthode d'extraction à un solvant	119
II.4.2. Méthode d'extraction à deux solvants.....	122
II.4.3. Méthode d'extraction à quatre solvants	131
II.5. Influence d'un séchage sur la composition chimique en extractibles	139
II.6. Bilan et perspectives	152
II.7. Références	154

II.1. Introduction

Comme décrit dans le chapitre bibliographique, les extractibles jouent un rôle primordial dans la coloration du duramen. Ce chapitre traite de l'extraction des extractibles de l'aubier et du duramen du pin maritime, dans le but d'identifier les différences de compositions chimiques et donc de pouvoir identifier les chromophores à l'origine de la différence de couleur.

Afin de déterminer si la position dans l'arbre (hauteur ou éloignement par rapport à la moelle) a une influence sur la disponibilité des extractibles, une étude préliminaire a été menée sur des tranches de souche et de cime d'un arbre.

Dans un second temps, les différentes méthodes d'extraction réalisées vont être décrites. Il s'agit de techniques d'extraction solide/liquide (extraction Soxhlet) mettant en jeu des solvants de différentes polarités. Cela va permettre de séparer et de collecter les familles d'extractibles et en particulier celles ayant un impact sur la couleur.

Enfin, les traitements thermiques ont été décrits dans la littérature comme ayant un impact non négligeable sur la couleur du bois et provoquant notamment un assombrissement ainsi qu'une modification de la teinte. Ainsi il est pertinent de mesurer les effets d'un séchage à 105 °C (1 semaine de traitement) sous atmosphère oxydante (air) ou inerte (N₂) sur la couleur du bois ainsi que sur la qualité des extractibles.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Matériels

II.2.1.1. Echantillons de bois

Les informations des échantillons de bois récoltés et utilisés au cours de cette thèse sont présentées dans le **tableau 1**.

Pour cette étude, deux types de bois ont été employés :

- L'échantillon 1 a servi pour l'analyse chimique et l'identification des chromophores.
- L'échantillon 2 a été utilisé afin de déterminer l'évolution de la quantité en extractibles en fonction de la hauteur dans l'arbre (répartition axiale) et de la position par rapport à la moelle (répartition radiale),

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Tableau 1 : Echantillons de bois collectés pour l'ensemble de la thèse (en gras : bois utilisés pour l'étude présentée dans ce chapitre)

Numéro d'échantillon	Lieu de prélèvement	Date de prélèvement	Age de l'arbre	Humidité du bois	Type d'échantillonnage
Echantillon 1	Gascogne Bois, Site de St Symphorien	17 Mars 2017	60-70 ans	Humidité élevée	Sélection d'un billon hautement duraminisé en début de ligne « gros bois » (au moins 60 cm de diamètre, âgés d'au minimum 40 ans). Les planches ont été collectées et découpées en plaquettes de 10*5*2 cm ³
Echantillon 2	Site d'exploitation de Rion des Landes	6 Avril 2017 (en période de montée de sève)	70-80 ans	Humidité élevée	Arbre sur pied choisi aléatoirement pour l'étude, tranches de 5cm d'épaisseur récoltées tous les 2 m (à partir de 1,3 m de hauteur) Tranches à 1,3 m (souche) et à 24,4 m (cime) sélectionnée pour l'étude
Echantillon 3	Gascogne Bois, site de Castets	11 Septembre 2017	/	Bois sec	5 planches prélevées aléatoirement en sortie de ligne de rabotage Une de ces planches a été choisie pour son duramen rouge et la grande différence de couleur avec l'aubier et découpée en plaquettes de 12*10*2 cm ³ . Ces échantillons ont été conservés à température ambiante (pas de risque de développement de pourriture en raison de leur taux d'humidité bas) et à l'abri de la lumière.
Echantillon 4	Gascogne Bois, site de Légnac	Octobre 2019	/	Bois sec	Carrelets 3 plis surmonté d'un placage en pin maritime sur une face où les points de collage sont présents. La modification de la couleur du placage a été étudié. Chaque carrelets (20*8*8 mm ³) a été divisé en 2 parties (10*8*8 mm ³), l'une traitée et l'autre servant de témoin. Ces échantillons ont été conservés à température ambiante (pas de risque de développement de pourriture en raison de leur taux d'humidité bas) et à l'abri de la lumière.

II.2.1.2. Solvants et produits chimiques

De l'heptane (99,9 %, VWR), du dichlorométhane (≥ 98 %, VWR), l'éthanol absolu (99,96 %, VWR) et de l'acétone (99,5+ %, ACROS Organics) été utilisés pour les extractions Soxhlet.

De l'acétone-d₆, du CDCl₃, et du DMSO-d₆ provenant d'Eurisotop ont été employés pour les analyses RMN.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Du méthanol (99 %) et de la pyridine (99+ %, Alfa Aesar), de l'hydroxyde de triméthylsulfonium (0,25 M dans le méthanol, TCI) et du N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide avec 1 % de triméthylchlorosilane (BSTFA + 1 % TMCS, Sigma Aldrich) ont servi pour la solubilisation et la dérivation des échantillons pour les analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS),

Du méthanol (99 %, Alfa Aesar) et de l'eau distillée (Water purification system Milipore Elix) ont été utilisés pour la solubilisation des échantillons lors des analyses de spectroscopie UV-Visible.

Différents composés étalons ont été employés pour les analyses de GC-MS : de l'acide abiétique (85 %, ACROS Organics), de l'acide palmitique (98 %, ACROS Organics), et de l'acide hénicosanoïque (99 %, ACROS Organics), de l'acide déhydroabiétique (Wako Chemicals) et de l'acide palustrique (Wako Chemicals), de la catéchine (≥ 99 %, Sigma Aldrich), du cholestérol (95 %, Alfa Aesar).

II.2.2. Méthodes

II.2.2.1. Broyage des échantillons de bois

Tout d'abord, le duramen et l'aubier des plaquettes de pin maritime ont été isolés puis sciés en échantillons plus petits pour faciliter le broyage. Au préalable, ils ont été laissés une journée à l'air libre pour équilibrer le taux d'humidité. Deux opérations de broyage successives ont été mises en place :

- Un broyage dit grossier réalisé à l'aide d'un broyeur à couteaux Retsch SM 100 permettant d'obtenir une poudre (A) d'une finesse finale 4 mm
- Un broyage fin effectué à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge à rotor Retsch ZM 200, pour obtenir une poudre d'une granulométrie de 0,45 mm (40 mesh).

Au préalable, la poudre (A) a été plongée dans de l'azote liquide afin d'éviter la perte de composés volatils (élévation de température pendant la procédure) et pour améliorer le broyage.

Les poudres ont ensuite été stockées au congélateur à -20 °C afin d'éviter toute perte de composés volatils et empêcher le développement de pourritures.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

II.2.2.2. Détermination du taux d'humidité du bois

Le taux d'humidité des poudres de bois a été déterminé à l'aide d'une balance dessicatrice Mettler Toledo. Les mesures ont été réalisées sur une masse d'1 g de poudre, et la masse a été suivie jusqu'à stabilisation de la valeur.

II.2.2.3. Extraction solide/liquide

Une méthode d'extraction Soxhlet a été développée pour cette étude, d'après les normes définies par la méthode TAPPI T 204 cm-97 [1]. La poudre de bois est placée dans une cartouche en fibre de cellulose et le tout est inséré dans un extracteur Soxhlet surmonté d'un réfrigérant. La température du bain est réglée pour dépasser l'ébullition du solvant et assurer 4 à 6 siphonnages par heure. L'extraction est stoppée au bout de 8 h, le solvant est concentré puis l'échantillon est placé sur rampe à vide pour évaporer les dernières traces. Le rendement en extractibles est donné par la formule suivante :

$$r = \frac{\text{masse (extrait)}}{\text{masse initiale de bois} - (\text{masse initiale de bois} \times \text{taux d'humidité})} \times 100$$

II.2.2.4. Analyses de spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses de spectroscopie RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AVANCE 1 400 MHZ. Les échantillons ont été solubilisés dans un solvant deutéré adapté, à une concentration comprise entre 50 et 100 mg/mL pour réaliser des analyses RMN carbone (¹³C).

II.2.2.5. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

Les analyses de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre Bruker VERTEX 70 équipé d'un plateau Pike GladiATR (cristal de diamant). Les mesures ont été menées avec une résolution de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 64 scans entre 400 et 4000 cm⁻¹.

II.2.2.6. Analyses de spectroscopie UV-visible (UV-V)

Les analyses de spectroscopies UV-V ont été menées sur un spectromètre Agilent Carry 4000. Les échantillons analysés ont été solubilisés dans un solvant adapté aux analyses (eau ou méthanol) et la mesure a été menée entre 200 et 600 nm.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

II.2.2.7. Analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Les analyses GC-MS ont été réalisées sur un appareil Trace 1300 Thermo Scientific équipé d'une colonne capillaire, et relié à un spectromètre de masse, ou MS (*Mass Spectrometer*), Thermo Scientific ISQ 7000. Le détecteur est équipé d'une source d'ionisation par impact électronique avec une énergie de 70 eV.

Deux types de dérivation ont été étudiés :

- Des échantillons de 1 mL de concentration 100 mg/L ont été préparés. Les extractibles ont été solubilisés dans du méthanol et de l'hydroxyde de sulfonium a été ajouté (100 µL). L'échantillon a ensuite été injecté sans autre préparation, la réaction de dérivation se faisant directement dans l'injecteur. Ce mode de dérivation a été utilisé pour les analyses décrites dans le chapitre « **Méthode d'extraction à deux solvants** ».
- Les extractibles ont été solubilisés dans de la pyridine et 500 µL de cette solution ont été prélevés et placé dans un vial. A cette solution, 400 µL de pyridine et 100 µL de BSTFA + 1 % TMCS ont été ajoutés. La concentration finale de l'échantillon a été fixée à 500 mg/L pour un volume final de 1 mL d'échantillon à analyser. Les vials ont été placés dans une étuve à 70 °C pendant 1h pour permettre la réaction de dérivation.

Les conditions suivantes ont été mises en place :

- **Injecteur** : volume d'injection : 1 µL ; débit d'injection : 14 mL/min ; gaz vecteur : dihydrogène ; température de l'injecteur : 250 °C.
- **Colonne** : RTX-5MS 5 % diphenyl / 95 % diméthylsiloxane, longueur : 30 m ; diamètre 0,250 mm, épaisseur de film : 0,25 µm.
- **Four** : rampe de 40 °C à 90 °C (12,5 °C/min) puis de 90 °C à 350 °C (8 °C/min) et enfin un palier de 4 min à 350 °C.
- **Spectromètre de masse** : ligne de transfert : 300 °C ; température de la source : 280 °C ; mode d'ionisation : impact électronique.

II.2.2.8. Analyses de chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)

La quantification des molécules identifiées dans les extractibles a été menée par des analyses de GC-FID. Elles ont été réalisées sur un appareil Trace 1300 Thermo Scientific équipé d'une colonne capillaire RTX-5MS et relié à un détecteur par ionisation de flamme, après une étape de

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

dérivatisation au BSTFA + 1 % TMCS. Deux étalons ont été choisis pour ces analyses : l'acide hénéicosanoïque, un acide gras en C₂₁, et le cholestérol. Des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour déterminer la concentration qui sera utilisée par la suite. Les extractibles ont été solubilisés dans de la pyridine pour atteindre une concentration fixée puis 500 µL de cette solution ont été prélevés et placés dans un vial. A cette solution, 100 µL d'une solution de d'acide hénéicosanoïque de concentration 0,4 g/L, 100 µL d'une solution de cholestérol de concentration 0,4 g/L, 100 µL de BSFTA + 1 % TMCS et 100 µL de pyridine sont ajoutés pour aboutir à un volume de 1 mL dans le vial.

II.2.2.9. Analyses colorimétriques

Les analyses colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un chromamètre Minolta CR310 tristimulus. La source est une lampe xénon à impulsion et le détecteur est constitué de six cellules photoélectrique, trois pour une mesure directe de la source et trois pour la mesure de la lumière réfléchie. L'ouverture optique est de 50 mm et un étalonnage est réalisé sur un blanc étalon avant analyse ($L^* = 98,1$; $a^* = -0,3$; $b^* = 1,9$). Les poudres de bois ont été pressées à l'aide d'une pastilleuse de façon à former un disque de surface homogène (les pièces de la pastilleuse ont été poncées au préalable). La mesure de la couleur est réalisée 3 fois sur la surface la plus lisse. La différence de couleur entre le duramen et l'aubier ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$) est donnée par la formule :

$$\Delta E_{\text{aubier/duramen}} = \sqrt{(L^*_{\text{aubier}} - L^*_{\text{duramen}})^2 + (a^*_{\text{aubier}} - a^*_{\text{duramen}})^2 + (b^*_{\text{aubier}} - b^*_{\text{duramen}})^2}$$

II.3. Répartition des extractibles en fonction de la hauteur dans l'arbre

Pour cette étude, un arbre a été collecté dans la forêt des Landes et les tranches de souche (prélevée à 1,3 m de hauteur) et de cime (dernière tranche dans laquelle du duramen pouvait être retrouvé) ont été sélectionnées (**figure 1**).

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

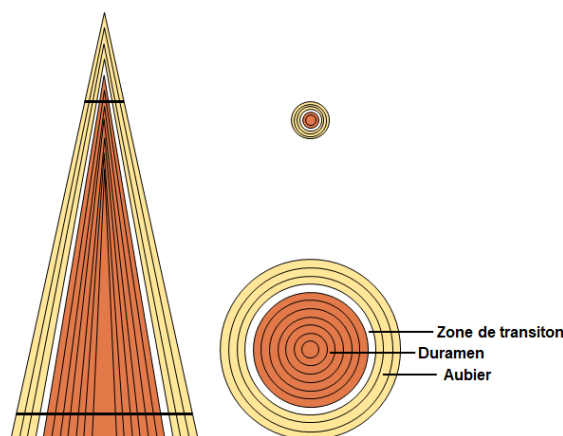


Figure 1 : Représentation schématique de l'organisation d'un tronc et identification des différentes zones (les bandes noires représentent les tranches ayant servi pour l'analyse)

La **figure 1** donne une représentation schématique de la disposition d'un tronc, les cernes internes étant les plus anciennes. A partir de ces échantillons, le duramen l'aubier et la zone de transition (ZT) ont pu être isolées. Après broyage, des échantillons de chaque zone ont été prélevés pour détermination du taux d'humidité. Pour cela ils ont été placés dans balance dessiccatrice et la masse a été suivie jusqu'à stabilisation. Les résultats obtenus sont indiqués dans le **tableau 2**. En raison de la faible proportion de duramen présent dans la tranche de cime, les réplicats d'expériences n'ont pas pu être réalisés sur cet échantillon.

Tableau 2 : Taux d'humidité des duramen, zone de transition et aubier déterminés sur un triplicat d'échantillon)

Echantillons	Tranche de souche			Tranche de cime		
	Duramen	ZT	Aubier	Duramen	ZT	Aubier
Taux d'humidité (%)	13 ± 4	38 ± 1	40 ± 4	21	39 ± 2	41 ± 1

Les résultats montrent que le duramen est plus sec que l'aubier ce qui est en accord avec les données rencontrées dans la littérature. Par contre pour la zone de transition, la valeur est supérieure aux attentes. En effet au moment de la duraminisation, l'aubier sur le point de se transformer en ZT subit une déshydratation, donc le taux d'humidité est normalement plus bas [2], [3]. Ces teneurs en eau sont toutefois assez faibles pour du bois obtenu à partir d'un arbre sur pied, il est courant que les valeurs soient supérieures au point de saturation des fibres (30% pour du pin maritime) voire dépassent les 100% pour l'aubier. De plus, le transport des échantillons du site d'exploitation vers le laboratoire ainsi que le stockage en congélateur ont pu contribuer à abaisser ces valeurs.

Les pourcentages en extractibles ont été déterminés en réalisant des extractions Soxhlet à l'acétone de chaque zone.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Après concentration du solvant à l'évaporateur rotatif et évaporation sur rampe à vide, la masse des extraits a pu être déterminée, les pourcentages sont présentés dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Rendements d'extraction

Echantillon	Tranche de souche			Tranche de cime		
Zone extraite	Duramen	ZT	Aubier	Duramen	ZT	Aubier
Rendement (%)	5,8 ± 0,2	5,7	3,9 ± 0,2	10,9	6,1	10,2 ± 1,5

Plusieurs constats peuvent être fait à la vue de ces résultats :

- Dans la tranche de souche, la répartition des extractibles dans le sens radial suit la tendance attendue [4]. En effet ces derniers s'accumulent durant le processus de duraminisation, ils sont donc présents en plus grande proportion dans le duramen que dans l'aubier.
- La tranche de cime fournit plus d'extractibles, observations amenant à plusieurs hypothèses :
 - Le duramen issu de la tranche de cime étant jeune il est possible que les extractibles aient été biosynthétisés récemment et n'aient pas encore évolué en structures plus complexes, ils sont donc plus mobilisables que ceux provenant des couches internes du duramen retrouvés dans la tranche de souche.
 - Pour l'aubier, le taux d'extraits obtenu, largement supérieur à celui de l'aubier de souche peut s'expliquer par l'activité biologique de l'arbre au moment où celui-ci a été prélevé. En effet durant le printemps, l'activité cambiale de l'arbre reprend et une montée de sève a lieu dans les trachéides pour acheminer les nutriments nécessaires à la croissance des cônes et des aiguilles. L'arbre utilisé pour cette étude a été prélevé au mois d'avril, période durant laquelle cette croissance redémarre, ce qui peut expliquer le pourcentage d'extractibles obtenu.Il serait intéressant cependant de voir si la tendance inverse se produit avec un arbre prélevé en hiver, période durant laquelle l'activité cambiale est la plus basse [5].

II.4. Extraction et identification des chromophores

Dans cette partie, les différentes extractions et caractérisations permettant d'identifier les chromophores du pin maritime vont être abordées. Les échantillons proviennent de planches prélevées en scierie après sciage d'un billon présentant un duramen rouge.

II.4.1. Méthode d'extraction à un solvant

La première méthode mise en place est une extraction Soxhlet à un solvant. L'acétone a été sélectionné pour ses propriétés de solvation lui permettant de solubiliser une gamme de molécules de polarités très différentes. Le taux d'humidité de chaque échantillon a été déterminé préalablement et les résultats ainsi que les rendements d'extraction sont présentés dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Rendements d'extraction et taux d'humidité de échantillons de bois

Zone extraite	Duramen	Aubier
Taux d'humidité (%)	20 ± 2	42 ± 2
Rendement (%)	15,5	7,8

Les rendements obtenus sont en accord avec ceux couramment rencontrés dans la littérature (Cabaret *et al.* [6], Lloyd *et al.* [7]). La **figure 2** montre les 2 types de produits obtenus : ceux de duramen de couleur marron opaque, alors que ceux d'aubier de teinte plus claire et transparente. La texture entre les deux est également différente puisque l'extrait d'aubier s'apparente à une huile quand celui de duramen présente les caractéristiques d'une résine à la fois compacte et collante.



Figure 2 : Extraits de duramen (gauche) et d'aubier (droite)

Afin d'observer si l'extraction permet de modifier ou non la couleur du bois, des analyses colorimétriques ont été mises en place. La **figure 3** présente ces résultats et montre que la couleur ne subit que peu de modification suite à l'extraction.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

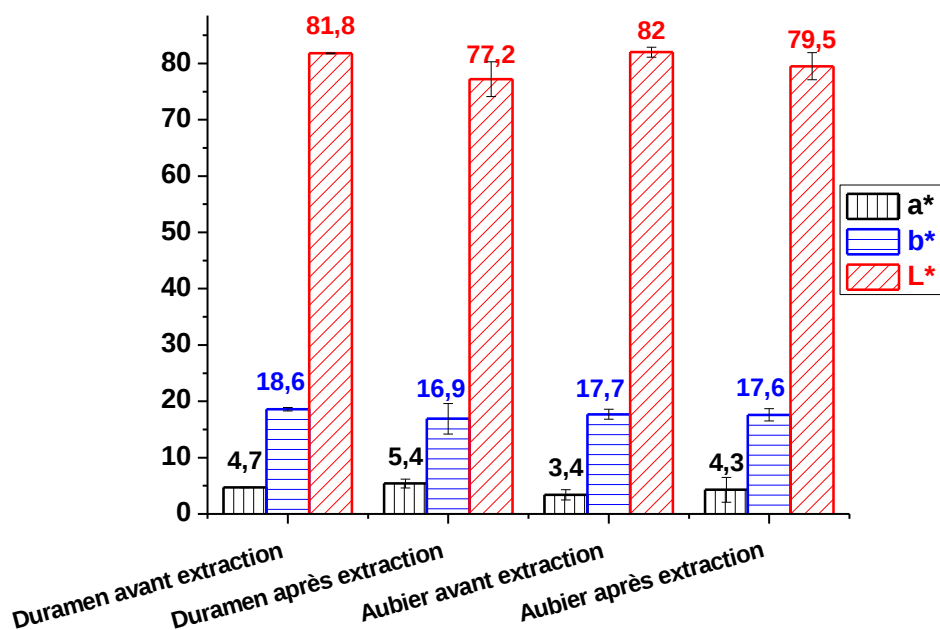


Figure 3 : Analyses colorimétriques de pastilles de bois avant et après extraction à l'acétone (résultats sur duplicats d'expériences, 3 mesures par paramètres et par échantillons)

Afin d'identifier la composition chimique de ces différents extraits, des analyses de spectroscopie FTIR-ATR et de RMN du carbone ont été mises en place.

La **figure 4** présente les spectres RMN ^{13}C des extractibles de duramen et d'aubier.

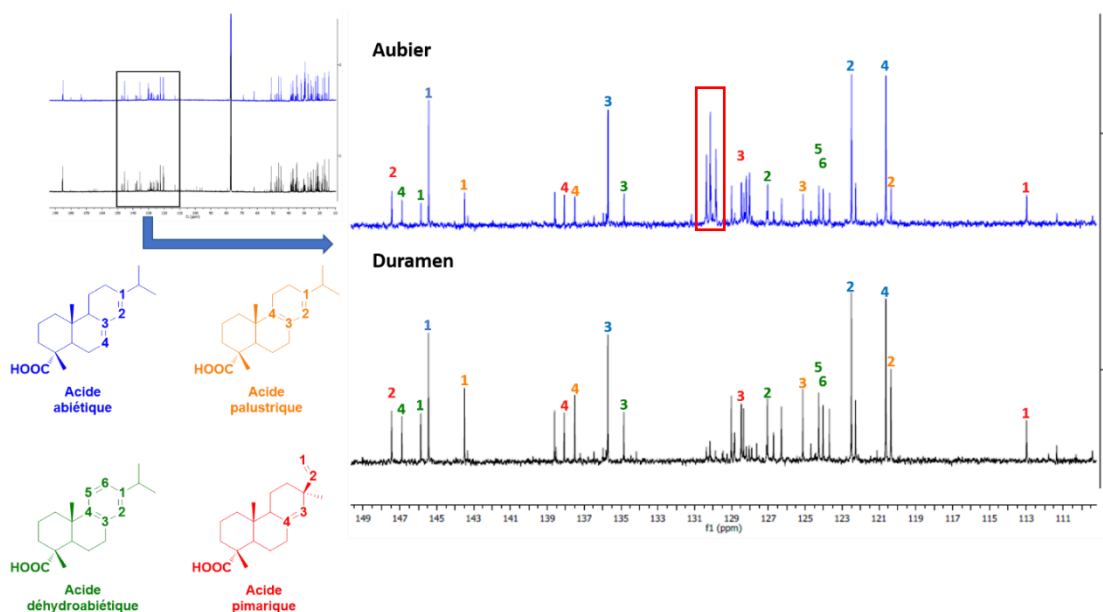


Figure 4 : Spectre RMN ^{13}C des extractibles de duramen et d'aubier et structures des acides résiniques identifiés (CDCl_3 , 10 à 200 ppm puis zoom de 110 à 150 ppm)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

La majorité des signaux dans la zone des déplacements chimiques des carbones sp^2 a été attribuée à différents acides résiniques [8], [9] : acide abiétique, acide pimarique, acide déhydroabiétique et acide palustrique dont les structures sont représentées en **figure 4**.

Dans la zone des carbones aliphatiques entre 10 et 60 ppm, les signaux caractéristiques des acides résiniques ont été attribués ainsi que ceux de l'acide stéarique et de l'acide oléique.

Les analyses infrarouges confirment les résultats observés avec la RMN. Sur la **figure 5**, le spectre des extractibles de duramen a été comparé avec celui de l'acide abiétique et présentent de nombreuses similitudes [10].

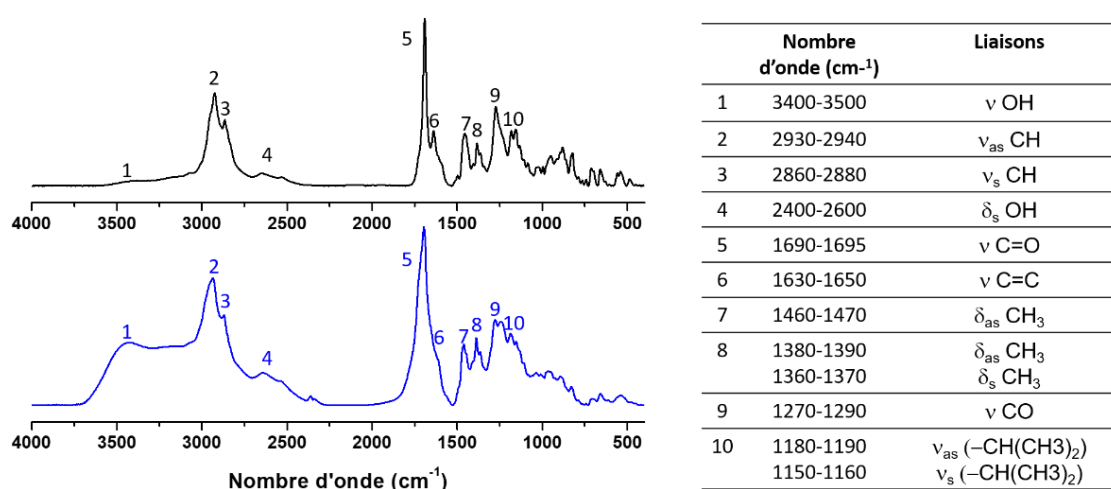


Figure 5 Spectres FTIR-ATR des extractibles de duramen (noir) et d'acide abiétique (bleu)

Les spectres infrarouge des extractibles d'aubier et de duramen possèdent les mêmes bandes à quelques différences d'intensité près : une bande supplémentaire apparaît vers 1740 cm⁻¹ (**ligne rouge, figure 6**) [11]. Cette dernière est caractéristique d'une vibration de valence de liaison C=O d'un acide carboxylique, provenant des acides gras dans ce cas.

La faible intensité voire l'absence de cette bande dans le spectre du duramen montre que ces composés sont peu présents parmi ses extractibles, ce qui est en accord avec la littérature.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

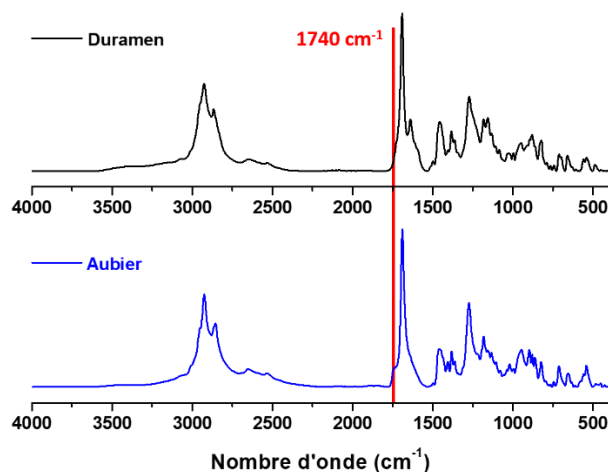


Figure 6 : Spectres ATR des extractibles de duramen (noir) et d'aubier (bleu)

L'extraction à l'acétone permet de réaliser une première identification des molécules constituant les extractibles de duramen et d'aubier. Bien que la présence d'acides résiniques ou d'acides gras ait pu être confirmée, cette méthode ne permet pas de révéler les molécules phénoliques potentiellement présentes. Il est donc nécessaire de les extraire sélectivement en utilisant un autre solvant avant l'acétone.

II.4.2. Méthode d'extraction à deux solvants

Afin d'extraire sélectivement les acides résiniques et les acides gras, l'usage d'un solvant moins polaire que l'acétone est requis. Le dichlorométhane semble un candidat de choix pour cette étape d'extraction préliminaire. La **figure 7** présente le protocole d'extraction mis en place. Les rendements en extractibles sont renseignés dans le **tableau 5** et ont été comparés avec ceux obtenus par la première méthode à l'acétone

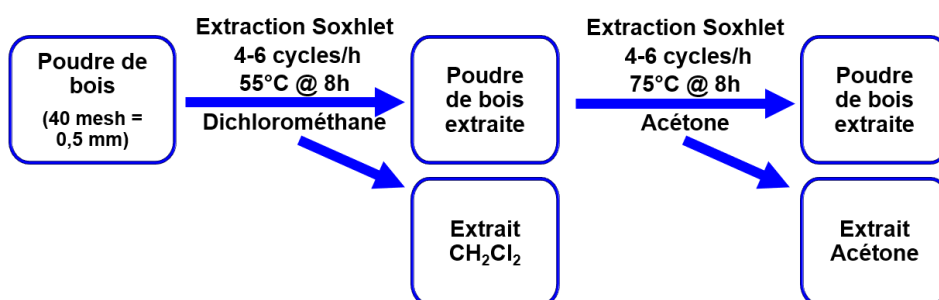


Figure 7 : Protocole d'extraction au dichlorométhane et à l'acétone

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Tableau 5 : Rendements d'extraction de la méthode à deux solvants comparés à ceux de la méthode à 1 solvant

Echantillon	Duramen		Aubier	
Solvant	CH ₂ Cl ₂	Acétone	CH ₂ Cl ₂	Acétone
Rendements méthode 2	13,3 %	1,8 %	6,5 %	1 %
	Total = 15,1 %		Total = 7,5 %	
Rendements méthode 1	15,5 %		7,8 %	

Les rendements obtenus par la méthode 2 sont en accords avec ceux obtenus avec seulement l'acétone. La fraction extraite avec le dichlorométhane représente respectivement 89 et 86 % des pourcentages totaux en extractibles du duramen et de l'aubier.

La couleur des deux fractions diffère comme le montre la **figure 8** : la fraction dichlorométhane arbore une coloration jaune relativement pâle, la fraction acétone quant à elle est plus foncée avec une teinte rouge/marron.

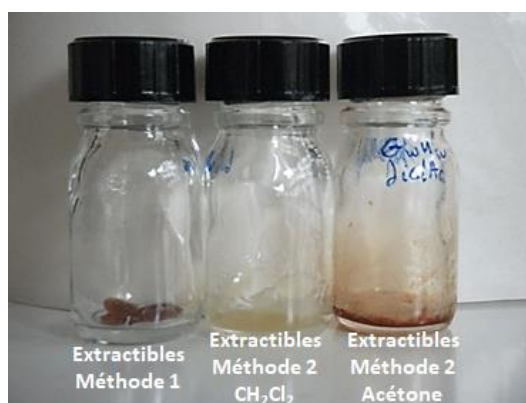


Figure 8 : Extractibles de duramen obtenu par la méthode d'extraction à 2 solvants

Les spectres ATR en **figure 9 et 10** montrent la différence de composition chimique entre les deux fractions extraites par la seconde méthode.

Les bandes des acides résiniques identifiés précédemment sont retrouvés dans les spectres de la fraction dichlorométhane, attestant de l'efficacité de cette pré-extraction.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

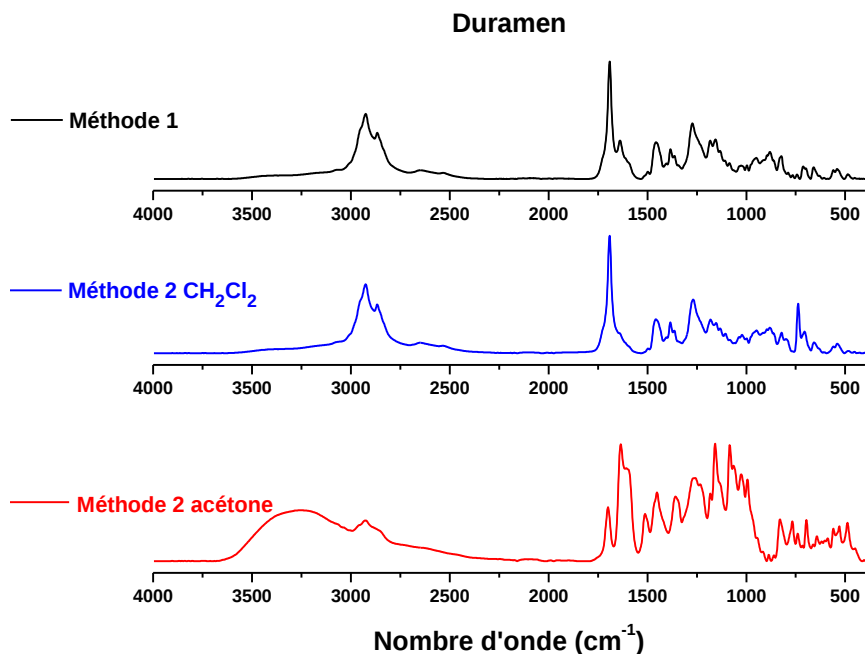


Figure 9 : Spectres ATR des extractibles de duramen ; en noir : extraction méthode 1, en bleu : extraction méthode 2 dichlorométhane, en rouge : extraction méthode 2 acétone

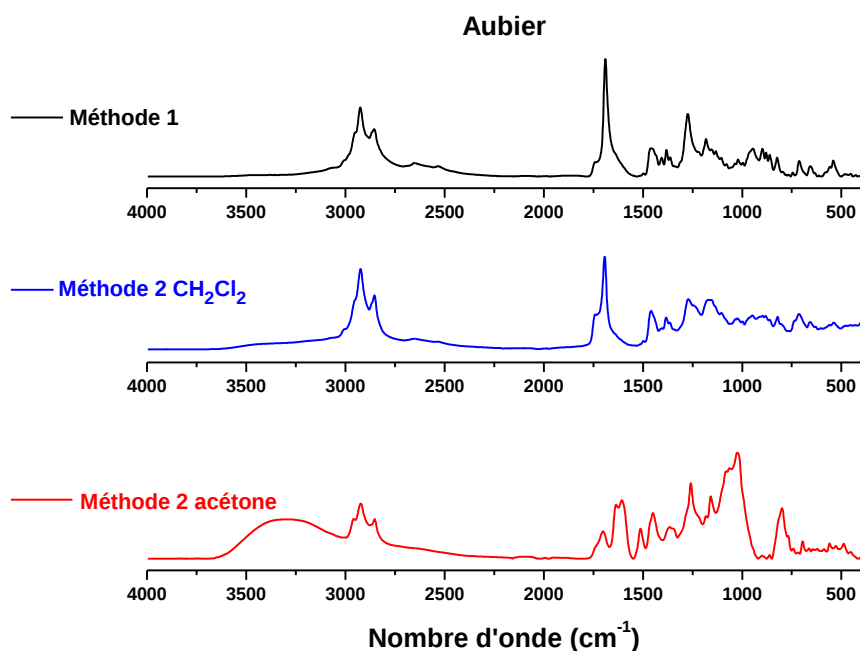


Figure 10 : Spectres ATR des extractibles d'aubier ; en noir : extraction méthode 1, en bleu : extraction méthode 2 dichlorométhane, en rouge : extraction méthode 2 acétone

Dans la fraction acétone du duramen et de l'aubier, des bandes caractéristiques des cycles aromatiques et des alcools sont retrouvées : large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} pour les vibrations de valence des -OH, et vibrations d'élongation C=C à 1600, 1500, 1450 cm^{-1} .

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Les molécules phénoliques retrouvées dans le bois possèdent une signature UV très particulière [12]–[14] : une bande d'absorption entre 270 et 290 nm avec un maximum à 278 nm et une autre bande vers 350-360 nm. Pour confirmer que ces dernières sont bien présentes dans la fraction acétone, des analyses de spectroscopie UV-V ont été réalisées (**figure 11**)

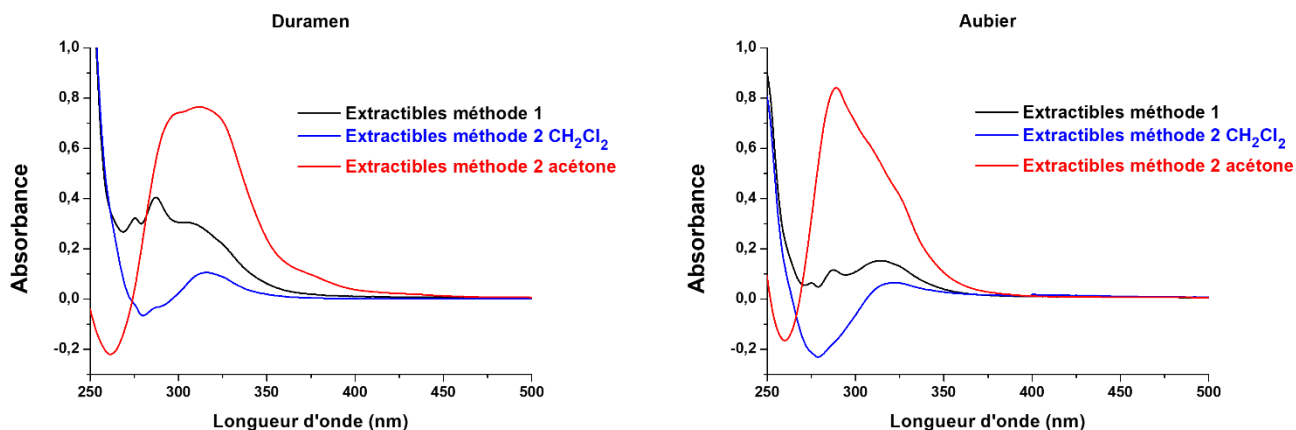


Figure 11 : Spectres UV-V des extractibles de duramen et d'aubier en fonction de la méthode d'extraction (100 mg/L dans du méthanol, 250 à 600 nm)

En fonction de la provenance des extractibles, deux profils d'absorption peuvent être observés pour la fraction acétone : une large bande entre 275 et 350 nm avec un maximum à 290 nm pour l'aubier et une bande entre 275 et 400 nm pour le duramen. Pour ce dernier il n'y pas de maximum d'absorption clairement défini mais plutôt une gamme de valeurs intenses entre 290 et 320 nm, montrant une différence de composition de cette fraction selon qu'elle ait été extraite du duramen ou de l'aubier.

Pour mener plus loin la mise en évidence de ces composés, des analyses de chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse ont été effectuées (**figure 12**). La fraction dichlorométhane a également été étudiée pour confirmer la présence des acides résiniques (**figure 13**).

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

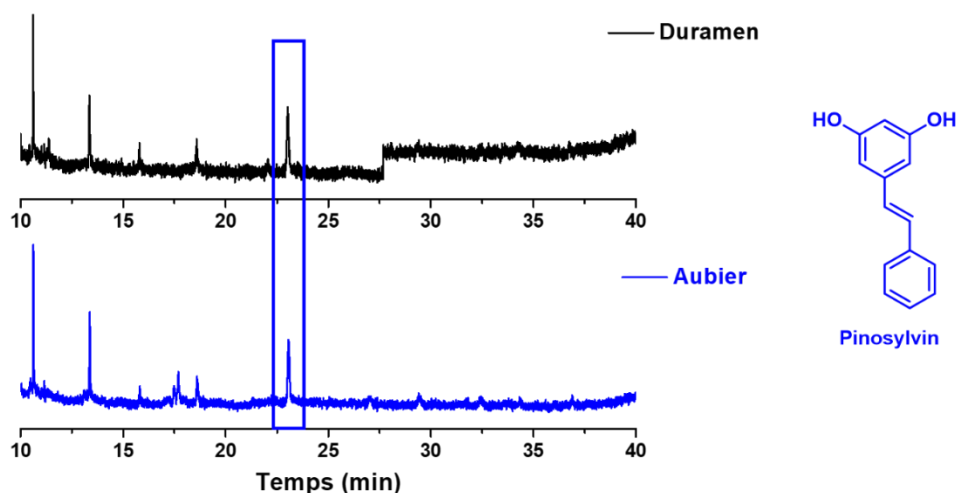


Figure 12 : Chromatogrammes (GC) des extractibles de la fraction acétone (100 mg/L dans méthanol, méthylation par l'hydroxyde de sulfonium)

L'identification des signaux a été réalisée en comparant les spectres de masse des pics avec ceux de standards (acide abiétique, acide déhydroabiétique, acide palustrique, acide palmitique, catéchine) ayant été préparés et injectés dans les mêmes conditions, mais aussi avec les données de la littérature et celles rassemblées dans la bibliothèque NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

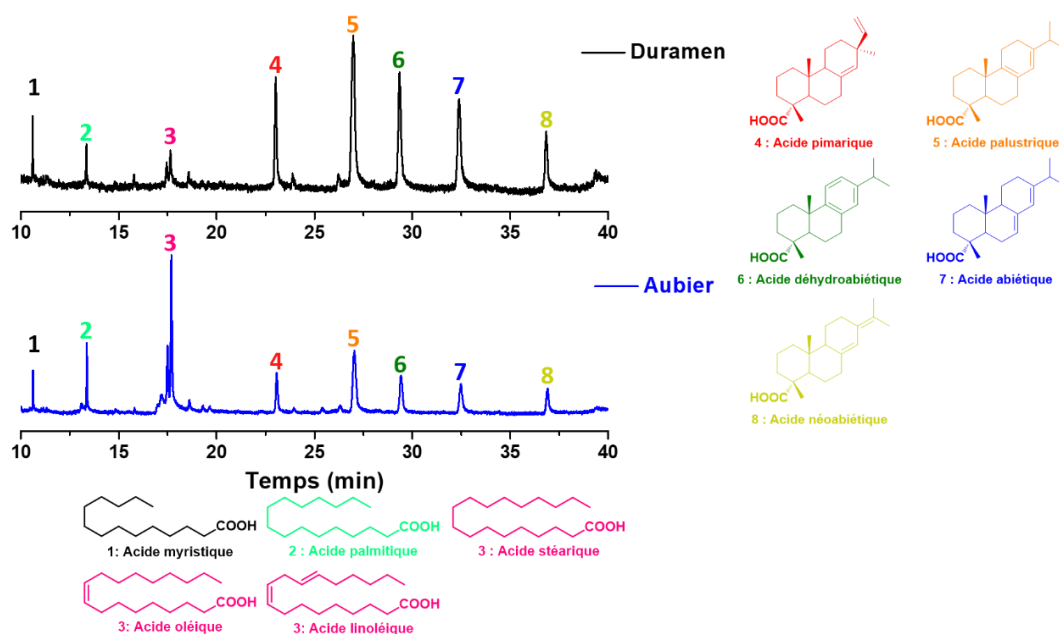


Figure 13 : Chromatogrammes (GC) des extractibles de la fraction dichlorométhane (100 mg/L dans méthanol, méthylation par l'hydroxyde de sulfonium)

Les valeurs de temps d'élution trouvées pour les composés étalons sont présentées dans le **tableau 6**.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Tableau 6 : Temps d'élution de composés étalons (100 mg/L dans méthanol, méthylation par l'hydroxyde de sulfonium)

Echantillon	Temps d'élution (min)
Acide palmitique	13,45
Acide palustrique	27,41
Acide déhydroabiétique	29,78
Acide abiétique	32,98
Catéchine	nd

Malgré plusieurs tentatives, le temps de rétention de la catéchine n'a pas pu être déterminé, la méthylation par l'hydroxyde de triméthylsulfonium ne semble pas être efficace pour ce type de composé. Dans la fraction acétone, seul le 3,5-dihydroxystilbène, aussi appelé pinosylvine a pu être détecté, ce qui peut confirmer cette hypothèse.

Dans la fraction dichlorométhane, les acides résiniques (acides abiétique, déhydroabiétique, pimarique et palustrique) et les acides gras (acides stéarique et oléique) précédemment identifiés ont été retrouvés par les analyses GC-MS. De plus, elles ont aussi permis de mettre en évidence d'autres structures :

- Acides gras : acide myristique (C₁₄), acide, palmitique (C₁₆) et acide linoléique (C₁₈ : 2 ω 6)
- Acide résinique : acide néoabiétique

Les analyses RMN ont permis de confirmer les résultats de chromatographie. Les molécules extraites par l'acétone n'étant pas solubles dans le CDCl₃, le DMSO-d₆ a été utilisé pour l'analyse de cette fraction. Les signaux de la pinosylvine ont pu être attribués dans le spectre des extractibles de duramen ainsi que ceux de deux autres composés, un dérivé flavanone nommé pinocembrine et un dérivé dihydroflavonol appelé pinobanksine [15] (**figure 14 à figure 18**). Dans les extractibles d'aubier, seule la pinocembrine a pu être détectée, bien que les analyses GC-MS aient révélées la présence de pinosylvine.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

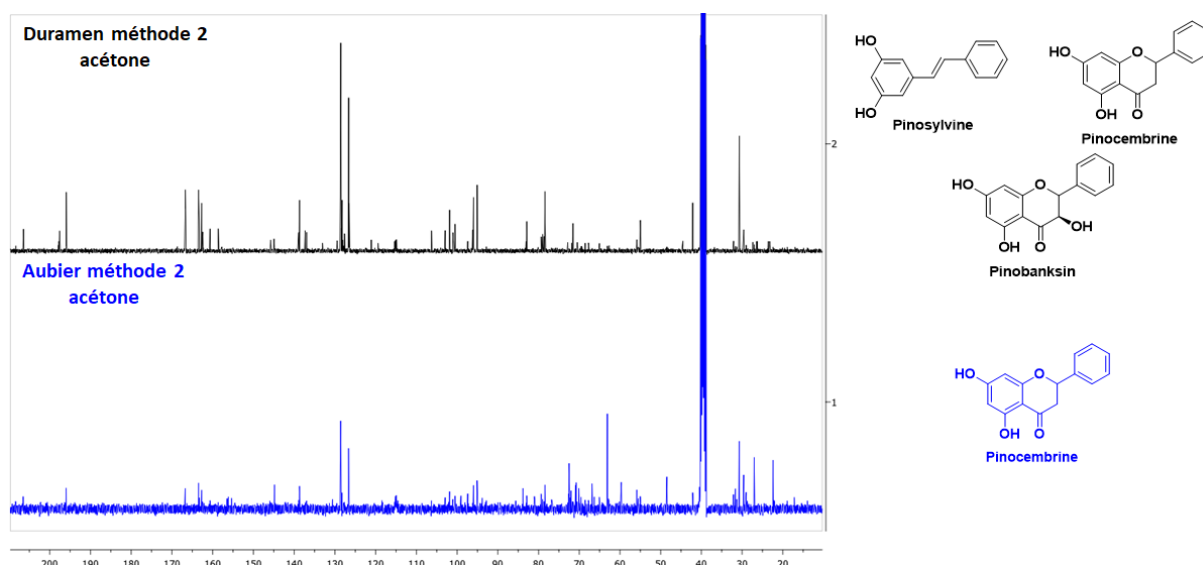


Figure 14 : Spectres RMN ^{13}C des extractibles de duramen et d'aubier (méthode 2 acétone ; DMSO- d_6 , 0 à 210 ppm)

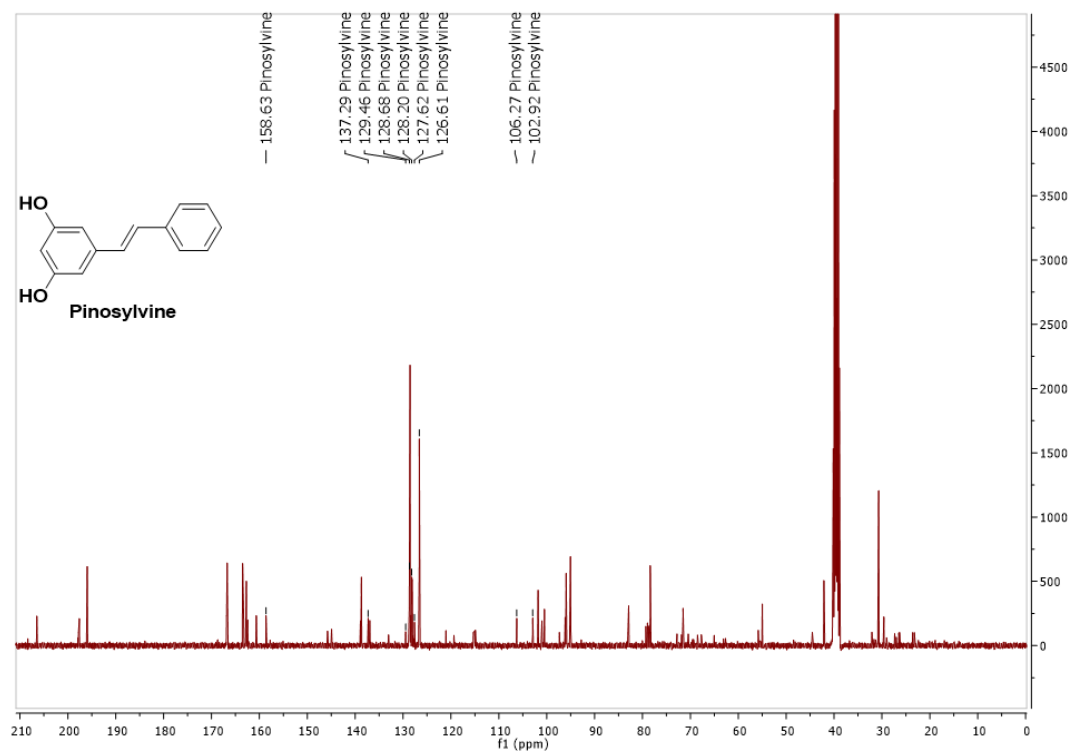


Figure 15 : Attribution des signaux caractéristiques de la pinosylvine sur le spectre RMN ^{13}C des extractibles de duramen (fraction acétone, DMSO- D_6 , 0 à 210 ppm)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

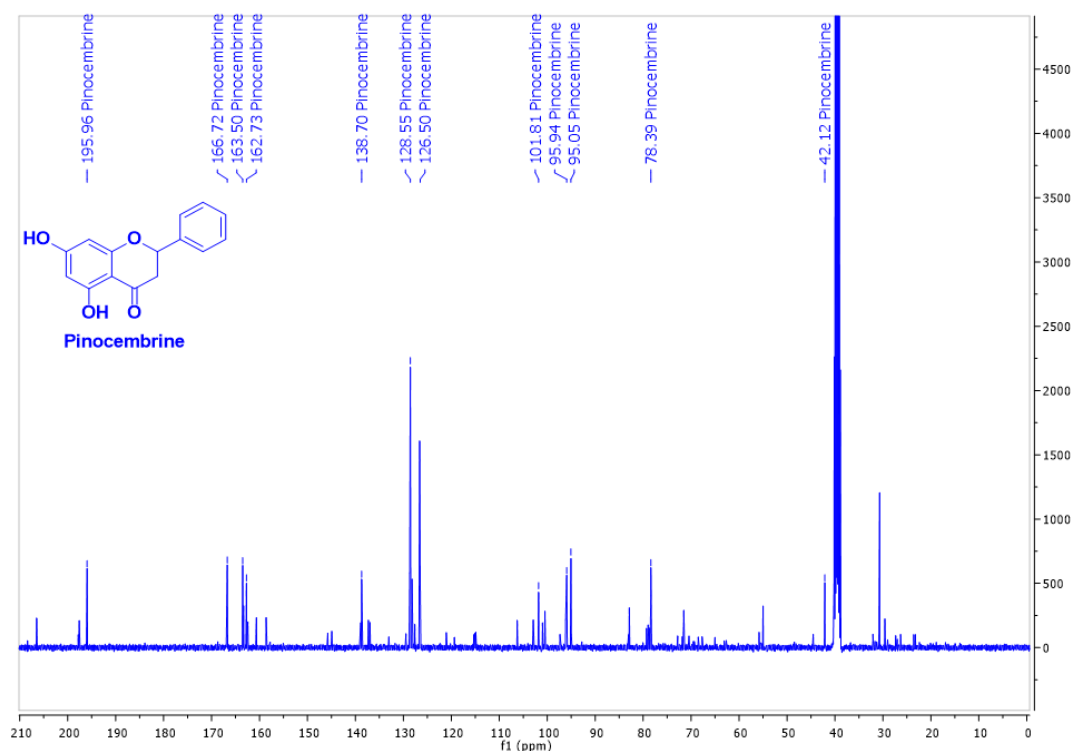


Figure 16 : Attribution des signaux caractéristiques de la pinocembrine sur le spectre RMN ^{13}C des extractibles de duramen (fraction acétone, DMSO- D_6 , 0 à 210 ppm)

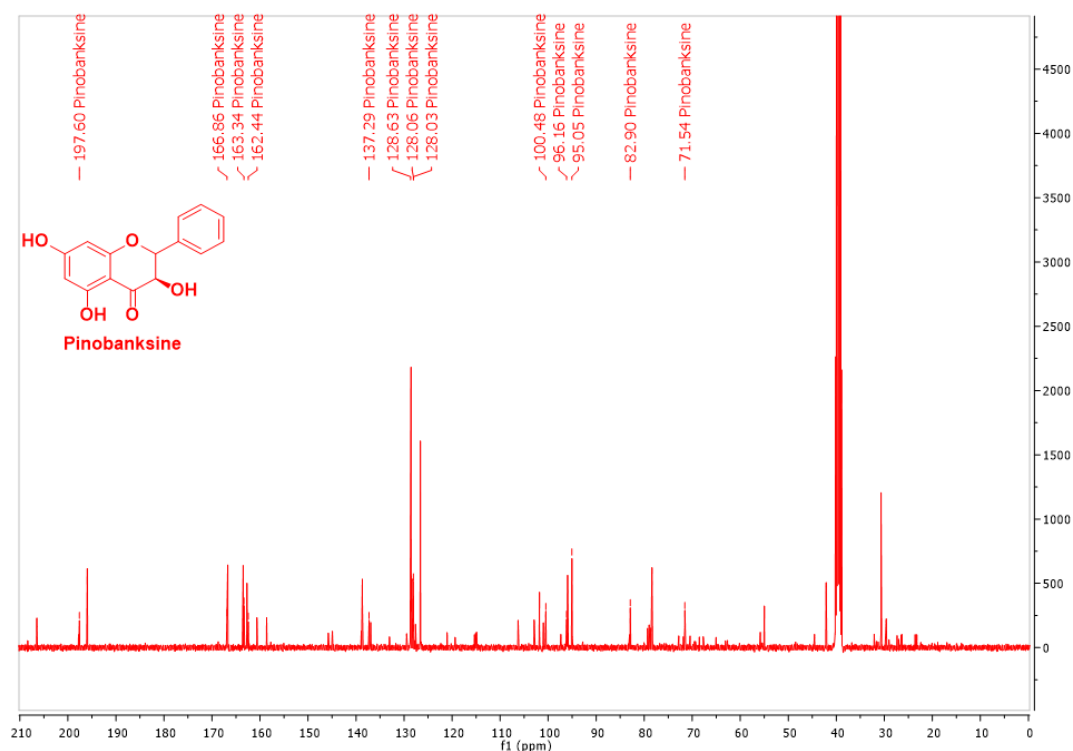


Figure 17 : Attribution des signaux caractéristiques de la pinobanksine sur le spectre RMN ^{13}C des extractibles de duramen (fraction acétone, DMSO- D_6 , 0 à 210 ppm)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

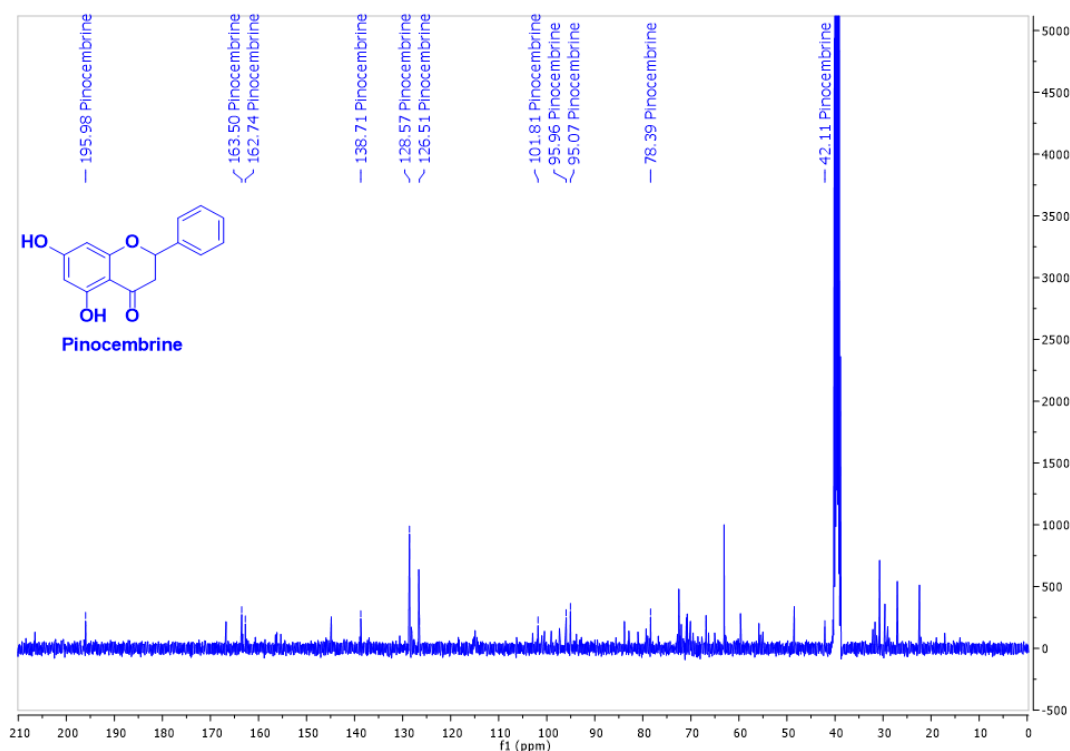


Figure 18 : Attribution des signaux caractéristiques de la pinocembrine sur le spectre RMN ^{13}C des extractibles d'aubier (fraction acétone, DMSO- D_6 , 0 à 210 ppm)

Face à ces résultats, plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- La pinocembrine et la pinobanksine n'apparaissant pas sur les chromatogrammes (tout comme la catéchine), alors que leurs pics caractéristiques sont retrouvés dans les spectres RMN. Cela remettrait en question l'efficacité de la méthylation de ces composés par l'hydroxyde de triméthylsulfonium. L'utilisation d'un agent de silylation tel que le Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA), plus réactif, serait alors requise.
- La pinosylvine est retrouvée dans les extractibles d'aubier d'après les résultats d'analyses GC-MS mais n'apparaît pas sur le spectre RMN ^{13}C . La question de sa présence dans ces extraits se pose alors et là-encore l'efficacité de la méthylation peut être remise en question.

Les fractions dichlorométhane ont également été analysées par RMN et les signaux des acides résiniques ainsi que ceux des acides gras identifiés par les analyses GC-MS ont pu être retrouvés dans les spectres (**figure 19**).

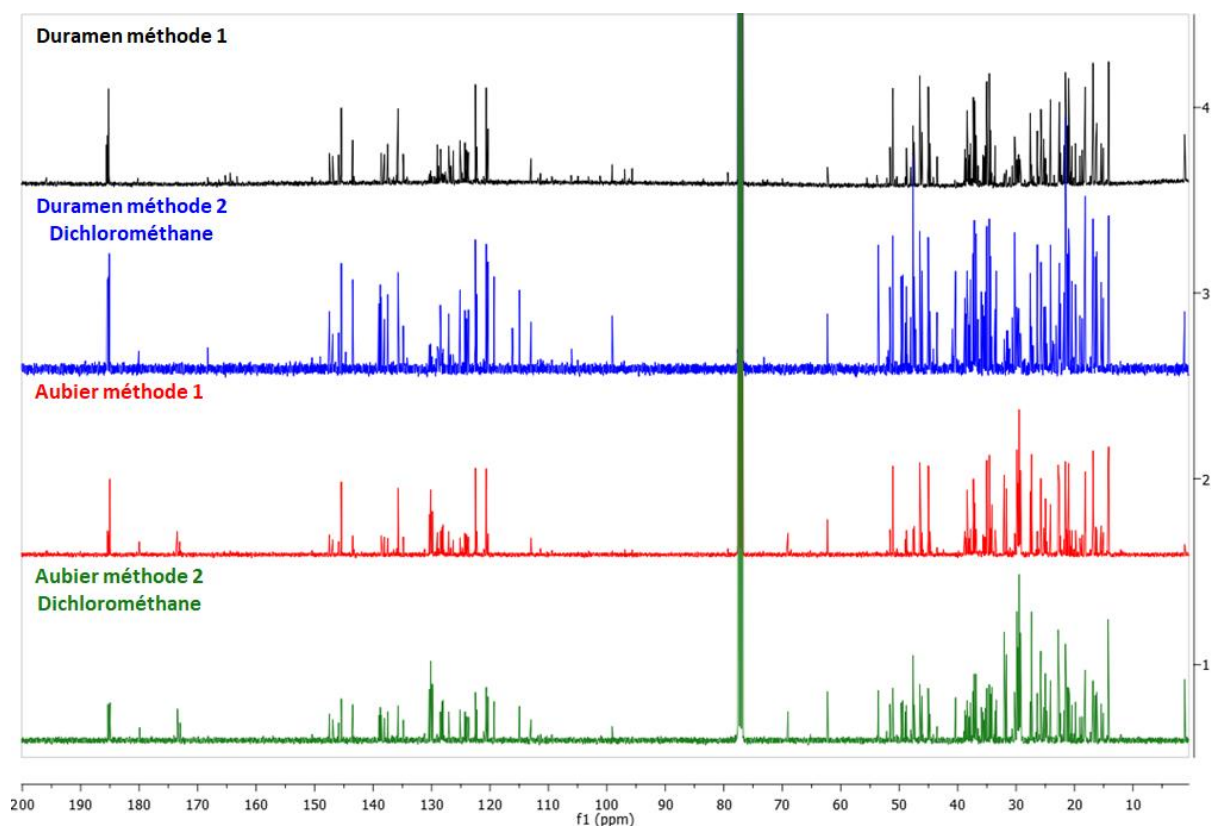


Figure 19 : Spectres RMN ^{13}C des extractibles du duramen et de l'aubier (méthode 2 dichlorométhane ; CDCl_3 , 0 à 210 ppm)

II.4.3. Méthode d'extraction à quatre solvants

Dans cette partie, une nouvelle méthode d'extraction s'appuyant sur l'utilisation de quatre solvants successifs va être décrite. Elle a été mise en place pour améliorer encore les résultats obtenus grâce au procédé précédent. Le protocole mis en place est détaillé dans la **figure 20**, quatre solvants de polarité croissante ont été utilisés. Les rendements en extractibles pour chaque fraction sont présentés dans les **tableaux 7 et 8**.

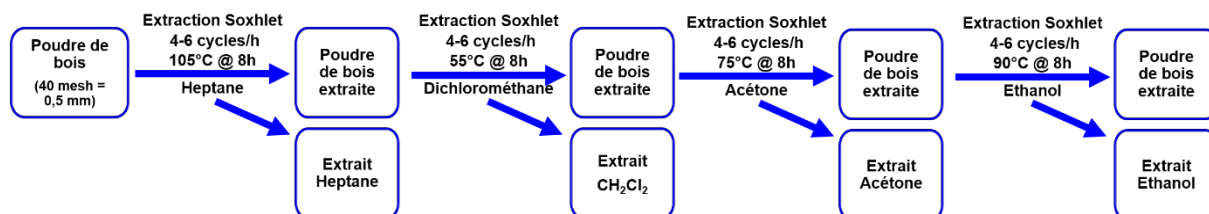


Figure 20 : Protocole de la méthode d'extraction à quatre solvants

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Tableau 7 : Rendements en extractibles de duramen par la méthode à quatre solvants et comparaison avec les méthodes précédentes (valeurs moyenne et écarts type sur triplicat d'expériences)

Echantillon	Duramen			
Solvant	Heptane	CH ₂ Cl ₂	Acétone	Ethanol
Rendements méthode 4 solvants	9,8 ± 1,3 %	1,6 ± 0,7 %	1,7 ± 0,6 %	0,5 ± 0,3 %
	Total = 13,6 ± 2,4 %			
Rendement méthode 2	15,1 %			
Rendement méthode 1	15,5 %			

Tableau 8 : Rendements en extractibles d'aubier par la méthode à quatre solvants et comparaison avec les méthodes précédentes (valeurs moyenne et écarts type sur triplicat d'expériences)

Echantillon	Aubier			
Solvant	Heptane	CH ₂ Cl ₂	Acétone	Ethanol
Rendements méthode 4 solvants	2,8 ± 0,5 %	1,6 ± 1,1 %	1,3 ± 0,6 %	0,3 ± 0,1 %
	Total = 5,9 ± 2 %			
Rendement méthode 2	7,5 %			
Rendement méthode 1	7,8 %			

La succession d'étapes d'extractions peut entraîner une perte de poudre de bois ou une perte d'extractibles pendant les étapes de purification ce qui peut expliquer les rendements d'extraction légèrement plus faibles pour cette méthode. Dans le chapitre précédent, il a été décrit que les extractibles de la fraction apolaire arboraient une couleur plus pâle que ceux de la fraction polaire. Cette caractéristique apparaît également pour cette méthode d'extraction, comme le montre la **figure 21**.

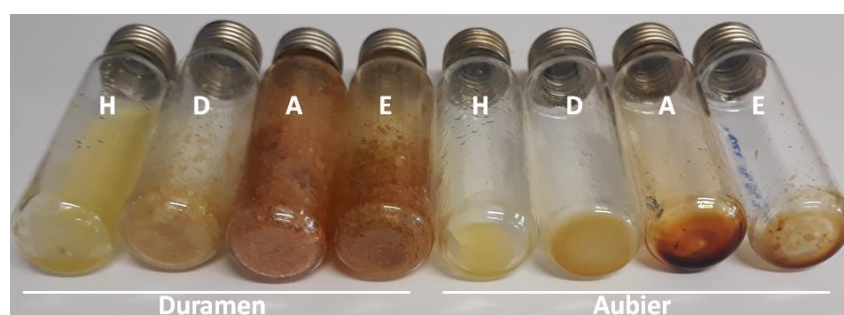


Figure 21 : Extractibles de duramen et d'aubier obtenus par la méthode à 4 solvants (H : Heptane ; D : Dichlorométhane ; A : Acétone ; E : Ethanol)

Les extractibles présentent une signature UV différente selon leur provenance et le solvant d'extraction utilisé (**figure 22**) :

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

- Dans la fraction heptane, une bande d'absorption caractéristique de l'acide abiétique peut être retrouvée avec un maximum à 240 nm [16].
- Dans la fraction dichlorométhane et acétone des extractibles de duramen, une large bande apparaît de 260 à 350 nm avec 2 maximum à 290 et 325 nm. Une différence est à noter pour les extractibles d'aubier avec une absorption à 280 nm (fraction acétone).
- Les extractibles de la fraction éthanol présente la même allure quelle que soit leur zone d'origine (duramen ou aubier) : une bande d'absorption de 270 à 290 nm avec un maximum à 280 nm.

Ces analyses, en plus de montrer la différence de composition chimique de chaque fraction, révèlent également que la proportion en molécules absorbant les longueurs d'onde dans le domaine UV est plus importante dans le duramen que dans l'aubier (concentration des échantillons de duramen 2 fois plus faible que celle des échantillons d'aubier mais absorbance plus élevée).

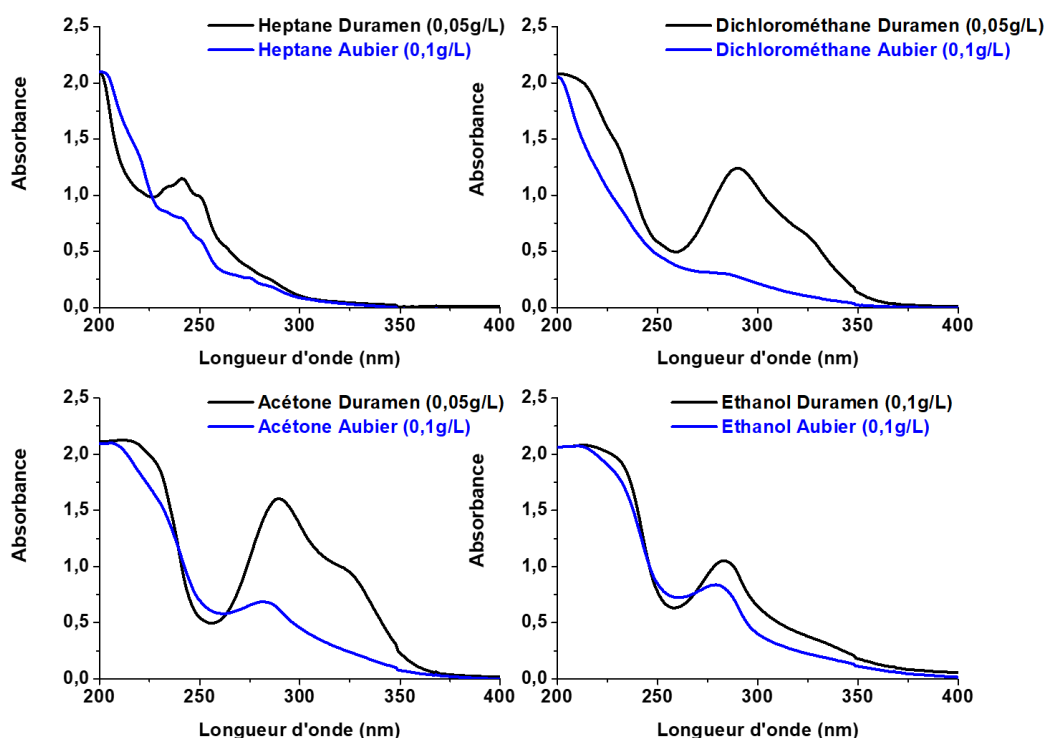


Figure 22 : Spectres UV-V des fractions d'extractibles de duramen (noir) et d'aubier (bleu)

L'identification des molécules de chaque fraction a été réalisée par GC-MS. Il a été mentionné dans la partie précédente que la méthode de méthylation par l'intermédiaire de l'hydroxyde de triméthylsulfonium n'était pas la plus adaptée pour l'analyse de ces fractions.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Cette fois, c'est un agent de silylation, plus réactif, qui a été utilisé, le BSTFA associé à 1 % de TMCS (triméthylchlorosilane).

Les molécules identifiées dans chaque fraction sont représentées dans les **figures 23 et 24**. En parallèle, la quantification de ces composés par les analyses de GC-FID et étalonnage interne a été menée et les résultats sont présentés dans le **tableau 9 (p.137)**.

L'analyse des chromatogrammes révèle que certaines molécules sont retrouvées dans plusieurs fractions, c'est le cas par exemple avec l'acide déhydroabiétique et l'acide pimérique qui sont présents à la fois dans les fractions heptane et dichlorométhane des extractibles de duramen. Un tel comportement est aussi observable pour l'aubier, cette fois-ci avec les acides gras qui sont partagés entre les deux fractions apolaires.

L'acide azélaïque qui apparaît dans l'extrait dichlorométhane d'aubier est un diacide gras en C₉, formé par rupture au niveau de la double liaison d'une molécule d'acide oléique

Les molécules phénoliques (pinosylvine et son dérivé méthylé pinosylvine monométhyl éther, pinocembrine et pinobanksin) commencent à apparaître dans les échantillons obtenus par le dichlorométhane et sont particulièrement concentrées dans l'extrait acétonique de duramen, cette répartition expliquant les similarités des profils spectroscopiques des deux fractions. Elles ne sont pas retrouvées dans les extractibles d'aubier, ou alors en quantité très minime, comme vu dans le **tableau 9 (p.137)**. Ces résultats confirment que la silylation est une méthode plus adaptée que la méthylation pour l'identification de molécules phénoliques de types flavonoïdes

Finalement, les dérivés saccharidiques (pyranoses, furanoses, cyclitolols...) sont les derniers composés à être identifiés dans les extraits acétone puis éthanol. Ils sont également retrouvés dans les extractibles d'aubier. Les différents sucres identifiés sont généralement retrouvés dans les chaînes des hémicelluloses constituant le pin maritime.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

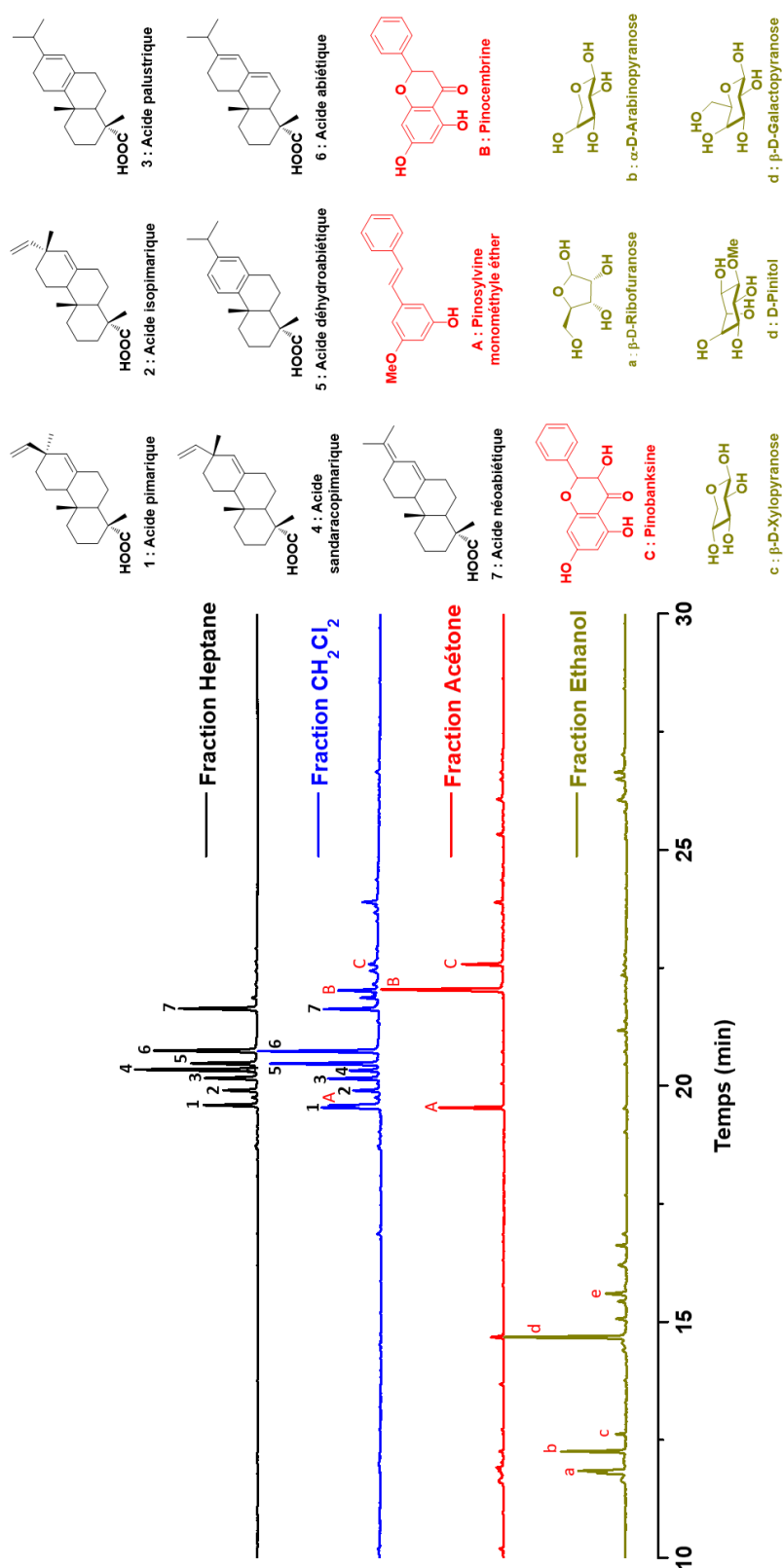


Figure 23 : Chromatogrammes des extractibles de duramen et molécules identifiées (concentration : 0,5 g/L ; silylation au BSTFA + 1 % TMCS)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

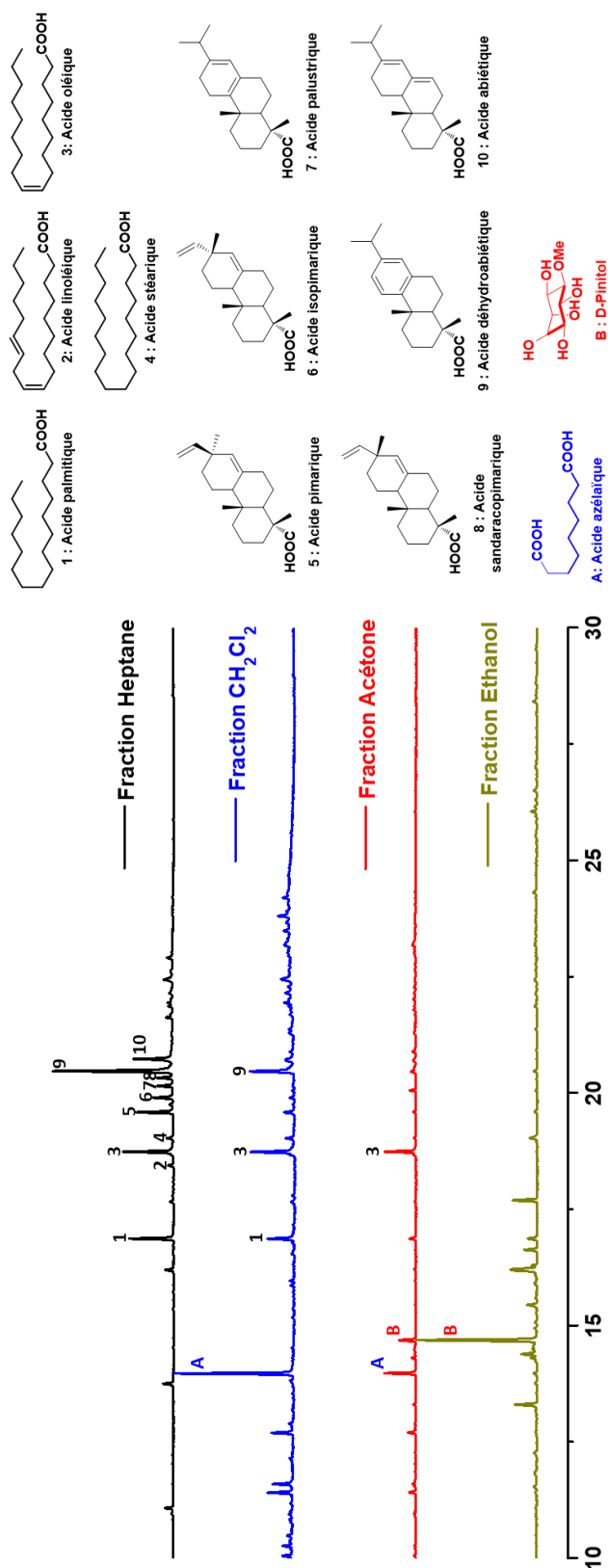


Figure 24 : Chromatogrammes des extractibles d'aubier et molécules identifiées (concentration : 0,5 g/L ; silylation au BSTFA + 1 % TMCS)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Tableau 9 : Quantification par GC-FID des molécules retrouvées dans les extractibles de duramen et d'aubier (Dérivatisation : BSTFA + 1 % TMCS ; étalon interne : acide hénéicosanoïque ; concentration en extractibles dans l'échantillon : 0,5 g/L)

Acides résiniques m (mg/g bois)	Heptane		Dichlorométhane		Acétone	
	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier
Acide abiétique	1,88	0,08	0,26	0,03	0,010	0,010
Acide déhydroabiétique	1,15	0,21	0,23	0,11	0,008	0,012
Acide pimarique	0,81	0,06	0,10	0,03	np	0,007
Acide sandaracopimarique	1,83	0,02	0,06	np	np	np
Acide isopimarique	0,56	0,04	0,07	np	np	np
Acide palustrique	0,82	0,03	0,10	np	np	np
Acide néoabiétique	1,38	0,01	0,13	np	np	np

Acides gras m (mg/g bois)	Heptane		Dichlorométhane		Acétone	
	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier
Acide palmitique	np	0.21	0.06	0.05	np	0.06
Acide oléique	0.08	0.27	0.03	0.08	np	0.19
Acide stéarique	np	0.05	0.03	0.02	np	np

Phénols m (mg/g bois)	Heptane		Dichlorométhane		Acétone	
	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier
Pinosylvine	np	np	0,086	np	0,084	np
Monométhyle éther						
Pinosylvine	np	np	np	np	0,009	0,006
Pinocembrine	np	np	np	np	0,13	np
Pinobanksine	np	np	0,018	np	0,01	np

Les analyses chromatographiques ont permis de confirmer la différence de composition chimique entre l'aubier et le duramen, et notamment l'existence de molécules phénoliques majoritairement présentes dans ce dernier. La pinocembrine et la pinobanksine (respectivement une flavanone et un flavanonol) et la pinosylvine et son dérivé méthylé (stilbénoides) sont des dérivés incolores à l'état isolé. Ces deux flavonoïdes sont générés relativement tôt dans leur voie de biosynthèse (à partir de la phénylalanine) et sont donc considérés comme des précurseurs de structures plus complexes, de par leur capacité à subir aisément des réactions d'oxydation [17].

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Elles peuvent notamment conduire à la formation d'anthocyanes, molécules reconnues pour leur propriété à conférer une coloration aux fruits qui les produisent. La formation de ces anthocyanes suit le schéma de biosynthèse suivant (**schéma 1**) :

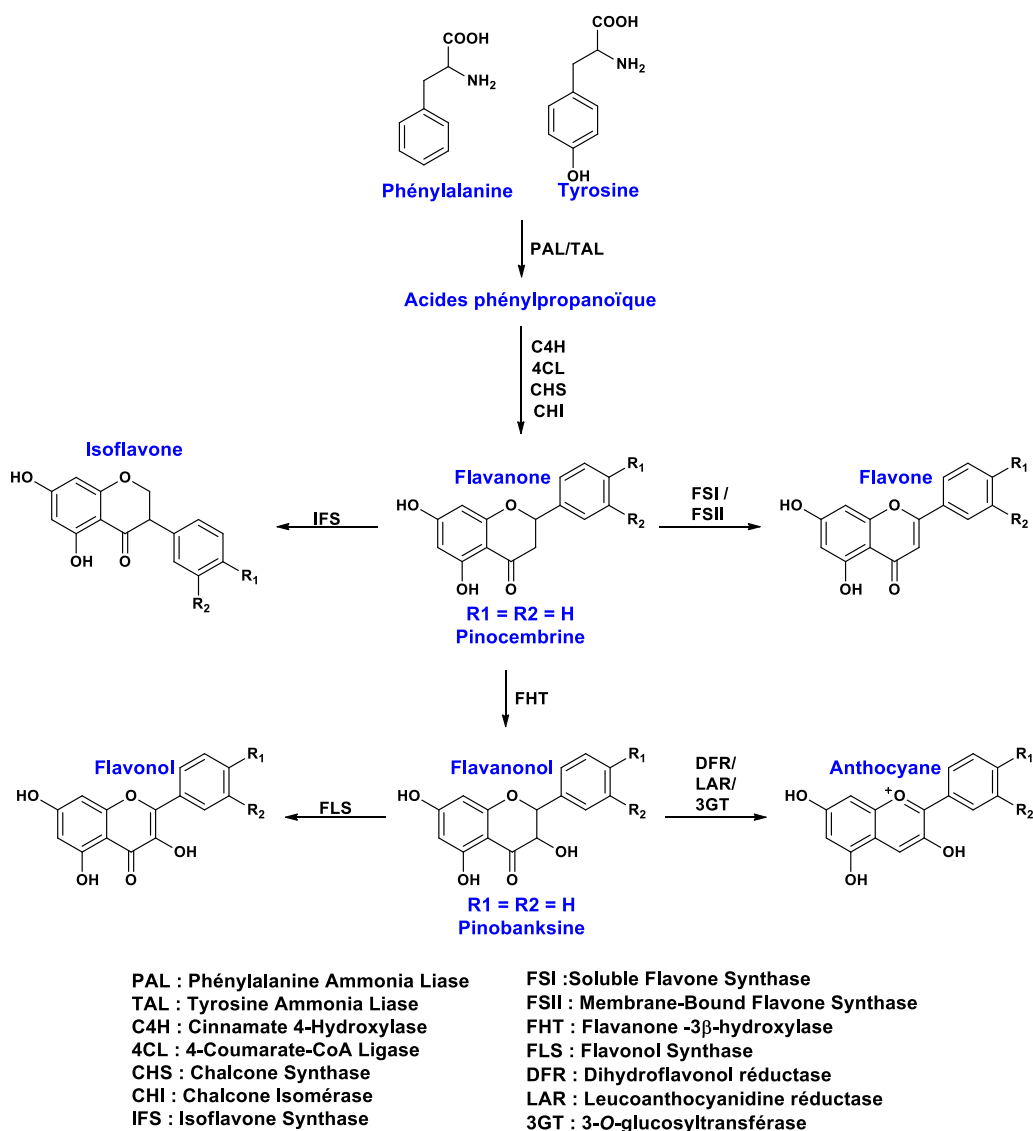


Schéma 1 : Voie de biosynthèse des flavonoïdes [18 p.1656]

Bien que la présence des anthocyanes dans le pin maritime n'ait pu être confirmée lors de notre étude, leur synthèse au cours de la duraminisation reste néanmoins possible puisque deux précurseurs flavonoïdiques ont pu être détectés. Une preuve indirecte serait de démontrer la présence des enzymes mises en jeu dans la formation de ces pigments. Les anthocyanes sont généralement retrouvés sous forme de glucosides et pourraient donc être liés de façon covalente à la cellulose ou aux hémicelluloses, les rendant dans ce cas difficilement extractibles.

Ces composés sont néanmoins relativement instables, sensibles aux variations de température et de pH (ils sont stables à pH acide, en dessous de 4,5). Les changements de ces paramètres

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

entraînent une dégradation des anthocyanes en composés incolores (leucochromophores) ou au contraire une formation de composés colorés et insolubles. Dans les deux cas, l'extraction ne permettrait pas d'accéder à la structure native de ces molécules. Le **schéma 2** montre les modifications des anthocyanes (ici : cyanidine-3-glucoside) en fonction des variations des paramètres physiques. La formation des bases quinoniques est favorisée par une variation de pH tandis que l'élévation de la température va déplacer l'équilibre vers la formation de chalcones.

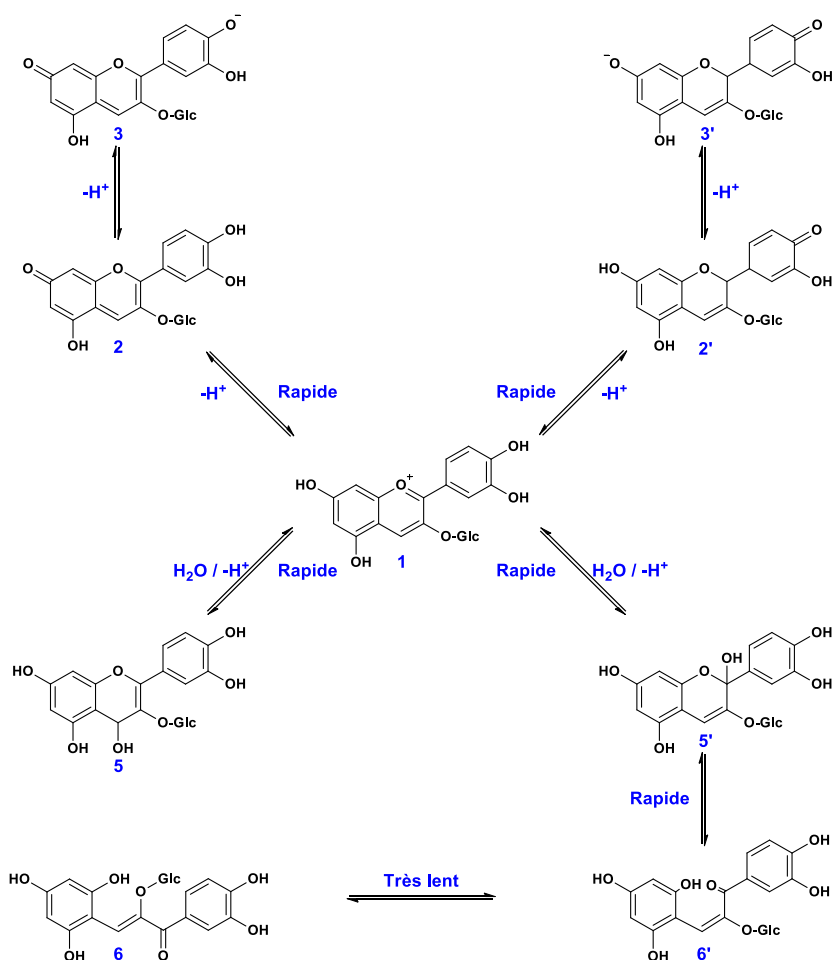


Schéma 2 : Evolution du cation flavilium en différentes structures : bases quinoniques (2, 2', 3, 3'), carbinols (5, 5'), chalcones (6, 6') [19], [20]

II.5. Influence d'un séchage sur la composition chimique en extractibles

L'effet de traitements thermiques sur la constitution chimique et la couleur du bois a fait l'objet d'une étude dans le chapitre bibliographique. C'est le thème qui va être abordé dans cette dernière partie : les échantillons ont été soumis à un séchage à 105 °C pendant 1 semaine afin d'évaporer à la fois l'eau libre et l'eau liée. L'influence de l'atmosphère de séchage, qu'elle soit oxydante (sous

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

air) ou inerte (sous azote, après 3 cycles vide / pression) a aussi été étudié. Le **tableau 10** présente les rendements d'extraction (extraction Soxhlet à l'acétone tel que décrit dans le **II.4.1 p.119**) pour chacun des séchages.

Les pourcentages en extractibles obtenus sont légèrement plus faibles pour les bois ayant subi un séchage que pour le bois non traité (pour rappel, les rendements pour cette méthode d'extraction étaient de 15,5 % et 7,8 % respectivement pour le duramen et l'aubier).

Tableau 10 : Rendements en extractibles des bois ayant subi un séchage sous atmosphère oxydante ou inerte

Zone extraite	Atmosphère oxydante		Atmosphère inerte	
	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier
Taux d'humidité (%)	7,8	7	8	7,7
Rendement (%)	13,4	3,5	12,2	4,4

Le bois ayant subi un traitement thermique ou un séchage présente un aspect plus sombre, les extractibles subissent également un changement de couleur en arborant également une teinte plus foncée que leurs homologues provenant de bois non traité (**figure 25 A et B**).



Figure 25 A : Evolution de la couleur d'un duramen ayant subi un séchage sous atmosphère oxydante (gauche : duramen non traité ; droite : duramen traité)

Figure 25B : Extractibles de duramen non traité (gauche) et séché sous atmosphère oxydante (droite)

L'évolution de la couleur des poudres de bois en fonction du traitement thermique a été estimée par des analyses colorimétriques (**figures 26 et 27**).

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

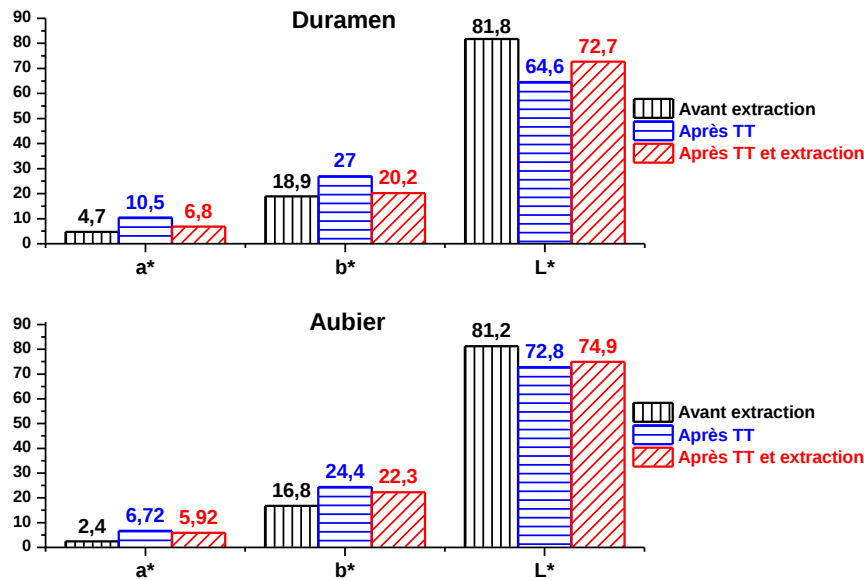


Figure 26 : Analyses colorimétriques des échantillons de bois (noir : non traité, rouge : après séchage en atmosphère oxydante = TT ; bleu : après séchage en atmosphère oxydante et extraction)

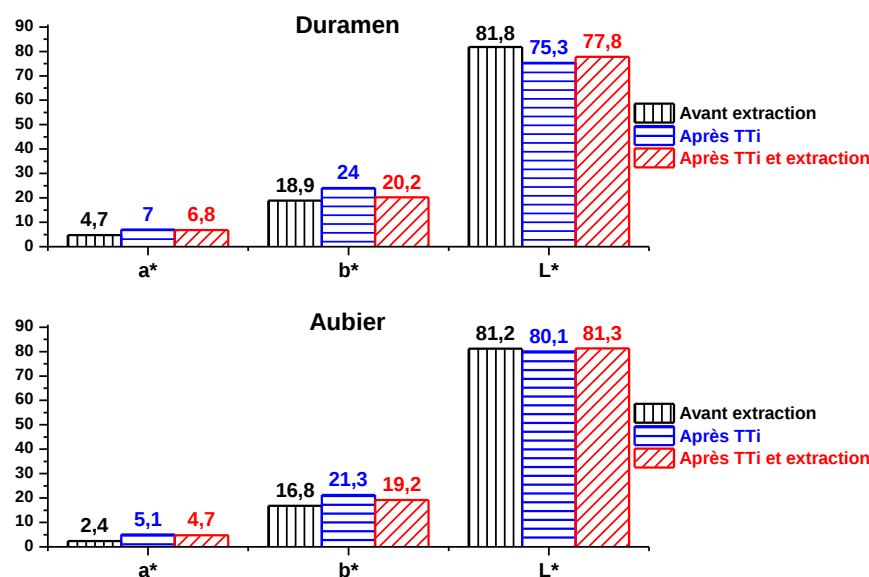


Figure 27 : Analyses colorimétriques des échantillons de bois (noir : non traité, rouge : après séchage en atmosphère inerte = TTi ; bleu : après séchage en atmosphère inerte et extraction)

Quelle que soit l'atmosphère de traitement, une augmentation des valeurs des paramètres a^* et b^* est observée ainsi qu'une diminution du paramètre L^* . L'effet est toutefois plus important dans un environnement oxydant. L'extraction du bois séché a pour effet de ramener les valeurs de L^* , a^* et b^* vers leur état initial avant sans pour autant l'atteindre (**tableau 11**). La différence de couleur entre le duramen et l'aubier augmente après le séchage et revient à son état initial après l'étape d'extraction (**tableau 12**).

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Ce résultat montre que les extractibles ont une grande importance dans le changement de couleur du bois lors d'un séchage ou d'un traitement thermique.

De plus, il souligne également la grande contribution de la lignine à l'inhomogénéité entre les deux zones, puisque le $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ est le même, que les extractibles soient présents ou non.

Tableau 11 : Evolution de la couleur du duramen et de l'aubier au cours du séchage

$\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$	Duramen	Aubier
Séchage/Non traité	19,9	12,1
Séchage-extraction/Non traité	9,4	9,1
Séchage (inerte)/Non traité	8,6	5,3
Séchage (inerte)-extraction/Non traité	4,8	3,3

Tableau 12 : Evolution de la différence de couleur entre le duramen et l'aubier pendant le séchage

$\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$	
Non traité	3,2
Séchage	9,4
Séchage-extraction	3,1
Séchage (inerte)	5,8
Séchage (inerte)-extraction	3,3

Les extractibles des bois traités ont été analysés par spectroscopie infrarouge (**figures 28 et 29**). Une augmentation de 3 bandes est observée : la bande de vibration O-H entre 3400 et 3600 cm^{-1} (**ligne noire**), la bande des carbonyles entre 1720 et 1730 cm^{-1} (**ligne bleue**) et la bande d'élongation C-O entre 1230 et 1250 cm^{-1} (**ligne rouge**). Cette évolution est révélatrice des réactions d'oxydation se produisant durant le séchage.

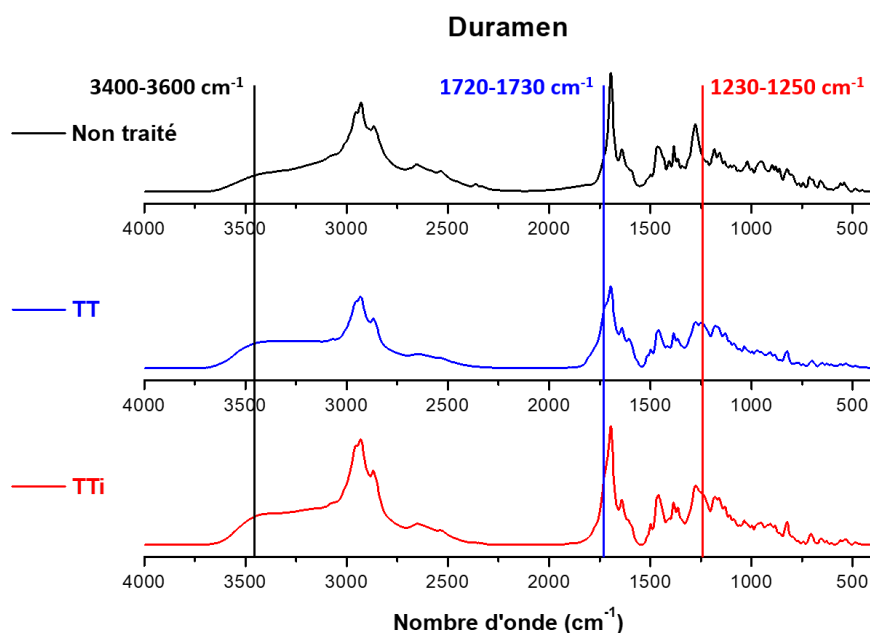


Figure 28 : Analyses ATR des extractibles de duramen selon le traitement thermique appliqué

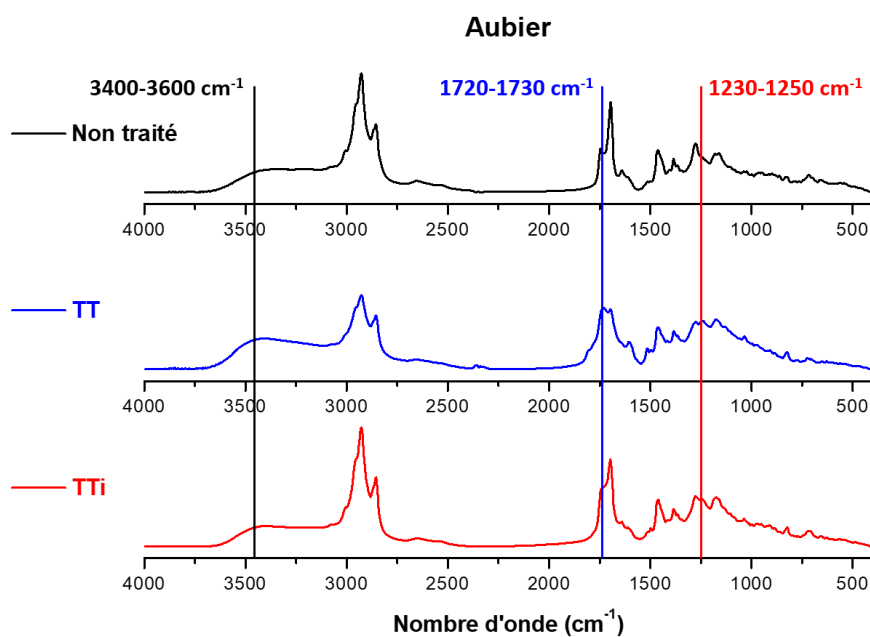


Figure 29 : Analyses ATR des extractibles d'aubier selon le traitement thermique appliqué

Les analyses RMN ^{13}C (**figures 30 et 31**) montrent une diminution voire une disparition (en particulier pour les extractibles de bois traité en atmosphère oxydante) des signaux de certains acides résiniques.

Les acides déhydroabiétique, pimarique et oléique sont retrouvés dans les spectres des extractibles de bois séché sous air, et pour le traitement sous azote, l'acide abiétique est présent en plus des 3 autres.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

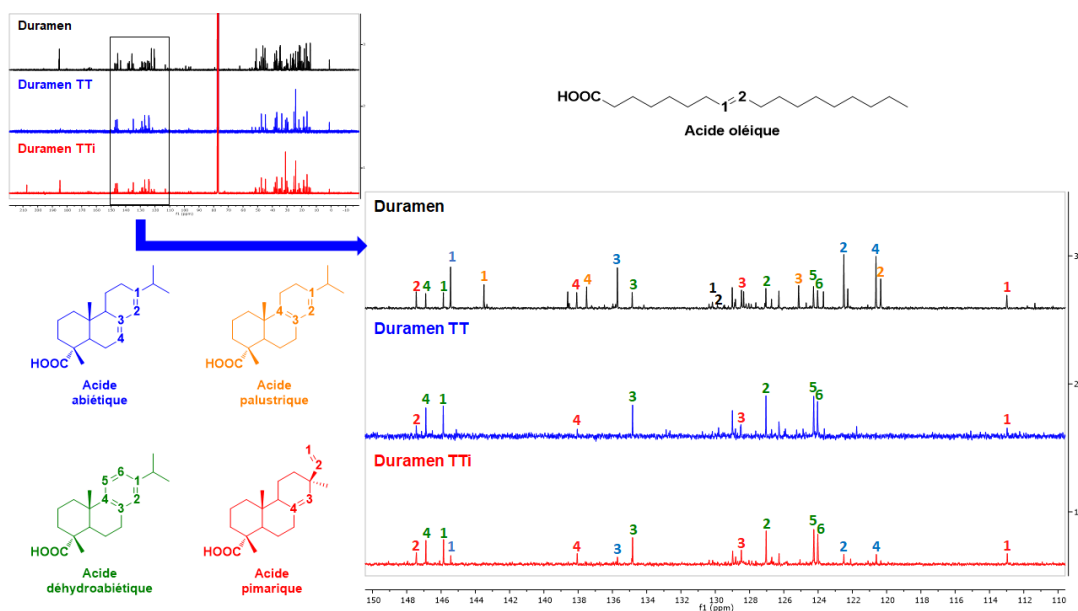


Figure 30 : Spectres RMN des extractibles de duramen en fonction du séchage (noir : non séché ; bleu (TT) : séchage sous air ; rouge (TTi) : séchage sous azote)

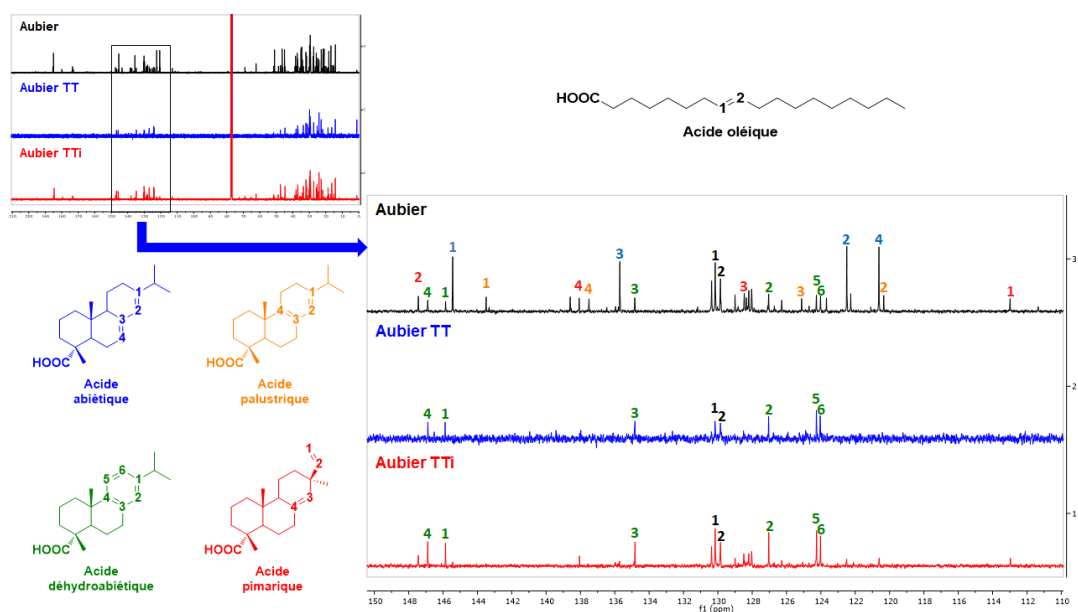


Figure 31 : Spectres RMN des extractibles d'aubier selon le séchage (noir : non séché ; bleu (TT) : séchage sous air ; rouge (TTi) : séchage sous azote)

Pour pousser plus loin l'identification et notamment connaître l'évolution des molécules phénoliques, la méthode d'extraction à quatre solvants du bois séché a été mise en place.

Le séchage sous air est celui provoquant le plus de changement sur les extractibles, d'après les analyses RMN et infrarouge vues précédemment, la suite de cette partie traitera donc uniquement des analyses réalisées sur ce bois traité.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Le **tableau 13** présente les résultats de l'extraction par la méthode à 4 solvants. Le pourcentage en extractibles de la fraction heptane diminue aussi bien pour le duramen que pour l'aubier au profit d'une augmentation des fractions plus polaires. Les réactions d'oxydation ayant lieu pendant le processus sont à l'origine de cette tendance.

Tableau 13 : Rendements en extractibles de la méthode à 4 solvants (bois non traité et bois séché en atmosphère oxydante)

Echantillon	Heptane	CH ₂ Cl ₂	Acétone	Ethanol
Duramen (séchage)	5,9 %	3,4 %	2,1 %	1,2 %
	12,6 % (extraction 1 solvant : 13,4 %)			
Duramen	9,8 %	1,6 %	1,7 %	0,5 %
	13,6 %			
Aubier (séchage)	0,4 %	0,9 %	1,1 %	1,1 %
	3,5 % (extraction 1 solvant : 3,5 %)			
Aubier	2,8 %	1,6 %	1,3 %	0,3 %
	5,9 %			

Chaque fraction est plus sombre et arbore une teinte plus saturée que son homologue provenant de bois non traité (**figure 32**).

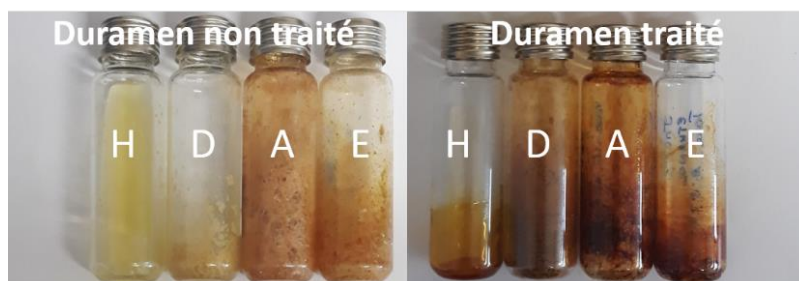


Figure 32 : Extractibles de duramen (méthode 4 solvants) provenant de duramen ayant subi ou non un séchage (H : Heptane, D : Dichlorométhane, A : Acétone, E : Ethanol)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

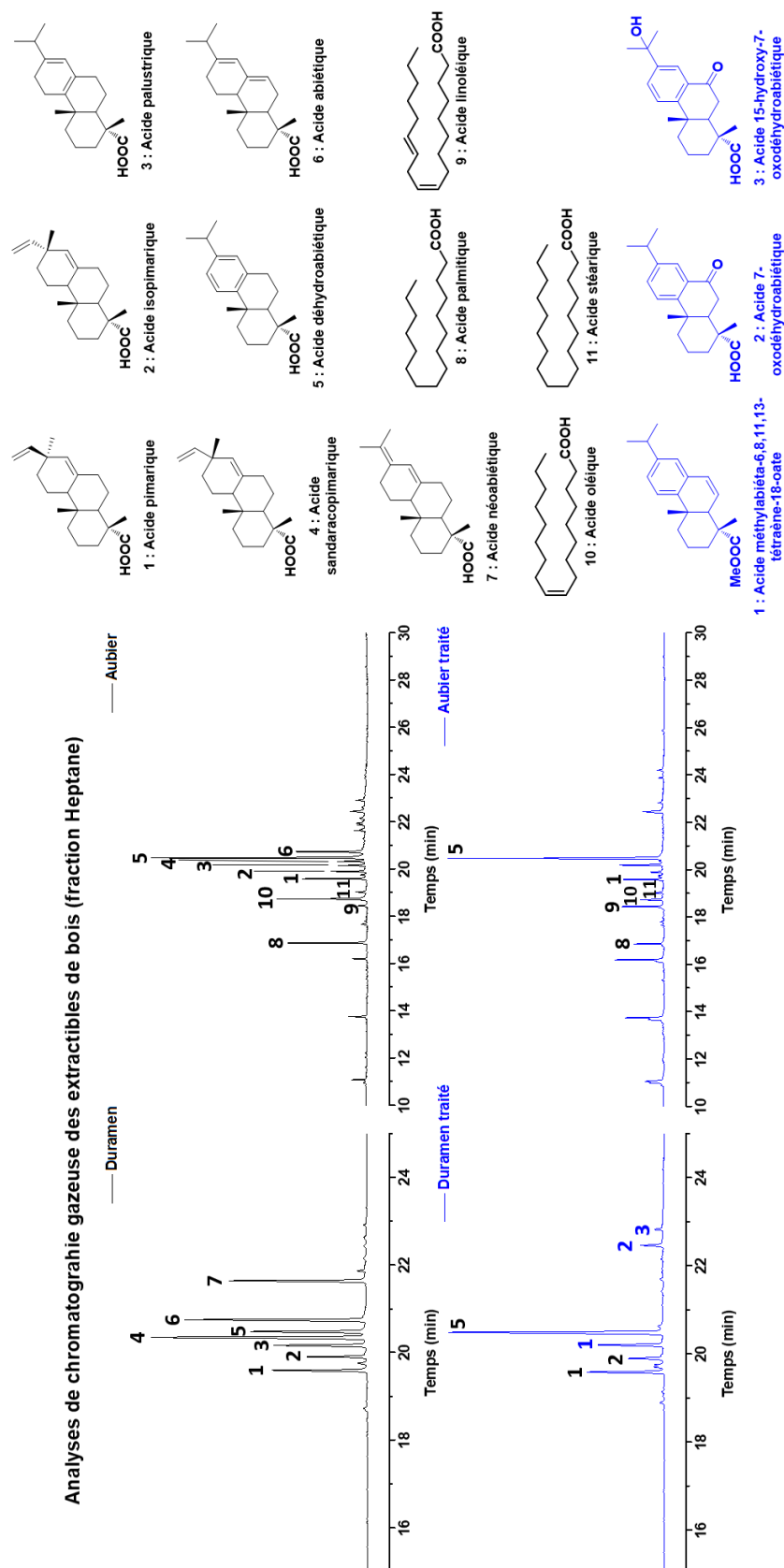


Figure 33 : Chromatogrammes des extractibles de duramen et d'aubier provenant de bois non traité ou traité (fraction heptane ; concentration : 0,5 g/L ; silylation au BSTFA+1%TMCS)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse ont permis de révéler des produits d'oxydation ou de déshydrogénation issus du séchage. Dans la fraction heptane des extractibles (**figure 33**), l'acide 7-oxodéhydroabiétique, l'acide 15-hydroxy-7-oxodéhydroabiétique, et l'acide méthyl abiéta-6,8,11,13-tetraene-18-oate ont été détectés. Ces composés ont également pu être identifiés dans l'étude de Cabaret *et al.* [21] sur l'étude de l'effet de traitements thermiques sur la composition moléculaire de la colophane. L'acide déhydroabiétique et les dérivés pimaranes retrouvés dans les spectres RMN sont également présents.

Dans la fraction dichlorométhane (**figure 34**) du duramen, des composés de dégradation issus du séchage commencent à être détectés : il s'agit de molécules de type vanilline (ici, l'acide isovanillique) pouvant provenir d'un clivage oxydatif de la lignine, favorisé par le chauffage. Par ailleurs, les flavonoïdes identifiés dans les extraits obtenus à partir de bois non traités ne sont pas présents. Pour l'aubier, aucune nouvelle apparition de pic n'est à noter.

La fraction acétone (**figure 35**) comporte de nouvelles structures provenant de la dégradation de la lignine : la vanilline est détectée aussi bien dans le duramen que dans l'aubier, tout comme l'acide isovanillique et le pinitol (déjà présents dans les extraits de bois non traité). La pinosylvine méthylée, la pinocembrine ainsi que la pinobanksine apparaissent également sur les chromatogrammes du duramen.

La fraction éthanol (**figure 36**) du duramen séché ne semble pas différer de celle du bois non séché en terme de composition chimique, majoritairement constituée de saccharides. Pour l'aubier, en plus des sucres présents avant le séchage, viennent s'ajouter la vanilline et l'acide isovanillique.

Les analyses UV-V sont en accord (**figure 37 et 38**) avec les résultats de chromatographie. En effet, sur le chromatogramme de la fraction heptane, la maximum d'absorption caractéristique de la structure abiétane disparaît (240 nm) au profit de la bande de l'acide déhydroabiétique ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$) [16]. Un profil d'absorption similaire est observé pour les extraits dichlorométhane, confirmant également l'absence des flavonoïdes dans cette fraction pour le duramen.

Ces derniers sont de nouveau présents dans la fraction acétone (duramen), comme l'atteste la large bande de 250 à 350 nm. Elle est cependant moins intense que celle des extraits de bois non traité.

Enfin les fractions éthanol du duramen et de l'aubier séchés présentent des spectres semblables à ceux des extractibles de bois non traité. Ce profil d'absorbance est caractéristique des saccharides retrouvés dans ces extraits.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

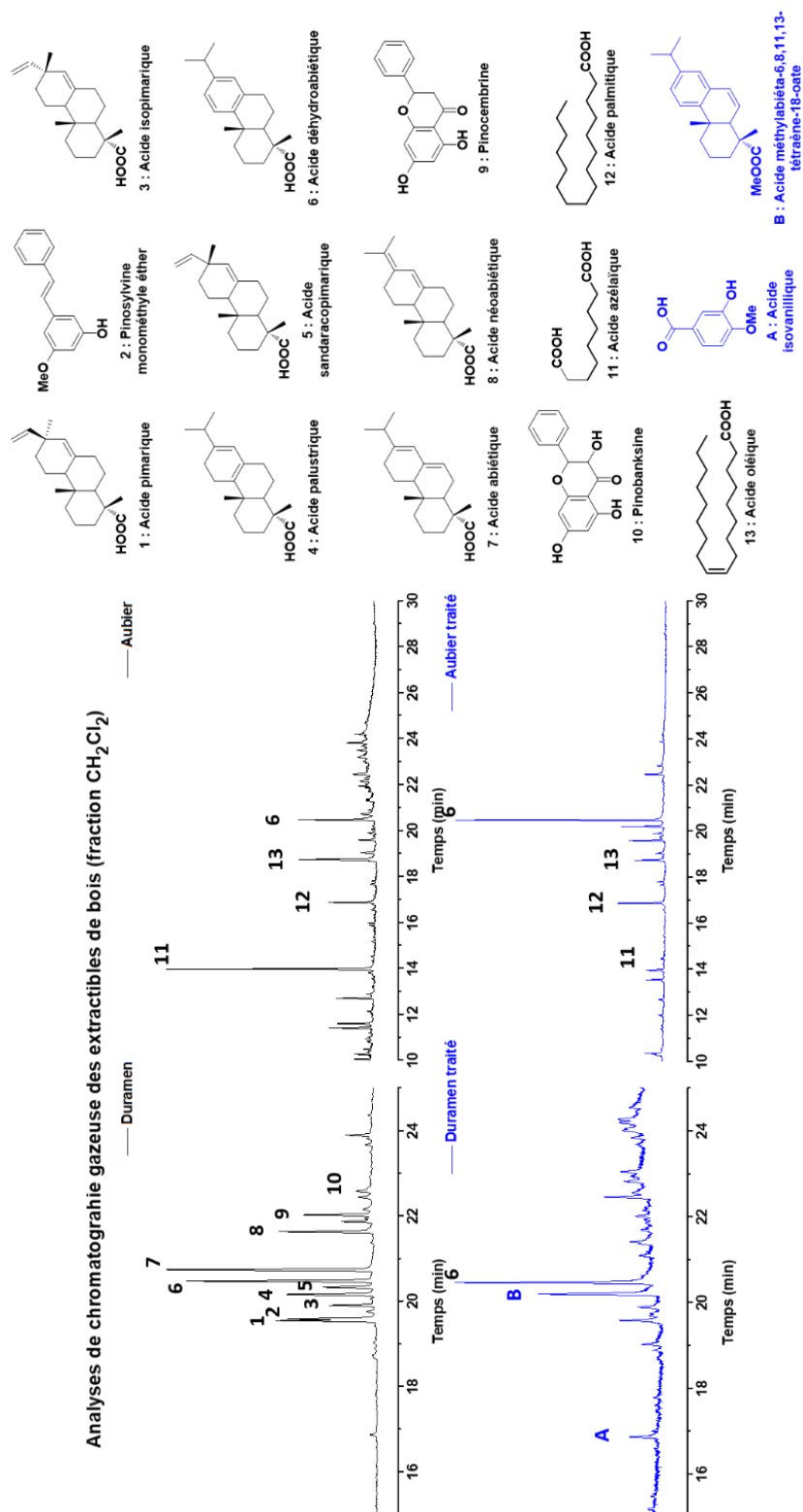


Figure 34 Chromatogrammes des extractibles de duramen et d'aubier provenant de bois non traité ou traité (fraction dichlorométhane ; concentration : 0,5 g/L ; silylation au BSTFA + 1 % TMCS)

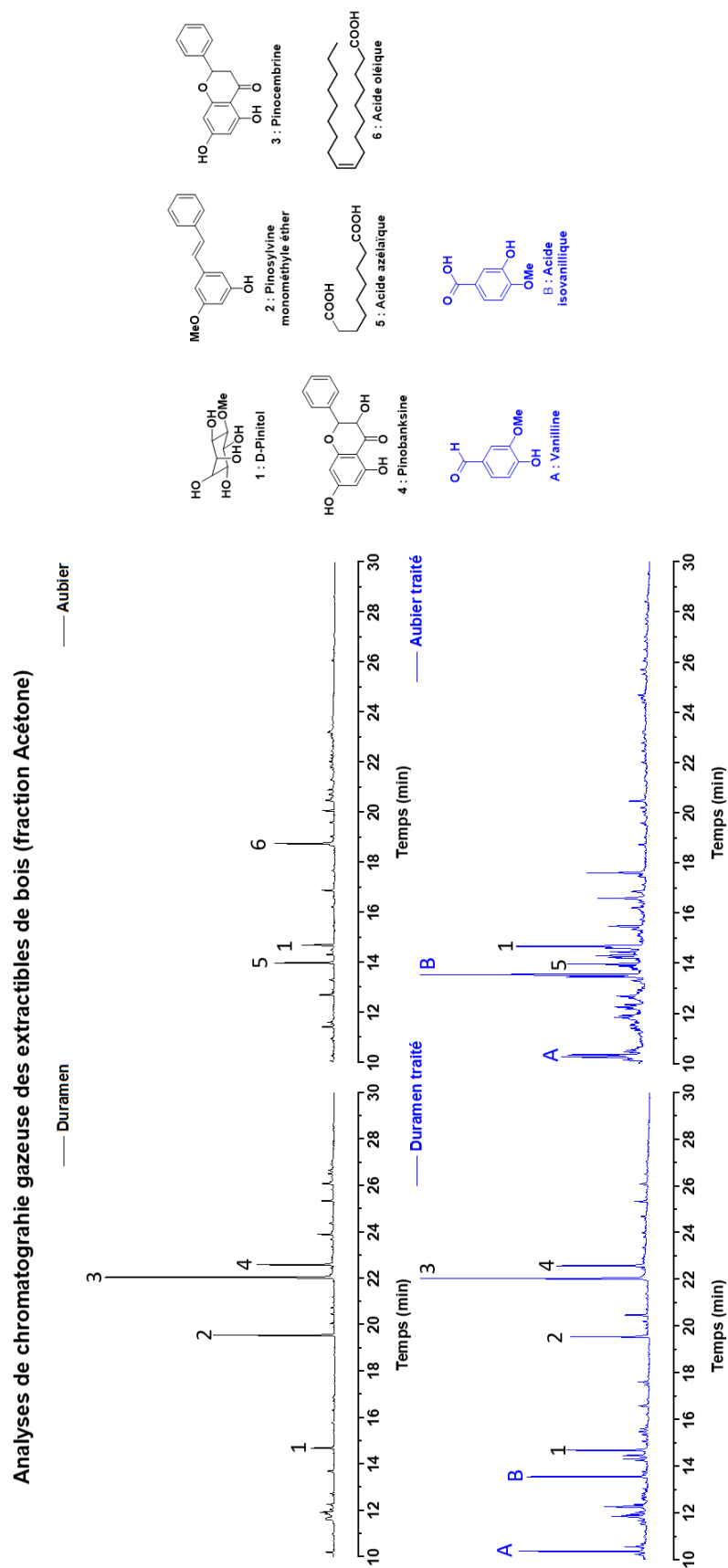


Figure 35 : Chromatogrammes des extractibles de duramen et d'aubier provenant de bois non traité ou traité (fraction acétone ; concentration : 0,5 g/L ; silylation au BSTFA + 1 % TMCS)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

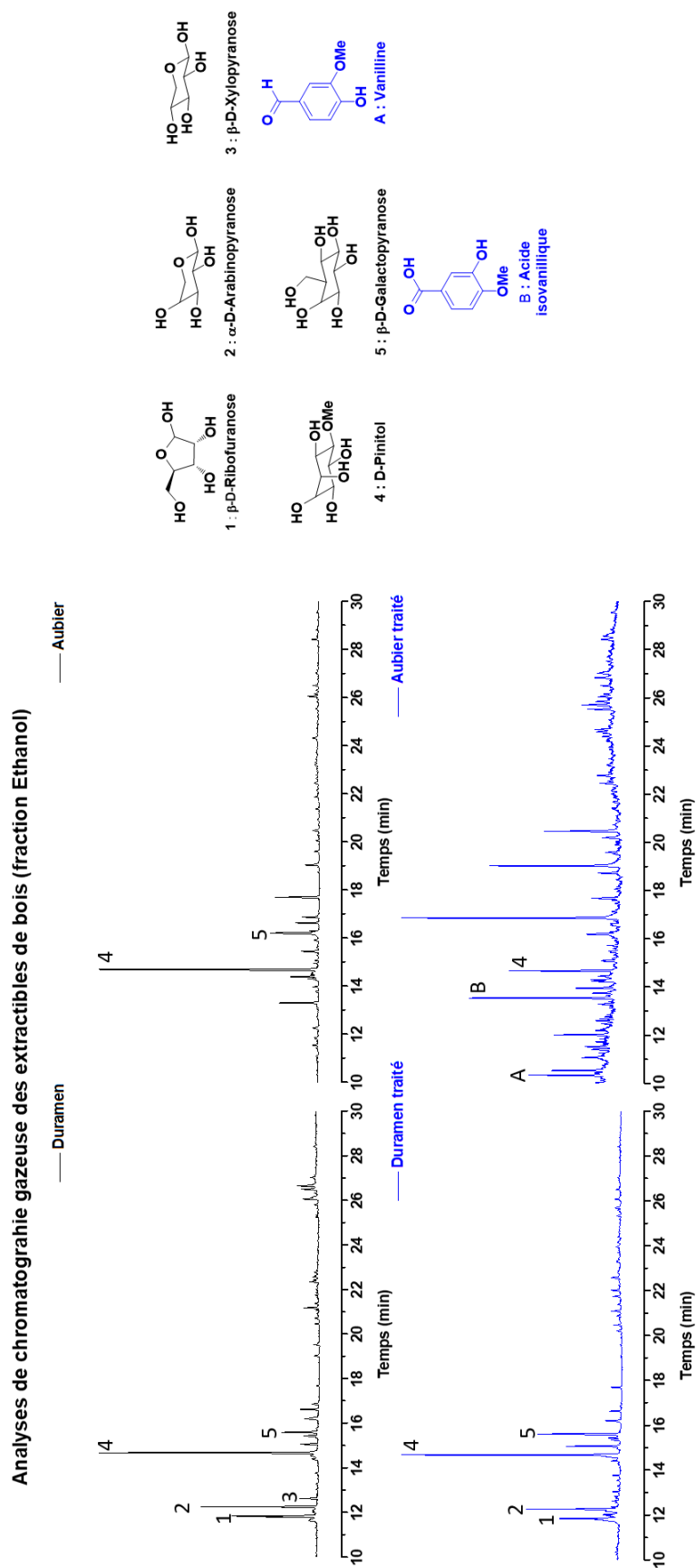


Figure 36 : Chromatogrammes des extractibles de duramen et d'aubier provenant de bois non traité ou traité (fraction éthanol ; concentration : 0,5 g/L ; silylation au BSTFA + 1 % TMCS)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

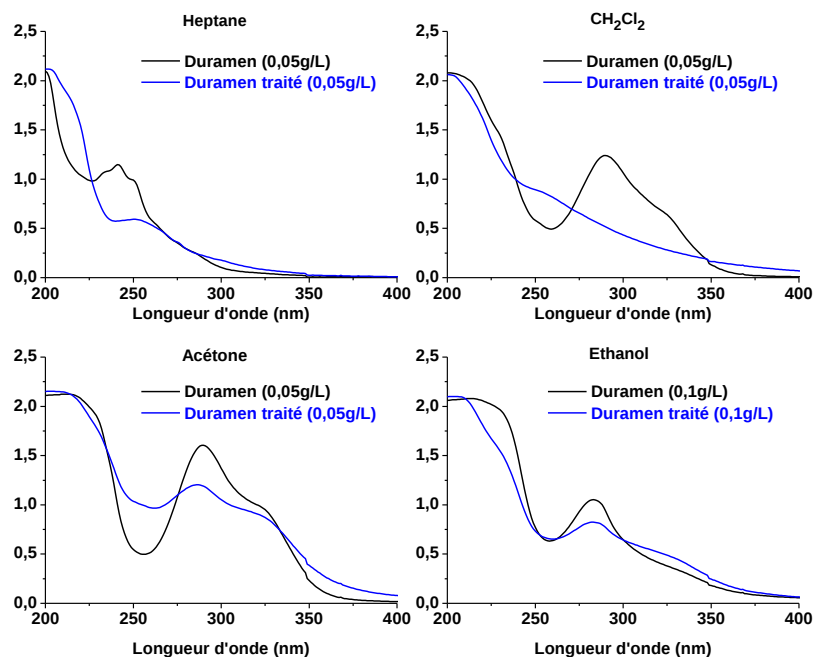


Figure 37 : Spectres UV des extractibles de duramen (extraction 4 solvants ; comparaison bois séché et bois non traité)

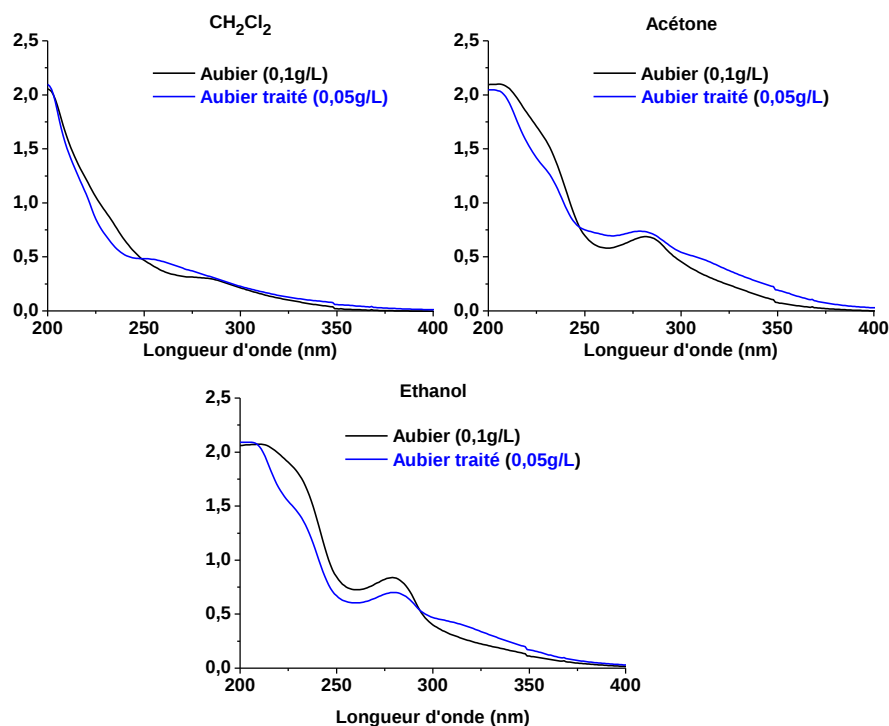


Figure 38 : Spectres UV des extractibles d'aubier (extraction 4 solvants ; comparaison bois séché et bois non traité)

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

Les nouveaux composés produits par le séchage ne semblent pas présenter de signature particulière en spectroscopie UV, c'est plutôt la disparition de molécules présentes avant le traitement qui provoque une modification de l'absorbance des fractions.

II.6. Bilan et perspectives

Dans ce chapitre, une analyse approfondie de la composition chimique des extractibles de bois de pin maritime a été menée. L'objectif de ce travail était de déterminer, par la mise en place de méthodes d'extraction et d'analyses spectroscopiques, la différence entre les composés constituant le duramen et l'aubier.

A partir des échantillons extraits à l'acétone, seuls les acides résiniques ainsi que les acides gras ont pu être identifiés. D'après les données recueillies dans la littérature [22], cette fraction de composés apolaires représente un pourcentage très important de l'ensemble des extractibles, aussi bien pour le bois de cœur que pour l'aubier.

Afin de démontrer la présence de composés phénoliques, il a donc fallu mettre en place un protocole permettant de retirer sélectivement cette phase apolaire. Une seconde méthode d'extraction a donc été développée, utilisant successivement du dichlorométhane puis de l'acétone. Deux fractions ont pu être extraites, présentant un aspect différent : une couleur jaune pâle pour la phase apolaire contre une teinte rouge/marron pour la fraction polaire. Les analyses de spectroscopie RMN ^{13}C ont permis de révéler leur variabilité chimique : les acides résiniques et les acides gras ont bien été retrouvés dans la fraction dichlorométhane et des composés de types flavonoïde (pinobanksine et pinocembrine) et stilbénoloïde (pinosylvine) ont été identifiés dans la fraction acétone. Les analyses GC-MS confirment les résultats pour la phase apolaire cependant les molécules phénoliques identifiées ne sont pas retrouvées dans les échantillons extraits à l'acétone. L'étape de dérivation (méthylation par l'hydroxyde de triméthylsulfonium) peut être mise en cause et considérée comme inadaptée pour modifier correctement les composés phénoliques dans le cadre de cette étude.

Pour améliorer les résultats des analyses chromatographiques et confirmer la présence des composés phénoliques, une dernière méthode d'extraction a été développée, s'appuyant cette fois sur l'utilisation de quatre solvants de polarité croissante (heptane, dichlorométhane, acétone et éthanol). Les composés extraits ont ensuite été modifiés par un agent de silylation, plus réactif que l'hydroxyde de triméthylsulfonium. De nouveau, les quatre fractions présentent des différences d'aspect avec une coloration plus prononcée des phases polaires. Cette fois, grâce à la nouvelle méthode de dérivation, les phénols identifiés dans les extractibles de la méthode

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

précédente ont bien été retrouvés dans les fractions dichlorométhane et acétone provenant du duramen, ce qui est en accord avec les résultats observés dans les spectres UV-V (profil d'absorbance caractéristique des phénols).

La fraction éthanol, quant à elle, est majoritairement constituée de composés saccharidiques. La quantification des extractibles a été réalisée et a montré une concentration plus importante des composés phénoliques dans les extractibles de duramen. Les flavonoïdes retrouvés en majorité dans les extractibles sont des précurseurs biosynthétiques de structures plus complexes telles que les tanins ou les anthocyanes connus pour être à l'origine de la couleur de fruits ou de fleurs. Ces structures, instables et difficilement extractibles sans subir de modifications, n'ont néanmoins pas pu être identifiées directement pour l'instant.

Enfin, le séchage du bois sous différentes atmosphères (oxydante ou inerte) a permis d'observer le comportement des extractibles face à la température. L'évolution la plus importante est observée pour les échantillons ayant été séchés sous air, et se traduit sur les spectres RMN ^{13}C par la diminution voire la disparition des signaux de certains acides résiniques, en particulier ceux possédant une structure de type abiétane. Seul l'acide déhydroabiétique fait exception à cette tendance puisqu'il est retrouvé dans les chromatogrammes sous sa forme native mais également sous forme oxydée (acide 7-oxodéhydroabiétique, acide 15-hydroxy-7-oxodéhydroabiétique). De plus, de nombreux produits de dégradation de la lignine apparaissent également sur les chromatogrammes, notamment ceux des phases polaires.

Bien que les différentes méthodes d'extraction aient permis de caractériser les extractibles de duramen et d'aubier de pin maritime, il reste toujours des composés dont la structure n'a pu être élucidée. Pour pousser plus loin cette identification, le recours à des techniques séparatives doit être envisagé. La chromatographie préparative notamment permettrait de purifier les différentes fractions extraites par la méthode à 4 solvants et ainsi de caractériser plus facilement chaque structure isolée.

L'extraction n'a que très peu d'influence sur l'homogénéisation de la couleur entre duramen et aubier, ce qui a pu être montré grâce aux analyses colorimétriques. De plus, l'évolution de la couleur des bois séchés et la détermination des paramètres $L^*a^*b^*$ d'échantillons ayant subi ou non une extraction révèle que, malgré l'influence des extractibles sur la couleur, la lignine possède aussi une contribution importante sur la différence de couleur entre duramen et aubier.

L'origine de la différence de couleur entre le duramen et l'aubier ayant été élucidée dans cette partie, il s'agit à présent de trouver une méthode permettant d'homogénéiser les teintes de ces deux zones. Pour cela, les techniques utilisées par les papeteries pour modifier la couleur de la

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

pâte à papier (traitement au peroxyde d'hydrogène ou à l'ozone) ont été choisies et les effets de ces traitements sur les couleurs du bois de pin maritime vont être abordés.

II.7. Références

- [1] « T 204 cm-97 : "Solvent extraction of wood and pulp" ». TAPPI Press, mars 12, 2007.
- [2] R. Nakada, Y. Fujisawa, et Y. Hirakawa, « Soft X-ray observation of water distribution in the stem of *Cryptomeria japonica* D. Don I: General description of water distribution », *Journal of Wood Science*, vol. 45, n° 3, p. 188-193, juin 1999.
- [3] R. Nakada et E. Fukatsu, « Seasonal variation of heartwood formation in *Larix kaempferi* », *Tree Physiol*, vol. 32, n° 12, p. 1497-1508, déc. 2012.
- [4] J. M. Uprichard et J. A. Lloyd, « Influence of tree age on the chemical composition of radiata pine », *New Zealand journal of forestry science*, 1980.
- [5] A. Taylor, B. Gartner, et J. Morrell, « Heartwood formation and natural durability - A review », *Wood and Fiber Science*, vol. 34, oct. 2002.
- [6] T. Cabaret, B. Boulicaud, E. Chatet, et B. Charrier, « Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation », *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 76, n° 5, p. 1453-1459, sept. 2018.
- [7] J. A. Lloyd, « Distribution of extractives in *Pinus radiata* earlywood and latewood. », *New Zealand Journal of Forestry Science*, 1978.
- [8] L. L. Landucci et D. F. Zinkel, « The ^1H and ^{13}C NMR Spectra of the Abietadienoic Resin Acids », *Holzforschung*, vol. 45, n° 45, p. 341-346, 1991.
- [9] U.-R. Attar et V. U. Ahmad, *^{13}C -NMR of natural products : Diterpenes*, vol. 2, n° 3. 1992.
- [10] W. J. Nong *et al.*, « Isolation and characterization of abietic acid », in *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 887, p. 551-556.
- [11] I. Liaskukiene, N. Aissaoui, S. J. Asadauskas, J. Landoulsi, et J.-F. Lambert, « Ordered Nanostructures on a Hydroxylated Aluminum Surface through the Self-Assembly of Fatty Acids », *Langmuir*, vol. 28, n° 11, p. 5116-5124, mars 2012.
- [12] G. Koch, H.-G. Richter, et U. Schmitt, « Topochemical investigation on phenolic deposits in the vessels of afzelia (*Afzelia spp.*) and merbau (*Intsia spp.*) heartwood », *Holzforschung*, vol. 60, p. 583-588, nov. 2006.
- [13] I. Mayer, G. Koch, et J. Puls, « Topochemical investigations of wood extractives and their influence on colour changes in American black cherry (*Prunus serotina* Borkh.) », *Holzforschung*, vol. 60, n° 6, p. 589-594, 2006.
- [14] G. Koch, J. Puls, et J. Bauch, « Topochemical Characterisation of Phenolic Extractives in Discoloured Beechwood (*Fagus sylvatica* L.) », *Holzforschung*, vol. 57, n° 4, p. 339-345, 2005.
- [15] Y. Komoda, « Isolation of flavonoids from *Populus nigra* as .DELTA.4-3-ketosteroid (5.ALPHA.) reductase inhibitors. », *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 37, n° 11, p. 3128-3130, 1989.

Chapitre II : Extraction et identification des chromophores

- [16] P. J. Kersten, B. J. Kopper, K. F. Raffa, et B. L. Illman, « Rapid Analysis of Abietanes in Conifers », *J Chem Ecol*, vol. 32, n° 12, p. 2679-2685, déc. 2006.
- [17] G.A. Rosenthal, M.R. Berenbaum, *Herbivores: Their Interactions with Secondary Plant Metabolites*. Elsevier, 1992.
- [18] K. G. Ramawat et JM. Mérillon, *Natural products*. New York: Springer, 2013.
- [19] T. T. Nguyen, « Éco-extraction et encapsulation de pigments caroténoïdes et anthocyanes à partir de plantes tropicales », Thèse de doctorat, Bourgogne Franche-Comté, 2018.
- [20] G. A. F. Hendry et J. D. Houghton, Éd., *Natural Food Colorants*. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [21] T. Cabaret, Y. Gardere, M. Frances, L. Leroyer, et B. Charrier, « Measuring interactions between rosin and turpentine during the drying process for a better understanding of exudation in maritime pine wood used as outdoor siding », *Industrial Crops and Products*, vol. 130, p. 325-331, avr. 2019.
- [22] Z. Kebbi-Benkeder, « Biodiversité interspécifique et intraspécifique des extractibles nodaux », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2016.

Chapitre III :

Traitement au peroxyde

d'hydrogène :

Homogénéisation de la couleur

de poudres de bois de pin

maritime

Sommaire

III.1.Introduction.....	160
III.2.Matériels et méthodes	160
III.2.1. Matériels.....	160
III.2.1.1. Echantillons de bois	160
III.2.1.2. Solvants et produits chimiques	161
III.2.2. Méthodes	161
III.2.2.1. Broyage des échantillons de bois.....	161
III.2.2.2. Traitements d'homogénéisation de la couleur du bois	162
III.2.2.3. Traitements de modification de la couleur.....	162
III.2.2.3.1. Traitement au peroxyde d'hydrogène	162
III.2.2.3.2. Traitement à la soude	163
III.2.2.3.3. Traitement au métasilicate de sodium	163
III.2.2.4. Suivi de la concentration en H ₂ O ₂ au cours d'un traitement.....	163
III.2.2.4.1. Méthode colorimétrique : dosage par le permanganate de potassium.....	163
III.2.2.4.2. Méthode spectroscopique : dosage par le complexe nécuproïne/cuivre.....	164
III.2.2.5. Extraction solide/liquide	164
III.2.2.6. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée	164
III.2.2.7. Analyses colorimétriques	165
III.2.2.8. Vieillessement par irradiation UV	165
III.3.Traitement au peroxyde d'hydrogène : étude préliminaire	165
III.3.1. Influence du traitement sur la composition chimique du bois et sur la couleur	165
III.3.2. Traitements intermédiaires : influence des constituants de la solution (eau, métasilicate, soude).....	171
III.3.3. Traitement soude + métasilicate : variation de concentration en soude.....	176
III.4.Traitement au peroxyde d'hydrogène : modulation de paramètres	179

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

III.4.1.	Influence du pourcentage en soude	179
III.4.2.	Evolution de la couleur en fonction de la durée de traitement.....	183
III.4.3.	Evolution de la concentration en H ₂ O ₂	184
III.5.	Evolution de la couleur des bois traités : vieillissement sous irradiation UV	186
III.6.	Bilan et perspectives	192
III.7.	Références	195

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, les développements mis en place pour homogénéiser la couleur du duramen et de l'aubier vont être abordés. Parmi les différentes méthodes décrites dans la bibliographie, ce sont les procédés papetiers, et en particulier ceux utilisant le peroxyde d'hydrogène, qui ont été retenus. Les traitements ont été menés sur des poudres de bois afin de pouvoir suivre également l'évolution des extractibles.

Le procédé au peroxyde d'hydrogène est réalisé en milieu alcalin (l'hydroxyde de sodium est principalement utilisé) et également en présence de métasilicate de sodium. Ce composé permet de stabiliser le peroxyde en chélatant les métaux résiduels pouvant être présents dans le bois ou dans l'eau. Dans un premier temps, l'évolution du bois (couleur et composition chimique) après réaction dans cette solution va être décrite. Pour connaître la contribution de chaque constituant de la solution à la modification du matériau, différents blancs ont été réalisés : un traitement à l'eau, un traitement au métasilicate de sodium et un traitement à la soude ont été mis en place afin de les comparer à ceux obtenus avec le traitement complet.

Dans un second temps, différents paramètres expérimentaux ont été modifiés tels que la concentration en soude ou la durée du traitement et l'évolution de la concentration en H_2O_2 a été suivie.

Afin d'observer comment la couleur des bois traités peut évoluer dans le temps, un vieillissement sous irradiation UV a été mis en place suivi d'une analyse colorimétrique permettant de comparer les échantillons non traités, les échantillons traités et les échantillons traités et irradiés.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Matériels

III.2.1.1. Echantillons de bois

Dans ce chapitre, l'échantillon 1 a été utilisé pour l'élaboration du traitement d'homogénéisation de la couleur du duramen et de l'aubier, les données relatives à cet échantillon sont présentées dans le **tableau 1** (pour rappel, le tableau général présentant l'ensemble des bois collectés pour ce travail de thèse peut être retrouvé dans le chapitre **II.2.1.1. p.111**). Les échantillons ont été conservés au congélateur à $-20^{\circ}C$ pour prévenir toute modification ou dégradation.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Tableau 1 : Données relatives à l'échantillon de bois 1

Numéro d'échantillon	Lieu de prélèvement	Date de prélèvement	Age de l'arbre	Humidité du bois	Type d'échantillonnage
Echantillon 1	Gascogne Bois, Site de St Symphorien	17 Mars 2017	60-70 ans	Humidité élevée	Sélection d'un billon hautement duraminisé en début de ligne « gros bois » (au moins 60 cm de diamètre, âgés d'au minimum 40 ans). Les planches ont été collectées et découpées en plaquettes de 10*5*2 cm ³

III.2.1.2. Solvants et produits chimiques

Du peroxyde d'hydrogène (35 % en solution aqueuse, H₂O₂, ACROS Organics), de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 98 %, pellets, Alfa Aesar), du métasilicate de sodium (Na₂SiO₃, Sigma Aldrich) ont été utilisés pour les traitements de modification de couleur.

De la néocuproïne (2,10-diméthylphénanthroline, DMP, 98+ %, Alfa Aesar), du sulfate de cuivre pentahydraté (CuSO₄, ≥98 %, Prolabo VWR) ont été utilisés pour le suivi spectroscopique de la concentration en peroxyde d'hydrogène, du permanganate de potassium (KMnO₄, ≥99 %, Prolabo VWR) a été employé pour le suivi colorimétrique de la concentration en H₂O₂.

Pour les extractions Soxhlet, de l'acétone (99,5+ %, ACROS Organics) a été utilisé comme solvant.

III.2.2. Méthodes

III.2.2.1. Broyage des échantillons de bois

Tout d'abord, le duramen et l'aubier des plaquettes de pin maritime ont été isolés puis sciés en échantillons plus petits pour faciliter le broyage. Au préalable, ils ont été laissés une journée à l'air libre pour équilibrer le taux d'humidité. Deux opérations de broyage successives sont été mises en place :

- Un broyage dit grossier réalisé à l'aide d'un broyeur à couteaux Retsch SM 100 permettant d'obtenir une poudre (A) d'une finesse finale 4 mm.
- Un broyage fin effectué à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge à rotor Retsch ZM 200, pour obtenir une poudre d'une granulométrie de 0,45 mm (40 mesh). Au préalable, la poudre (A) a été plongée dans de l'azote liquide afin d'éviter la perte de composés volatils (élévation de température pendant la procédure) et pour améliorer le broyage.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Les poudres ont ensuite été stockées au congélateur à -20 °C afin d'éviter toute pertes de composés volatils et empêcher le développement de pourritures. Le taux d'humidité des poudres a été déterminé avant l'analyse à l'aide d'une balance dessicatrice (cf chapitre II.2.2.2 p.114) :

- Pour le duramen : $20 \pm 2 \%$
- Pour l'aubier : $42 \pm 2 \%$

III.2.2.2. Traitements d'homogénéisation de la couleur du bois

Pour tous les traitements décrits dans ce chapitre, le ratio massique poudre de bois/solution a été fixée à 1/20, la température du bain est de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ et le temps de traitement est de 1h. La composition de chaque solution est présentée dans le **tableau 2** :

Tableau 2 : Traitements mis en place pour la modification de la couleur du bois

Traitements	Composition de la solution aqueuse
Traitement au peroxyde d'hydrogène n°1	4 % _v H ₂ O ₂ (15 g.L ⁻¹), 1 % _m NaOH (10g.L ⁻¹), 0,4 % _m Na ₂ SiO ₃
Traitement à la soude	NaOH (0,1; 1; 2; 4% _m soit 4 ; 10 ; 20 ; 40 g.L ⁻¹), 0,4 % _m Na ₂ SiO ₃
Traitement au métasilicate de sodium	0,4 % _m Na ₂ SiO ₃

III.2.2.3. Traitements de modification de la couleur

III.2.2.3.1. Traitement au peroxyde d'hydrogène

Un volume d'eau distillée (masse égale à 20 fois la masse de bois préalablement pesée) est prélevé et placé dans un ballon. 1 %_m de soude et 0,4 %_m de métasilicate de sodium sont rajoutés et le ballon est disposé dans un bain d'huile sous agitation. Lorsque la température de la solution atteint 60 °C, 4 %_v de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 35 % sont rajoutés au mélange puis le bois est introduit dans le ballon (en prenant soin d'intensifier l'agitation pour permettre une immersion totale de la poudre). Au bout d'une heure, le mélange est filtré sur Buchner (papier filtre qualitatif grade 113) et la poudre est rincée jusqu'à ce que le pH soit neutre (vérification par papier pH à la sortie de l'entonnoir).

Elle est ensuite placée dans une coupelle en aluminium tarée puis mise dans une étuve à 50 °C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12 h. La poudre traitée et séchée est ensuite conservée à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

III.2.2.3.2. Traitement à la soude

Le bois a été traité par une solution contenant de l'hydroxyde de sodium et du métasilicate de sodium (0,4 %_m). L'influence de la variation du pourcentage en NaOH sur la couleur du bois a été étudiée : 0,1 ; 1 ; 2 et 4 %_m soit 4, 10, 20 et 40 g.L⁻¹. Le protocole mis en place pour ce traitement est identique à celui décrit en **III.2.2.3.1 p.162**.

III.2.2.3.3. Traitement au métasilicate de sodium

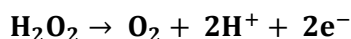
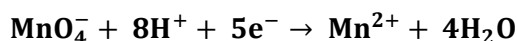
Le bois a été traité par une solution contenant du métasilicate de sodium (0,4 %_m). Le protocole mis en place pour ce traitement est identique à celui décrit en **III.2.2.3.1 p.162**.

III.2.2.4. Suivi de la concentration en H₂O₂ au cours d'un traitement

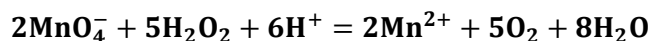
III.2.2.4.1. Méthode colorimétrique : dosage par le permanganate de potassium

Au cours de la réaction, 1 mL de solution du milieu réactionnel est prélevé à l'aide d'une micropipette et injecté dans une fiole jaugée de 10 mL puis complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution est versée dans un erlenmeyer et 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 M sont rajoutés. Ce mélange incolore est alors dosé par une solution de permanganate de potassium à 0,02 M. L'équivalence est atteinte lorsqu'une coloration violette persiste.

Les demi-équations d'oxydo-réduction associées à cette réaction sont :



L'équation de la réaction entre le MnO_4^- et H_2O_2 est donc :



Enfin, la concentration en peroxyde d'hydrogène est donnée par la relation

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} * \frac{[\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{eq}}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

avec $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et $[\text{MnO}_4^-]$ en mol.L⁻¹, V_{eq} et $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ en L

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

III.2.2.4.2. Méthode spectroscopique : dosage par le complexe néocuproïne/cuivre

Au cours de la réaction, 2,5 µL de solution du milieu réactionnel sont prélevés à l'aide d'une micropipette et injectés dans une fiole jaugée de 25 mL puis complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. 10 µL de cette solution sont versés dans une fiole jaugée de 10 mL et 1 mL d'une solution aqueuse de CuSO_4 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) ainsi qu'1 mL d'une solution éthanolique de néocuproïne (1,10-diméthylphénanthroline, DMP, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutés et enfin de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Un complexe $[\text{2Cu(DMP)}_2]^+$ est formé possédant un maximum d'absorption à 454 nm. La concentration en H_2O_2 est directement reliée à l'absorbance du complexe à cette longueur d'onde selon la formule :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{\Delta A_{454 \text{ nm}}}{1500 * V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

avec $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol.L^{-1} , $\Delta A_{454 \text{ nm}}$ la différence entre l'absorbance à 454 nm d'une solution de référence et l'absorbance à 454 nm de la solution à doser, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ en L.

III.2.2.5. Extraction solide/liquide

Une méthode d'extraction au Soxhlet a été mise en place pour cette étude, d'après les normes définies par la méthode TAPPI T 204 cm-97 [1]. La poudre de bois est placée dans une cartouche en fibre de cellulose et le tout est inséré dans un extracteur Soxhlet surmonté d'un réfrigérant.

La température du bain est réglée pour dépasser l'ébullition du solvant et assurer 4 à 6 siphonnages par heure, L'extraction est stoppée au bout de 8 h, le solvant est concentré puis l'échantillon est placé sur rampe à vide pour en évaporer les dernières traces. Le rendement en extractibles est donné par la formule suivante :

$$\frac{\text{masse (extrait)}}{\text{masse initiale de bois} - (\text{masse initiale de bois} * \text{taux d'humidité})} \times 100$$

III.2.2.6. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

Les analyses de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre Bruker VERTEX 70 équipé d'un plateau Pike GladiATR (cristal de diamant). Les mesures ont été réalisées avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

III.2.2.7. Analyses colorimétriques

Les analyses colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un colorimètre Nix pro color sensor 2. La source est constituée de deux diodes électroluminescentes à haut rendu de couleur (*LEDs High-CRI*), l'illuminant choisi pour l'étude est le D50, l'angle d'observation est de 2 ° et l'ouverture optique est de 15 mm. Les poudres de bois ont été pressées à l'aide d'une pastilleuse de façon à former un disque de surface homogène de 50 mm de diamètre (les pièces de la pastilleuse ont été poncées au préalable). 5 mesures de couleur ont été réalisées sur la surface la plus lisse. La différence de couleur entre le duramen et l'aubier ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$) est donnée par la formule :

$$\Delta E_{\text{aubier/duramen}} = \sqrt{(L_{\text{aubier}}^* - L_{\text{duramen}}^*)^2 + (a_{\text{aubier}}^* - a_{\text{duramen}}^*)^2 + (b_{\text{aubier}}^* - b_{\text{duramen}}^*)^2}$$

III.2.2.8. Vieillissement par irradiation UV

Les pastilles de bois ont été placées dans une chambre d'irradiation équipée de 4 tubes de lumière noire Mazdafluor TFWN18 (irradiance = 0,45 mW.cm⁻² à 365 nm, déterminée à l'aide d'un spectromètre CCD Thorlab). La chambre est munie d'une ventilation permettant de dissiper la chaleur produite par les tubes. Les disques de duramen et d'aubier ont été placés dans cette chambre d'irradiation et l'évolution de la couleur a été suivie régulièrement par analyse colorimétrique.

III.3. Traitement au peroxyde d'hydrogène : étude préliminaire

III.3.1. Influence du traitement sur la composition chimique du bois et sur la couleur

L'action du peroxyde d'hydrogène sur le bois est assez immédiate : lors de l'ajout de la poudre dans la solution, une production intense de mousse peut être observée suivie quelques minutes plus tard par une décoloration de la poudre. Il est à noter que les effluents de réactions sont colorés, aussi bien pour le duramen que pour l'aubier et arborent une teinte jaune. Après séchage en étuve et pesée, les bois traités ont été extraits à l'acétone.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Tableau 3 : Taux d'extractibles du bois ayant subi un traitement au peroxyde d'hydrogène

Echantillon	Duramen	Aubier
Rendement Bois traité (%)	1,0	0,5
Rendement Bois non traité (%)	15,5	7,8

Une grande partie des extractibles est retirée au cours du traitement au peroxyde d'hydrogène, comme le montrent les faibles rendements obtenus après extraction des bois traités (**tableau 3**). Ceci est confirmé grâce aux analyses RMN ^{13}C (**figure 1 et 2**). La majorité des signaux présents dans les extractibles de bois non traités ont totalement disparu et les pics restants sont attribués aux acides gras (palmitique, stéarique, oléique). Ces derniers sont présents dans le bois sous forme d'agréats, ils sont par conséquent peu réactifs vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène et de l'alcalinité du milieu réactionnel [2], [3]. Cela explique qu'ils n'aient pas été extraits et qu'ils soient retrouvés dans le bois traité. Les doubles liaisons des acides résiniques sont particulièrement sensibles aux conditions du traitement et vont subir des réactions d'oxydations [4].

Une perte de masse des bois traités a pu être observée après le traitement et le séchage (**tableau 4**). Une partie de cette masse perdue provient de l'extraction des extractibles, l'autre partie pourrait être attribuée à une délignification ou à une dégradation des hémicelluloses. Cette dernière entraîne une production d'acide acétique par clivage d'esters en positions C_2 et C_3 d'unités O-acétyl-galactoglucomannane ou de méthanol par hydrolyse de liaisons méthyl ester provenant de pectines/poly acide galacturonique [5].

Des unités saccharidiques (acide galacturonique, xyloses) peuvent également être retrouvées dans les effluents des matériaux traités (bois, pâtes à papier) [6]. La délignification ayant lieu durant le procédé peut conduire à la libération de chaînes de lignine de faible masse molaire (5 à 8 unités phénylpropane en moyenne) [7], [8].

Tableau 4 : Evolution de la masse de bois à la suite d'un traitement au peroxyde d'hydrogène (valeurs pour un triplicat d'expériences)

Echantillon	Duramen	Aubier
Taux de bois perdu (%)	$21,1 \pm 1,2$	$9,7 \pm 0,8$

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

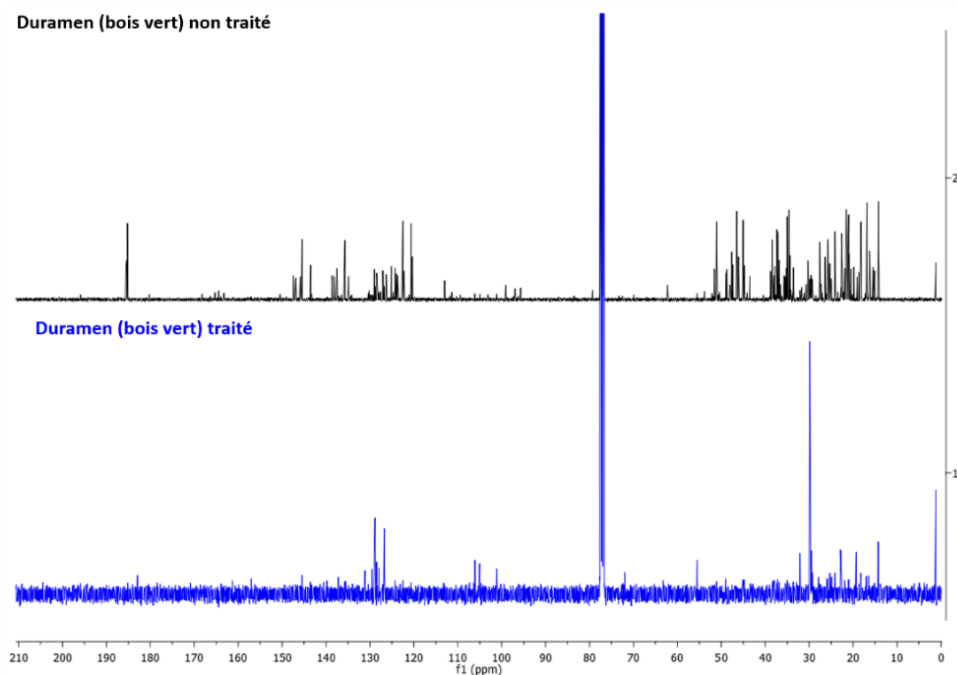


Figure 1 : Spectres RMN ^{13}C des extractibles de duramen de bois non traité (noir) ou blanchi (bleu) (CDCl_3 , 0 à 210 ppm)

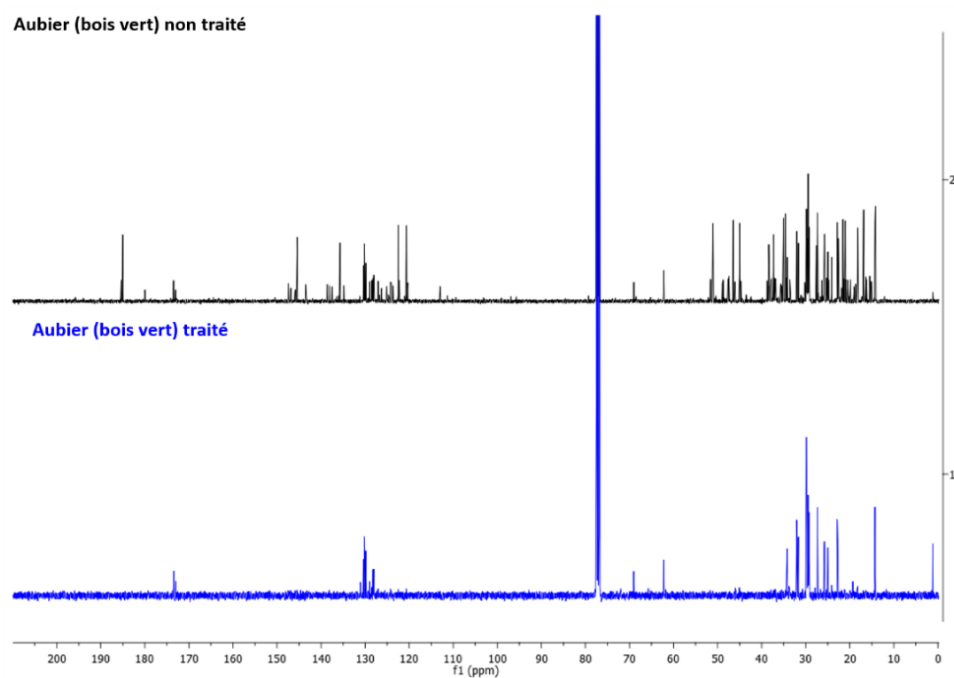


Figure 2 : Spectres RMN ^{13}C des extractibles d'aubier de bois non traité (noir) ou blanchi (bleu) (CDCl_3 , 0 à 210 ppm)

Les modifications chimiques du bois à la suite du traitement ont été suivies par spectroscopie infrarouge.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Les **figures 3 et 4** présentent respectivement les spectres des poudres de duramen et d'aubier (modifiées ou non), le **tableau 5** quant à lui présente les attributions des bandes [9]–[12].

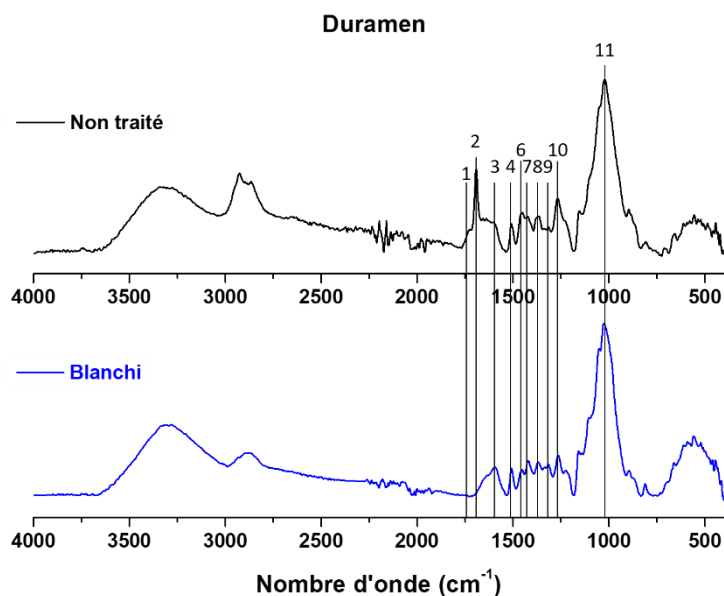


Figure 3 : Spectres ATR de duramen avant traitement (noir) ou après traitement au peroxyde d'hydrogène (bleu)

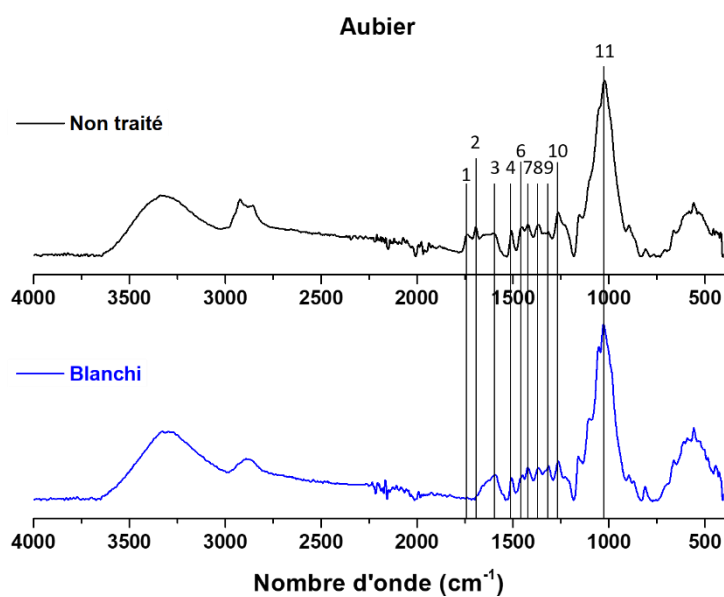


Figure 4 : Spectres ATR d'aubier avant traitement (noir) ou après traitement au peroxyde d'hydrogène (bleu)

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Tableau 5 : Attributions des bandes de vibrations caractéristiques des poudres de bois analysées en ATR

n° de bande	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaisons
1	1730-1750	ν C=O (acides gras, hémicellulose, lignine)
2	1690-1700	ν C=O (acides résiniques)
3	1600-1590	ν C=C (lignine)
4	1510-1490	ν C=C (lignine)
5	1440-1460	ν C=C (lignine) ; δ CH, CH ₂ , CH ₃ (lignine)
6	1420-1430	δ CH ₂ (cellulose), δ CH vibration noyaux aromatique (lignine)
7	1360-1370	δ CH (cellulose), ν CH aliphatique, ν OH phénols
8	1310-1330	ν OH plan (cellulose)/ δ CH ₂ (C6, cellulose)
9	1260-1270	ν C-O unité guaiacyl (lignine)
10	1150-1160	ν C-O-C (cellulose)
11	1020-1030	ν C-O (cellulose)

Sur les spectres infrarouges des poudres traitées au peroxyde d'hydrogène, plusieurs bandes subissent de fortes modifications :

- la bande de la liaison C=O à 1720-1740 cm⁻¹ (1) pouvant provenir des acides gras (extractibles) mais également retrouvée dans les hémicelluloses (motif acide uronique [13]) ou dans la lignine.
- La bande de la liaison C=O à 1690-1700 cm⁻¹ (2) caractéristique des acides résiniques. Elle disparaît totalement ce qui est en accord avec les résultats d'extraction et les analyses RMN.
- L'augmentation de l'intensité de la bande OH entre 3000 et 3500 cm⁻¹, signe de l'accroissement du caractère hydrophile du bois

L'évolution de la couleur à la suite du traitement au peroxyde d'hydrogène a été évaluée par analyses colorimétriques (**figure 5**). Avant tout traitement, les valeurs de a* et b* du duramen sont plus élevées que celles de l'aubier tandis que le L* est plus faible (bois plus foncé). Après modification par le peroxyde d'hydrogène, une diminution des valeurs de a* et b* est observée chez les bois traités ainsi qu'un éclaircissement du bois (augmentation des valeurs de L*).

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

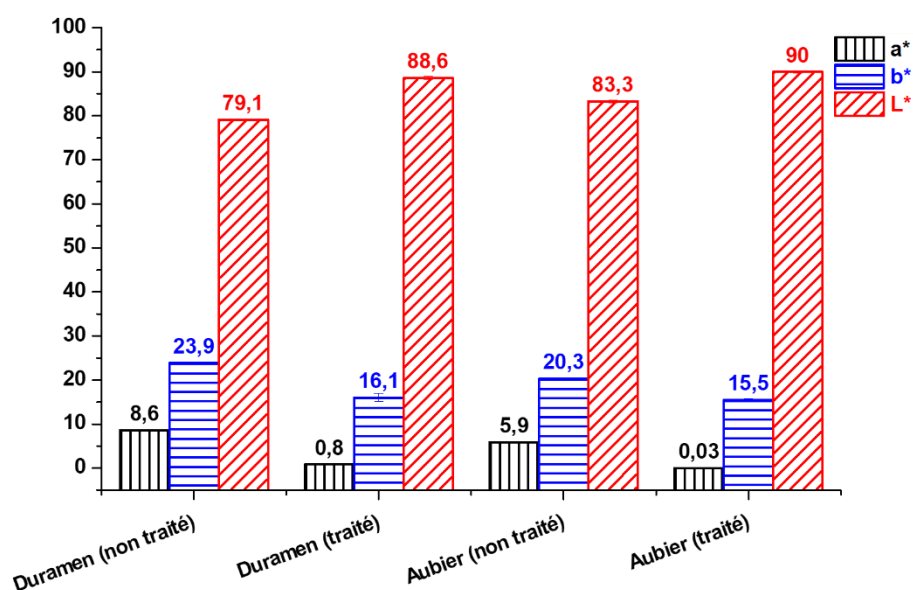


Figure 5 : Evolution des paramètres L*, a*, et b* après traitement au peroxyde d'hydrogène

La différence de couleur entre le duramen et l'aubier ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$) a été déterminée (tableau 6) : la valeur décroît après le traitement au peroxyde d'hydrogène, signe d'une homogénéisation de coloration entre les 2 zones.

Tableau 6 : Comparaison du ΔE entre aubier et duramen des bois non traités et des bois blanchis

Différence de couleur aubier/duramen	Non traité	Blanchi
$\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$	6,2	1,7

La **figure 6** montre les différents échantillons de bois avant et après traitement au peroxyde d'hydrogène, notamment l'effet de blanchiment du traitement sur le bois qui paraît plus clair.

L'homogénéisation de la couleur à la suite du traitement peut être due à 2 facteurs :

- Une extraction ayant lieu au cours du procédé, les chromophores présents parmi les extractibles sont ainsi retirés. L'environnement alcalin vient faciliter et amplifier le phénomène par formation de phénolates et de carboxylates, plus solubles dans l'eau que les acides gras, les acides résiniques ou les phénols initiaux [2], [14].
- Une modification des chromophores non extractibles du bois, en particulier la lignine, ayant pour conséquence de changer les propriétés optiques du matériau (absorption du rayonnement lumineux différente après traitement). La dégradation de la lignine entraîne la production de composés de faibles masses molaires tels que de l'acide acétique, l'acide formique (action du peroxyde d'hydrogène sur les unités coniféraldéhydes ; cf

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

chapitre I.3.3.3.1.a, schéma 48, p.83) ou l'acide muconique (action du peroxyde d'hydrogène sur les quinones ; cf chapitre I.3.3.3.1.a, schéma 49, p.83) [2], [15], [16], qui vont également être extraits.



Figure 6 : Disques de bois (poudre pressée) ayant subi ou non un traitement au peroxyde d'hydrogène

III.3.2. Traitements intermédiaires : influence des constituants de la solution (eau, métasilicate, soude)

L'action du peroxyde d'hydrogène sur le bois a pu être élucidée dans la partie précédente, cependant il serait pertinent de s'intéresser à l'action des composés constituant la solution de traitement.

Pour cela, différentes expériences ont été mises en place : un traitement « blanc » dans lequel la poudre de bois est plongée dans l'eau (solvant de réaction) un traitement dans une solution aqueuse de métasilicate de sodium (0,4 %_m), et un traitement dans une solution aqueuse de soude (1 %_m) et de métasilicate (0,4 %_m).

Les effluents de réaction sont incolores pour l'eau et dans une solution de métasilicate, tandis qu'ils présentent une coloration rouge/marron intense pour la soude.

La **figure 7** regroupe les différents échantillons de duramen et d'aubier ayant été traités. Pour les bois modifiés par trempage dans l'eau ou dans une solution de Na₂SiO₃, il ne semble pas y avoir

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

eu d'homogénéisation ni même de changement significatif de couleur. Pour le procédé à la soude en revanche, un jaunissement du bois est observé aussi bien pour le duramen que pour l'aubier.



Figure 7 : Disques de duramen et d'aubier ayant subi différents traitements

Pour confirmer les changements de couleur, des analyses colorimétriques ont été mises en place. Les **figures 8 à 10** montrent l'évolution des valeurs des paramètres L^* , a^* et b^* et le **tableau 7** présente les ΔE associés :

Pour le trempage dans l'eau, la couleur du duramen ne change pas de façon significative seul l'aubier est modifié : baisse de L^* et de b^* , augmentation de a^* . Cela aboutit à un rapprochement des paramètres colorimétriques des 2 zones et par conséquent à une homogénéisation

Pour les traitements métasilicate et soude + métasilicate, un assombrissement du bois se produit (baisse des valeurs de L^*).

Un comportement particulier est à noter dans le cas du traitement à la soude : les valeurs de b^* augmentent, aussi bien pour le duramen et pour l'aubier, confirmant le jaunissement vu dans la **figure 7**. Un tel changement n'est pas observé avec la modification par le Na_2SiO_3 . Il est difficile de dégager une tendance dans l'évolution du paramètre a^* .

Tableau 7 : Evolution du ΔE en fonction du traitement intermédiaire appliqué sur le bois

Traitement	Non traité	Blanc (eau)	Na_2SiO_3	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	Complet
ΔE aubier/duramen	6,2	3,2	4,5	5,0	1,5

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

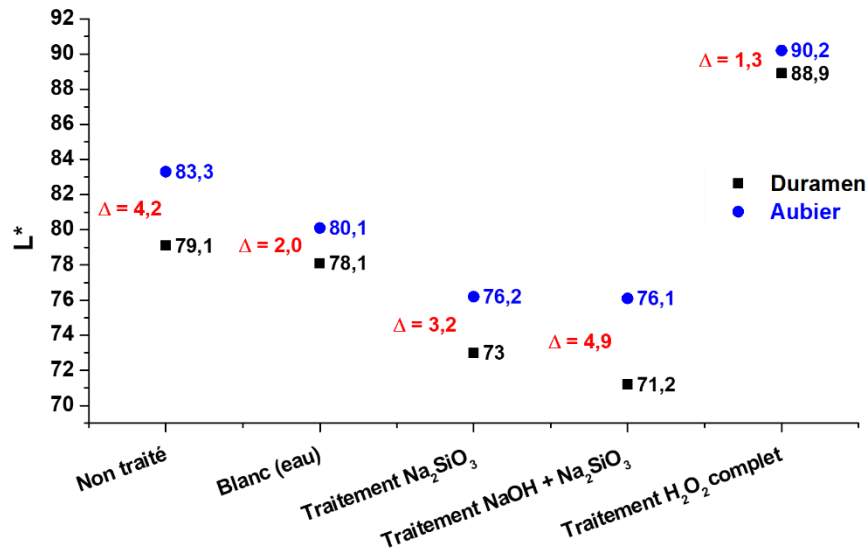


Figure 8 : Evolution du paramètre L* en fonction du traitement appliqué sur le bois

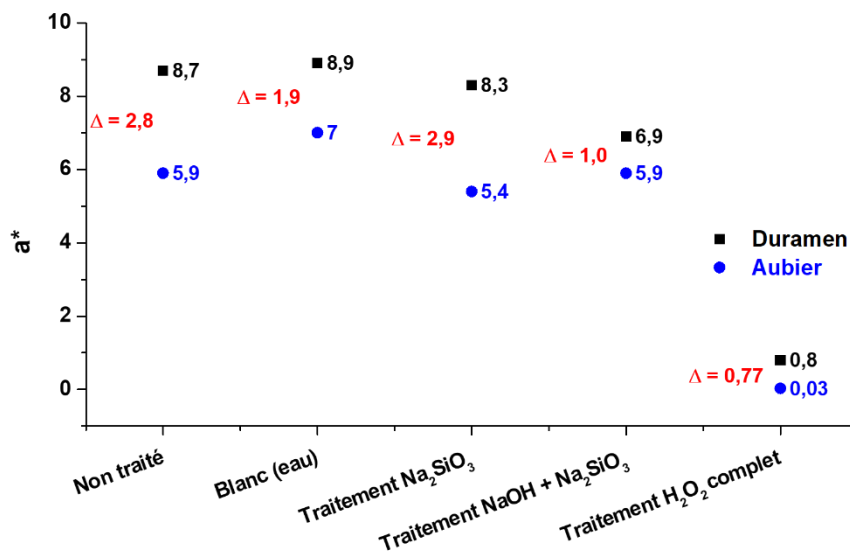


Figure 9 : Evolution du paramètre a* en fonction du traitement appliqué sur le bois

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

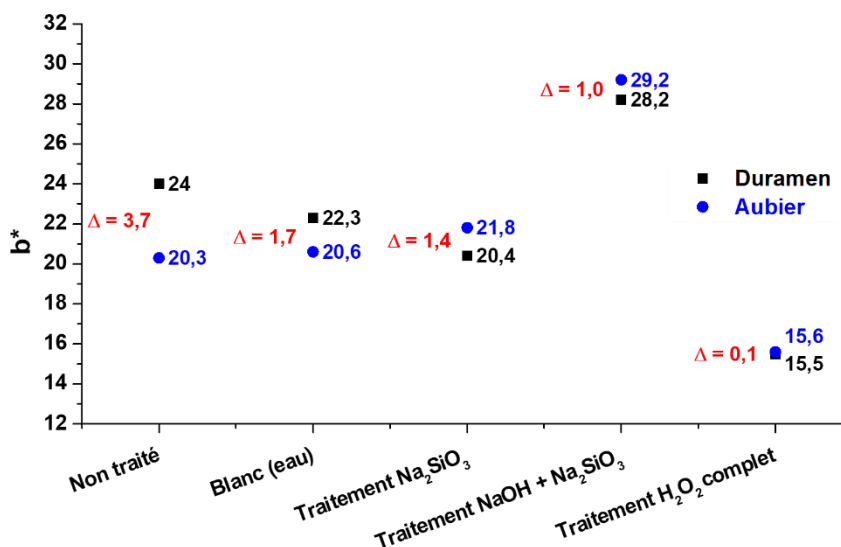


Figure 10 : Evolution du paramètre b* en fonction du traitement appliqué sur le bois

Les spectres ATR en **figures 11 et 12** rendent compte des modifications chimiques ayant lieu au cours de ces différents traitements :

- Pour le trempage dans l'eau, aucune différence significative ne peut être observée par rapport aux échantillons de bois n'ayant subi aucun traitement.
Il a été montré dans le chapitre précédent que les molécules de types acides gras (bande C=O à 1730-1750 cm⁻¹) et acides résiniques (bande C=O à 1690-1700 cm⁻¹) sont présentes en quantités importantes dans le bois (jusqu'à 10 % de la masse sèche) et sont ainsi détectés dans les analyses IR des bois. Ces composés ne sont que peu voire pas solubles dans l'eau, ce qui explique qu'ils soient toujours sur les spectres après le trempage dans l'eau. Cependant, les résultats d'analyses colorimétriques pourraient indiquer qu'une extraction de molécules hydrosolubles a eu lieu, ayant ainsi un impact sur l'homogénéisation de couleur entre les 2 zones.
- Dans les traitements au Na₂SiO₃ et NaOH+Na₂SiO₃ (tout comme pour le procédé complet au peroxyde d'hydrogène), les bandes caractéristiques des extractibles ont disparu. La basicité apportée par le métasilicate d'une part et par le mélange de bases d'autre part favorise la formation de composés anioniques plus solubles dans l'eau. Le jaunissement du bois est associé à la formation de structures absorbant la lumière dans le proche UV et le visible soit entre 350 et 450 nm.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Ce phénomène a été décrit dans les travaux de Guist *et al.* [17], [18] et a été attribué à la formation d'orthoquinones et de motifs coniféraldéhydes (absorbances respectives : un pic vers 420 nm et une bande comprise entre 300 et 450 nm).

Sur les spectres infrarouges des poudres traitées, l'épaulement vers 1640-1650 cm^{-1} pourrait être attribué à la vibration de valence de la liaison C=O des quinones.

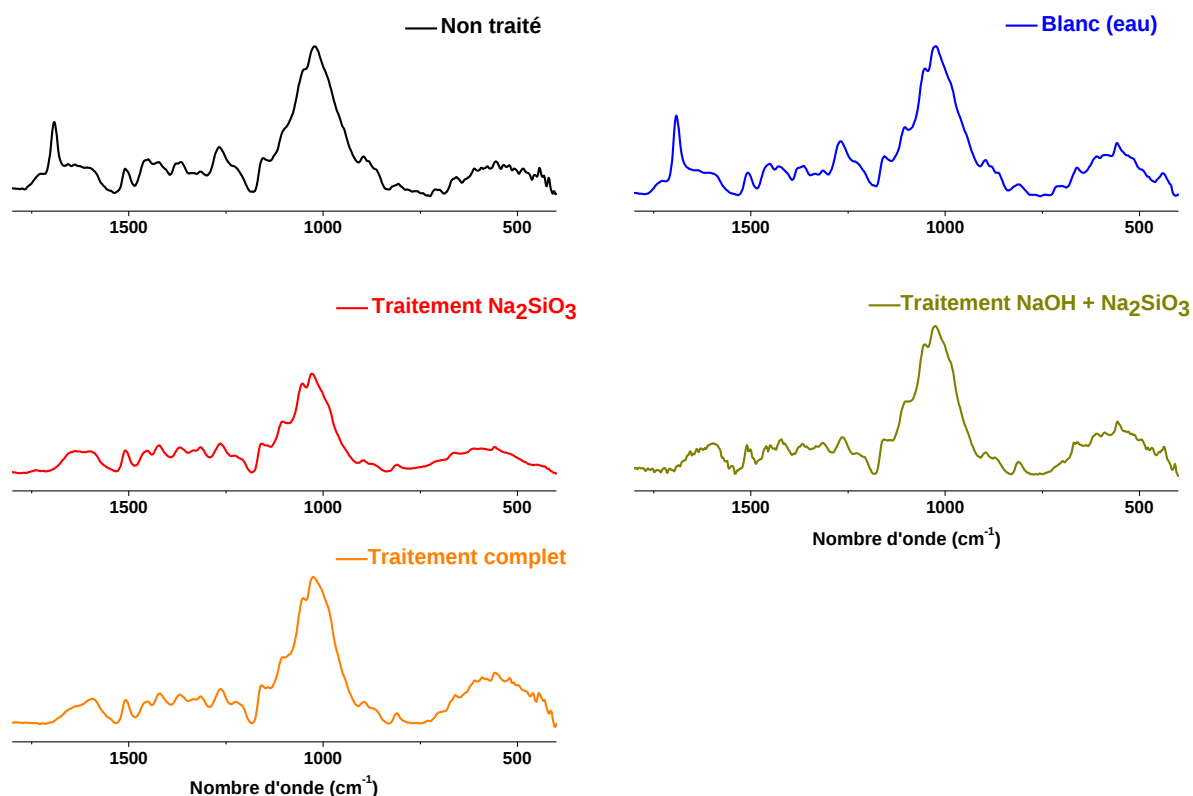


Figure 11 : Spectres ATR des poudres de duramen modifiées par les traitements intermédiaires

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

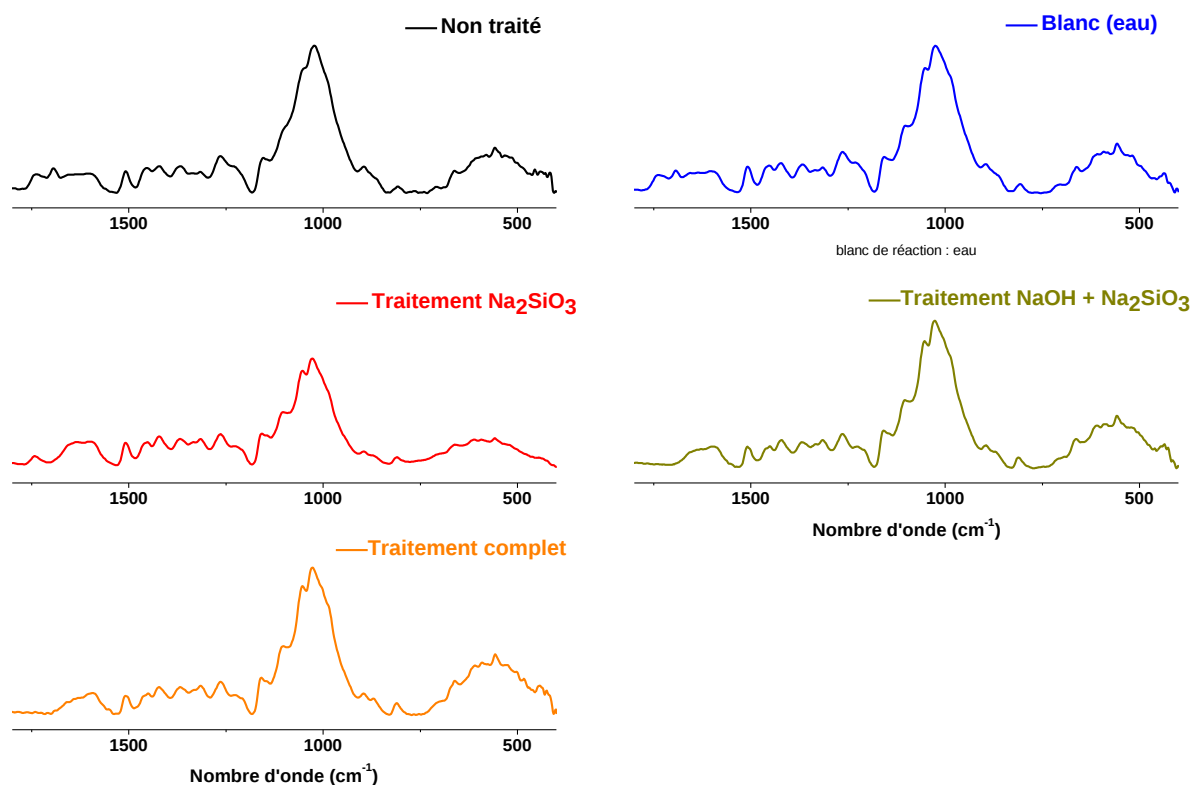


Figure 12 : Spectres ATR des poudres d'aubier modifiées par les traitements intermédiaires

III.3.3. Traitement soude + métasilicate : variation de concentration en soude

La coloration apportée par le traitement à la soude est différente de celle conférée par le peroxyde d'hydrogène, mais peut cependant se révéler intéressante si une homogénéisation de teinte entre le duramen et l'aubier est observée. Les analyses colorimétriques ont révélé que pour le bois traité avec une concentration en soude de 10 g/L, un rapprochement des valeurs de a^* et b^* pouvait être observé par rapport à du bois non traité. Devant ces résultats, de nouveaux traitements ont été mis en place en faisant varier la quantité de soude, les données de colorimétrie sont présentées en figures 13 à 15.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

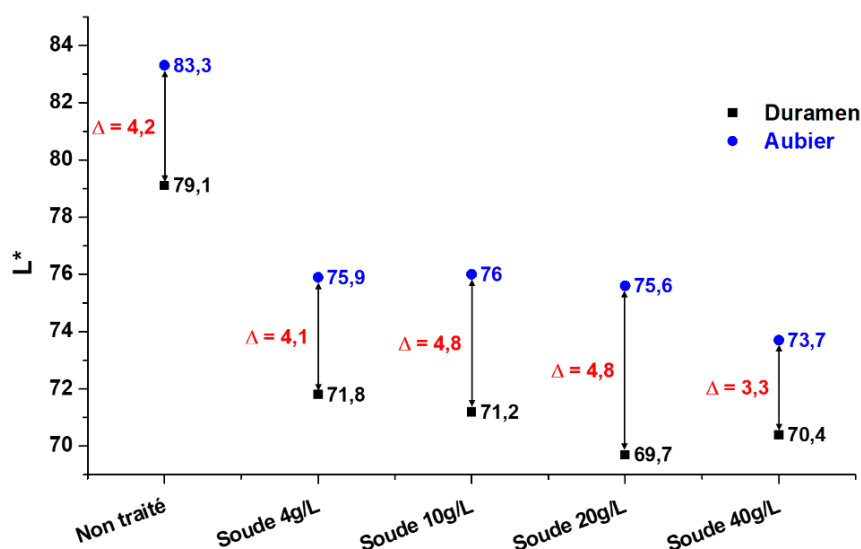


Figure 13 : Influence de la concentration en soude sur les valeurs du paramètre L* (traitement NaOH+Na₂SiO₃)

Comme observé précédemment, les valeurs de L* diminuent par rapport à celles du bois non traité et plus la concentration est élevée, plus le bois s'assombrit. L'augmentation de la concentration en soude ne semble cependant pas avoir d'influence significative sur le ΔL entre le duramen et l'aubier.

Concernant le paramètre a*, aucune évolution significative n'est observée pour l'aubier. En revanche pour le duramen, les valeurs diminuent jusqu'à 10 g/L puis augmentent pour des concentrations plus élevées (sans dépasser la valeur du bois non traité). Les extractibles ayant une influence sur la couleur rouge du bois de cœur, la baisse des valeurs de a* est donc associée au phénomène d'extraction.

L'augmentation au-delà de 10 g/L est due à la modification chimique des composés complexes dérivant des extractibles et la formation de nouveaux chromophores sous l'effet de l'environnement alcalin.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

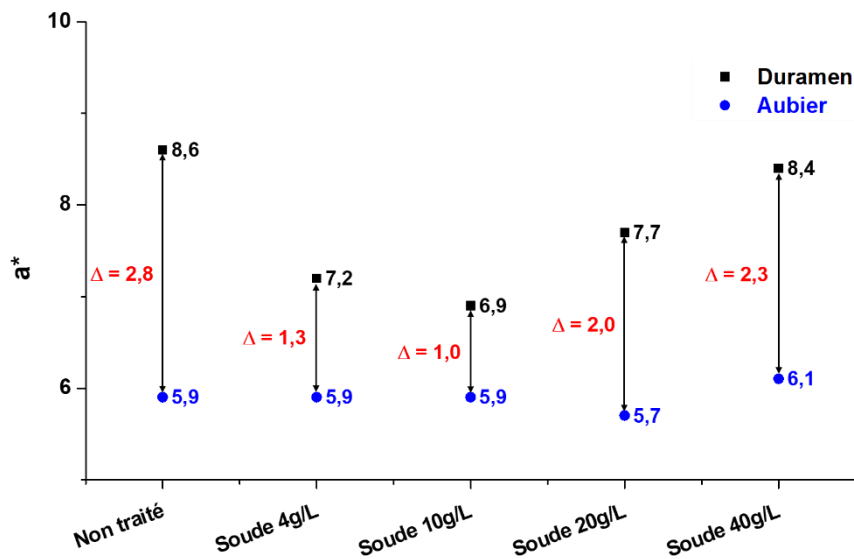


Figure 14 : Influence de la concentration en soude sur les valeurs du paramètre a^* (traitement $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$)

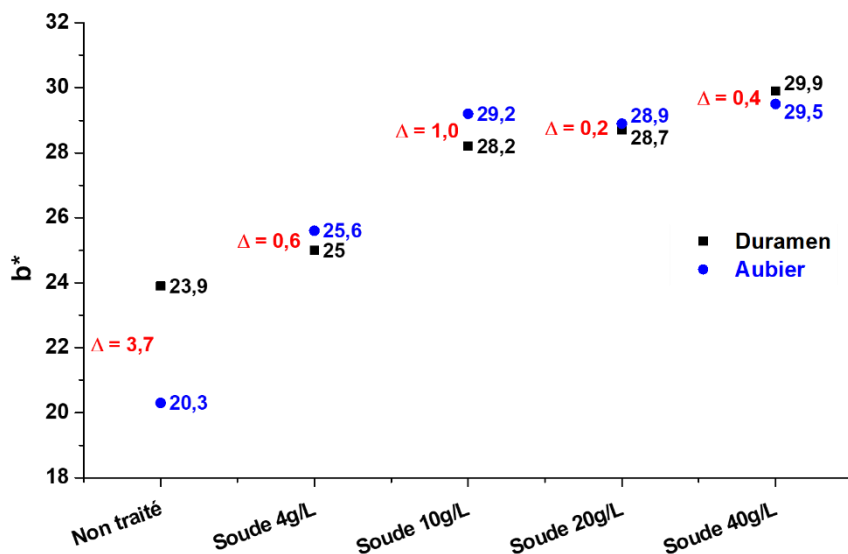


Figure 15 : Influence de la concentration en soude sur les valeurs du paramètre b^* (traitement $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$)

Le jaunissement du bois et donc l'évolution du paramètre b^* est également influencé par l'augmentation de la concentration en soude. Les valeurs croissent jusqu'à 10 g/L puis demeurent relativement stables au-delà de cette concentration.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Enfin, le **tableau 8** présente les valeurs de ΔE entre duramen et aubier pour ces différents traitements. Bien que les valeurs diminuent grâce au traitement à la soude, elles restent néanmoins toujours proche de celle du bois non traité quelle que soit la concentration en soude.

Tableau 8 : Evolution du ΔE entre duramen et aubier en fonction de la concentration en soude

Concentration en soude	Non traité	4 g/L	10 g/L	20 g/L	40 g/L
ΔE aubier/duramen	6,2	4,3	5,0	6,2	4,0

III.4. Traitement au peroxyde d'hydrogène : modulation de paramètres

Les effets du traitement au peroxyde d'hydrogène sur la composition chimique du bois ainsi que les effets de chaque constituant de ce milieu réactionnel sur la couleur du bois ont été abordés dans la partie précédente. La suite de ce chapitre va traiter de l'impact de la modification des paramètres expérimentaux sur la différence de couleur entre duramen et aubier.

III.4.1. Influence du pourcentage en soude

La concentration en soude est un paramètre très important à contrôler dans le milieu réactionnel. Dans la partie précédente, il a été montré que le bois traité par de la soude subit un jaunissement qui, dans le cadre d'un traitement au peroxyde d'hydrogène, peut constituer un défaut visuel et donc empêcher une homogénéisation correcte de la couleur.

Des expériences ont mises en place afin d'observer les effets de la concentration en soude présente dans la solution de traitement sur la couleur du bois. Dans le **tableau 9**, les différents pourcentages testés sont présentés ainsi que les concentrations associées.

Tableau 9 : Pourcentages en soude testés dans le cadre du traitement au peroxyde d'hydrogène

%m NaOH	Non traité (1)	Blanc (eau) (2)	0,1 % (3)	1 % (4)	1,8 % (5)	10 % (6)
Concentration en H_2O_2	np	np	15 g/ L ⁻¹	15 g/ L ⁻¹	15 g/ L ⁻¹ (0,047 mol)	15 g/ L ⁻¹
Concentration en NaOH	np	np	0,96 g/ L ⁻¹	9,6 g/ L ⁻¹	18 g/ L ⁻¹ (0,047 mol)	96 g/ L ⁻¹

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Seul le pourcentage 1 %_m ayant été testé jusqu'à présent, il a été décidé de sélectionner un cas où la quantité de soude est faible (0,1 %_m), un cas où la quantité de soude est égale à celle en peroxyde d'hydrogène (1,8 %_m) et un où cette quantité est très importante (10 %_m). Les **figures 16, 17 et 18** présentent les résultats de colorimétrie des échantillons ayant subi les différents traitements.

Il a été montré que le bois traité au peroxyde d'hydrogène s'éclaircissait (augmentation des valeurs de L*) (**cf Chapitre III.3.1, figure 5 p.170**) [19]–[21], ce comportement est également observé dans nos expériences quel que soit le pourcentage en soude. Les poudres d'aubier traitées avec une solution contenant un faible taux de soude possèdent une clarté bien supérieure à toutes les autres. A l'inverse pour des concentrations plus élevées, la clarté de l'échantillon diminue (tout en restant supérieure à celle des échantillons non traités). La différence de paramètre L* entre les deux zones est la plus faible pour 1 et 1,8 %_m.

En ce qui concerne les valeurs de a*, une diminution est observée aussi bien pour les poudres de duramen que pour les poudres d'aubier traitées. Cependant l'augmentation du pourcentage en soude n'a que peu d'influence sur l'évolution du paramètre comme observé sur la **figure 17**. Le Δa^* est cependant plus faible pour le bois modifié que pour le bois dans son état d'origine.

Le paramètre b* est celui qui change le plus avec la modification de la concentration en soude. Il atteint la valeur la plus basse pour la plus faible concentration en soude et augmente par la suite. Pour le pourcentage le plus élevé, la valeur de b* pour le duramen revient au niveau de celle du bois non traité.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

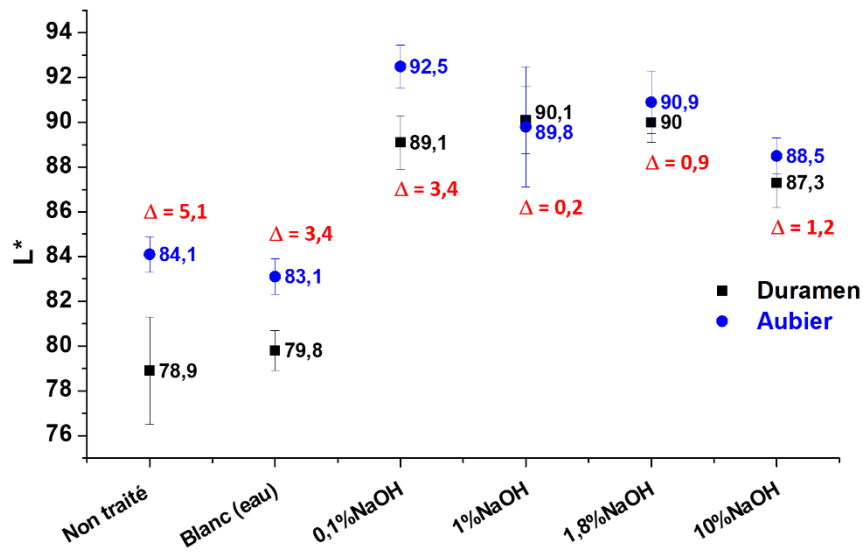


Figure 16 : Evolution de la valeur de L* en fonction de la concentration en soude dans le milieu réactionnel

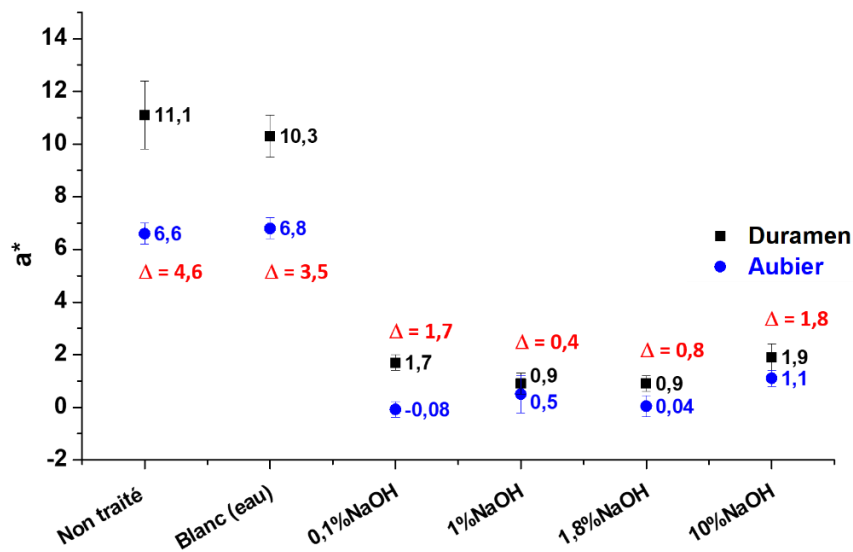


Figure 17 : Evolution de la valeur de a* en fonction de la concentration en soude dans le milieu réactionnel

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

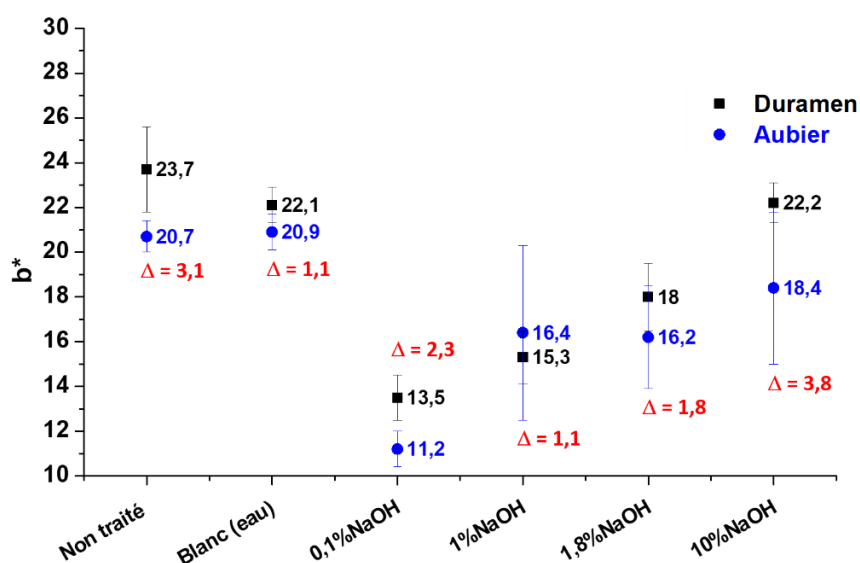


Figure 18 : Evolution de la valeur de b* en fonction de la concentration en soude dans le milieu réactionnel

Le ΔE entre aubier et duramen (**tableau 10**) montre une homogénéisation pour l'ensemble des échantillons traités, le meilleur résultat étant obtenu pour 1 %_m et 1,8 %_m. Pour la plus faible concentration, la forte valeur de ΔL^* est à l'origine de la différence, l'aubier subissant un éclaircissement plus intense que le duramen.

Pour le pourcentage en soude le plus élevé, le jaunissement plus prononcé du duramen par rapport à l'aubier conduit à une moins bonne homogénéisation. Ces différences sont reportées sur la **figure 19** qui montre les disques de bois traités en fonction du pourcentage en soude.

Tableau 10 : Evolution du ΔE aubier/duramen en fonction de la concentration en soude dans le milieu réactionnel

%m NaOH	Non traité (1)	Blanc (eau) (2)	0,1 % (3)	1 % (4)	1,8 % (5)	10 % (6)
Concentration en H ₂ O ₂	np	np	15 g/ L ⁻¹	15 g/ L ⁻¹	15 g/ L ⁻¹ (0,047 mol)	15 g/ L ⁻¹
Concentration en NaOH	np	np	0,96 g/ L ⁻¹	9,6 g/ L ⁻¹ ₁	18 g/ L ⁻¹ (0,047 mol)	96 g/ L ⁻¹
ΔE aubier/duramen	7,5	4,9	4,5	1,2	2,2	4,1

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime



Figure 19 : Disques de duramen et aubier ayant subi différents traitements au H_2O_2 : Non traité (1), Blanc (eau) (2), 0,1 %m NaOH (3), 1 %m NaOH (4), 1,8 %m NaOH (5), 10 %m NaOH (6)

III.4.2. Evolution de la couleur en fonction de la durée de traitement

Dans la partie précédente, l'étude de l'influence de la variation de la concentration en soude dans le milieu réactionnel sur l'homogénéisation de la couleur du pin maritime a fait ressortir que les meilleurs résultats étaient obtenus pour 2 pourcentages : 1% et 1,8% (nombre de mole de soude et de peroxyde égale dans ce second cas). Une série d'expériences permettant d'observer l'effet de la durée du traitement sur l'évolution de la couleur a été mise en place. Différents temps de réaction ont été choisis : 10 min, 30 min, 60 min (durée utilisée jusqu'à présent) et 120 min. Les $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ des échantillons traités sont présentés en **figure 20**.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

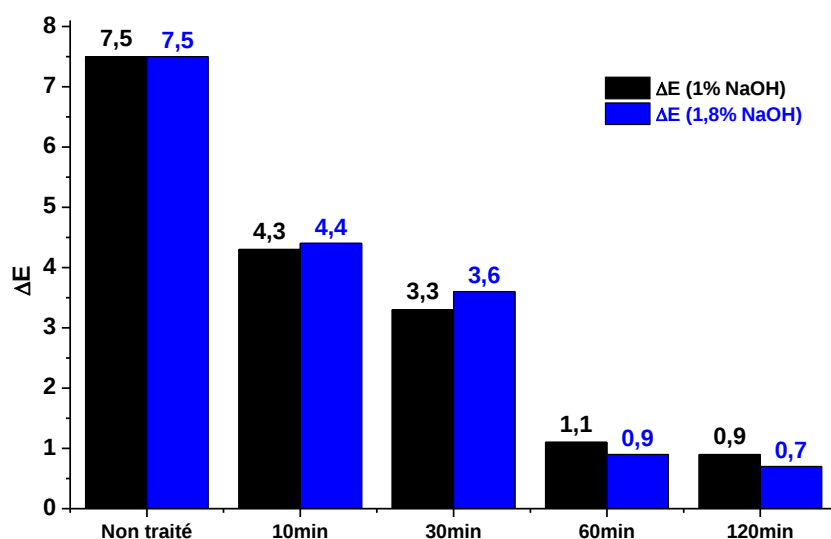


Figure 20 : Evolution du ΔE aubier/duramen en fonction de la durée du traitement

Les pourcentages en soude des 2 séries étant proches, des ΔE assez similaires ont été mesurés pour chaque expérience. Une diminution des valeurs est enregistrée jusqu'à 1 h de réaction puis elles demeurent stables au-delà. Ces résultats doivent être confrontés à l'évolution de la quantité en peroxyde pour observer si une corrélation peut être établie entre les 2 paramètres.

III.4.3. Evolution de la concentration en H_2O_2

Le contrôle de concentration en peroxyde d'hydrogène est un facteur important pour garantir le succès du traitement au peroxyde d'hydrogène. En effet, si la concentration initiale est trop faible et que le composé est totalement consommé au cours de la réaction, le bois va subir une attaque d'anions hydroxyles provenant de la soude conduisant à la formation de quinones et de coniféraldéhydes et donc à un jaunissement et un assombrissement du bois tel qu'il a été décrit dans le **chapitre III.3.3 p.176**.

Pour vérifier que le peroxyde est toujours présent en fin de réaction (système 4 % H_2O_2 /1 % NaOH) et pour s'affranchir des réactions secondaires, un titrage au permanganate de potassium a été réalisé. La **figure 21** présente les résultats obtenus pour un traitement de duramen, la concentration initiale en peroxyde étant de 0,4 mol.L⁻¹.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

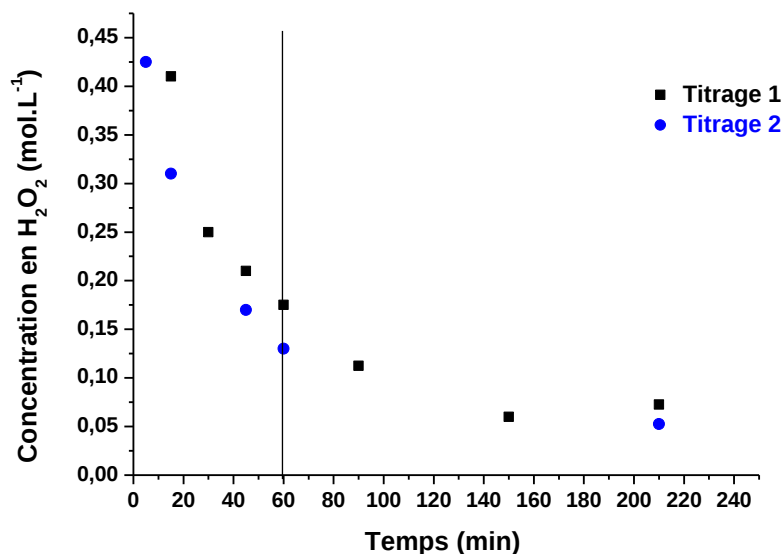


Figure 21 : Suivi de la concentration en H₂O₂ par titrage au KMnO₄ (traitement d'une poudre de duramen)

Dans l'étude décrite dans ce chapitre, la durée de traitement a été fixée à une heure (ligne noire figures 21 et 22).

Au bout de ce temps, le peroxyde d'hydrogène n'a pas été totalement consommé permettant de prévenir d'éventuelles réactions secondaires, cependant la concentration initiale déterminée par le titrage est surévaluée.

Afin de s'affranchir de cette limitation, un autre dosage a été mis en place, s'appuyant cette fois sur une détection spectrométrique plus juste (un titrage colorimétrique est souvent dépendant de la perception que l'opérateur a de la couleur et donc des résultats moins fiables peuvent être obtenus par cette méthode).

Un échantillon du milieu réactionnel est mis en présence d'une solution constituée de néocuproïne (2,10-diméthylphénanthroline, DMP) et de sulfate de cuivre II, méthode décrite dans les travaux de Baga *et al.* [22]. Le peroxyde d'hydrogène va oxyder ce dernier en cuivre I et aboutir à la formation d'un complexe $[2\text{Cu}(\text{DMP})_2]^+$. Ce complexe possède un maximum d'absorption à 454nm ce qui va permettre de réaliser le titrage, dont les résultats sont présentés en **figure 22**.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

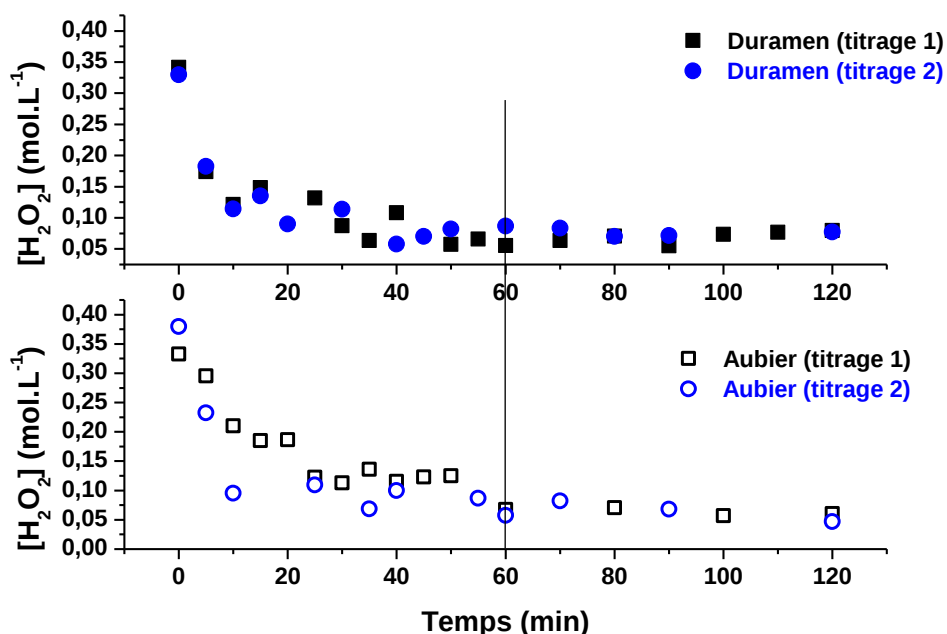


Figure 22 : Suivi de la concentration en H_2O_2 par titrage spectroscopique

La concentration suit ici une tendance similaire à celle évaluée à l'aide du titrage au $KMnO_4$ et cette fois la concentration initiale se situe dans une gamme attendue (inférieure à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$). Le peroxyde d'hydrogène n'est pas totalement consommé à la fin de la réaction et un palier est atteint au bout de 30 min de réaction, la durée de traitement fixée à 60 min est donc bien adaptée.

III.5. Evolution de la couleur des bois traités : vieillissement sous irradiation UV

Il a été montré dans ce chapitre qu'il était possible d'homogénéiser les couleurs du duramen et de l'aubier du bois de pin maritime par un traitement au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. Le bois traité devient alors beaucoup plus clair (augmentation des valeurs de L^*) et sa saturation baisse (diminution des valeurs de a^* et b^*). Il serait maintenant pertinent d'étudier l'évolution de ces poudres modifiées avant de passer à l'étape suivante c'est-à-dire le traitement de bois massif.

Le phénomène de photovieillissement du bois est connu et principalement dû à l'interaction du matériau avec les rayonnements UV. Il a été mentionné dans l'analyse bibliographique que ces rayonnements possèdent une énergie suffisante pour induire des réactions radicalaires au sein de la lignine.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Cela provoque une modification de la couleur qui va dépendre de l'essence de bois mais également de son exposition (un matériau en bois situé en intérieur ne vieillira pas de la même manière qu'un bois en extérieur exposé à la fois à la lumière et aux variations de conditions climatiques). L'exposition au soleil va également provoquer une élévation de la température à la surface du matériau (pouvant atteindre 60 °C et jusqu'à 90 °C pour des bois sombres [23]) et donc à terme un vieillissement thermique. Ce type de vieillissement est cependant négligeable dans le cadre de cette étude puisque les bois modifiés sont destinés à des utilisations en intérieur et donc subissent des hausses de température plus faibles.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'impact d'un vieillissement sous irradiation UV sur la couleur du bois et en particulier de voir si l'irradiation déstabilise l'homogénéisation ou non. Pour cela, des disques provenant de poudres traitées mais aussi de poudres non traitées ont été placées en chambre d'irradiation et les analyses colorimétriques ont été réalisées à intervalles réguliers. Les **figures 23 à 25** présentent l'évolution des valeurs de L*, a* et b* en fonction de la durée de l'irradiation, **le tableau 11 (p.190)** quant à lui montre les différences de valeurs des paramètres colorimétriques entre le 1^{er} et le dernier jour d'irradiation.

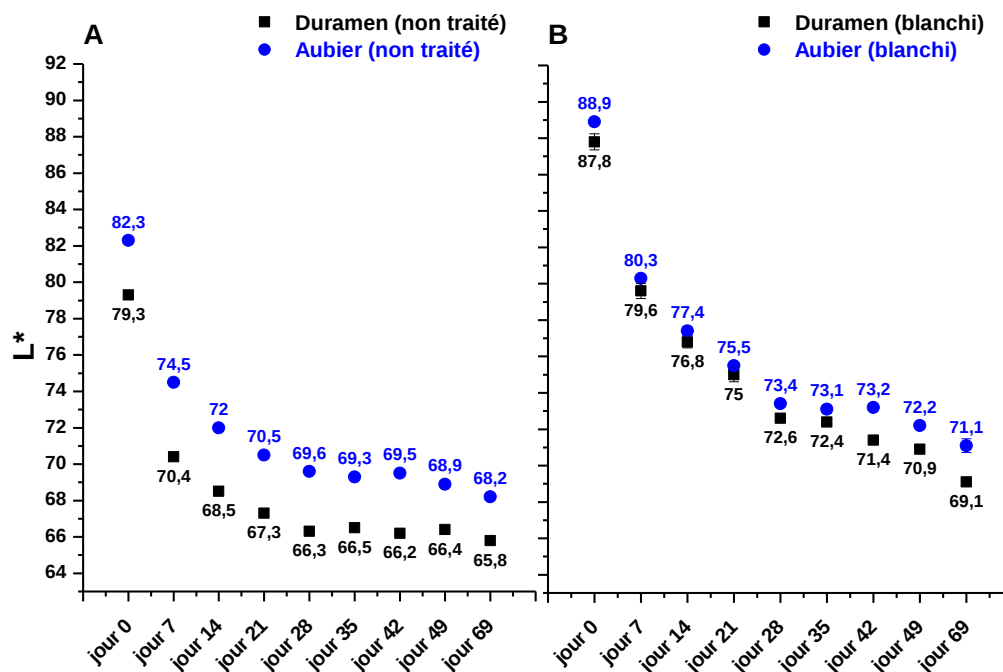


Figure 23 : Evolution du paramètre L* des bois non traités (A) (système 4 % H₂O₂/1% NaOH, 1 h @ 60 °C) ou blanchis (B) (lumière noire, pic d'émission maximal à 375 nm, irradiance à 365 nm I_{365 nm}=0,42 mW/cm²)

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

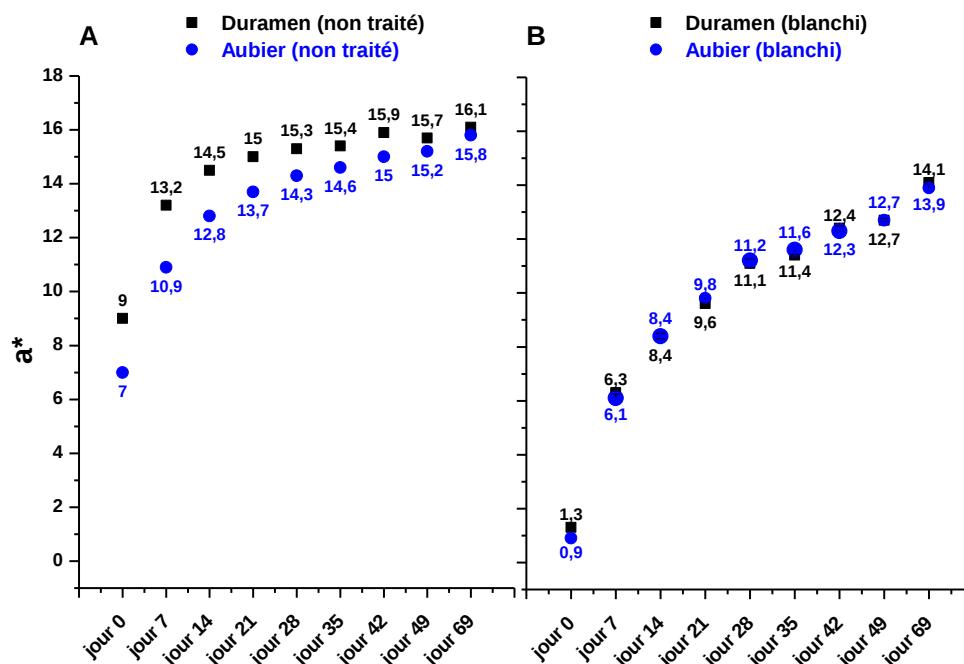


Figure 24 : Evolution du paramètre a^* des bois non traités (A) (système 4 % H_2O_2 / 1 % NaOH, 1 h @ 60 °C) ou blanchis (B) (lumière noire, pic d'émission maximal à 375 nm, irradiance à 365 nm $I_{365nm} = 0,42 \text{ mW/cm}^2$)

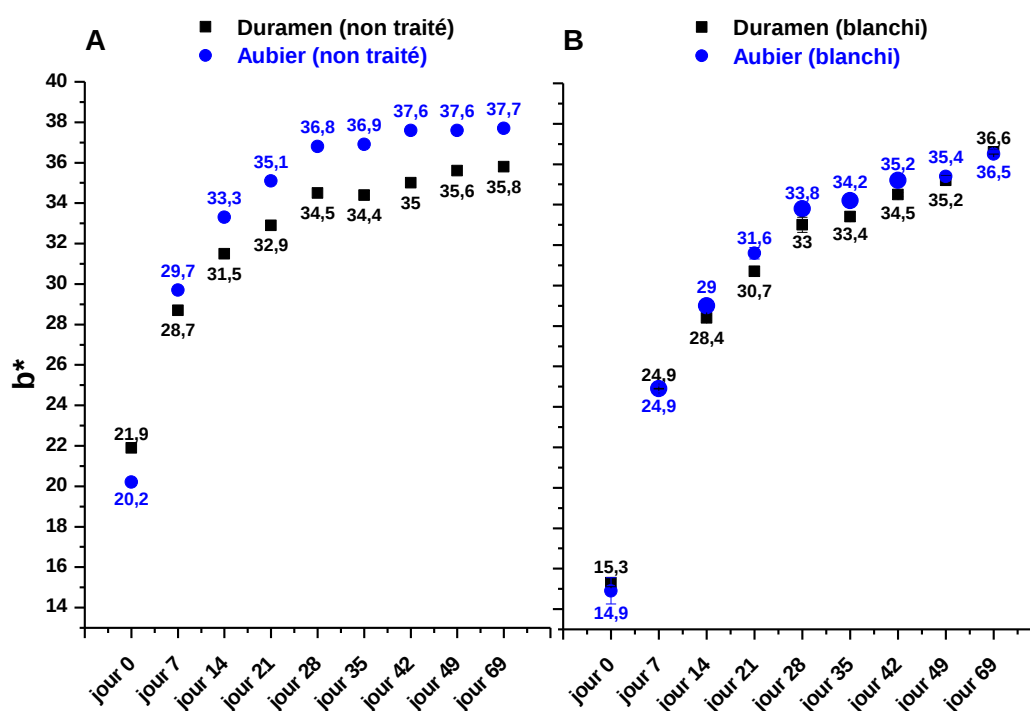


Figure 25 : Evolution du paramètre b^* des bois non traités (A) (système 4 % H_2O_2 / 1% NaOH, 1 h @ 60 °C) ou blanchis (B) (lumière noire, pic d'émission maximal à 375 nm, irradiance à 365 nm $I_{365nm} = 0,42 \text{ mW/cm}^2$)

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Un changement de couleur brutal est très rapidement suivi par une stabilisation à partir du 28^{ème} jour d'irradiation. Cette modification est caractérisée par une baisse des valeurs de L^* (assombrissement du bois) et également une augmentation des valeurs de a^* et b^* . Ce dernier est d'ailleurs le paramètre subissant l'évolution la plus importante, que ce soit pour le bois non traité ou pour le bois blanchi (**tableau 11**). Cette évolution de b^* est le témoin du jaunissement du bois caractéristique du vieillissement sous irradiation UV. Le bois blanchi subit un phénomène de réversion de couleur dû à la photo-oxydation des leucochromophores générés durant le traitement au peroxyde d'hydrogène. Ces composés non colorés vont alors former des structures quinoniques absorbant le rayonnement dans le proche UV et le visible (300 à 450 nm) et engendrer le jaunissement du bois [24]–[27]. Le **schéma 1** montre la formation de quinones (colorées) à partir d'hydroquinone (incolores) [28].

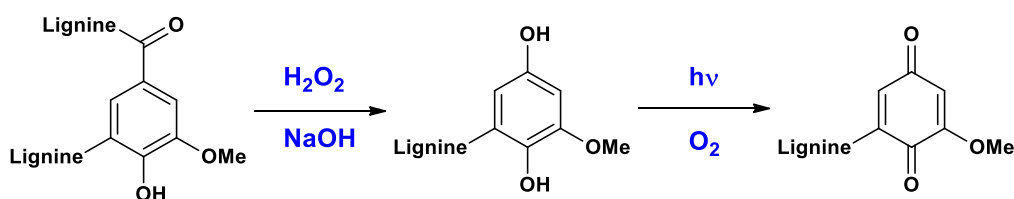


Schéma 1: Formation d'hydroquinone (leucochromophore) par le traitement H_2O_2 / $NaOH$ puis de paraquinone par irradiation UV

Le **schéma 2** montre la formation d'orthoquinone dans une cycle phénolique de la lignine sous l'effet de l'irradiation lumineuse.

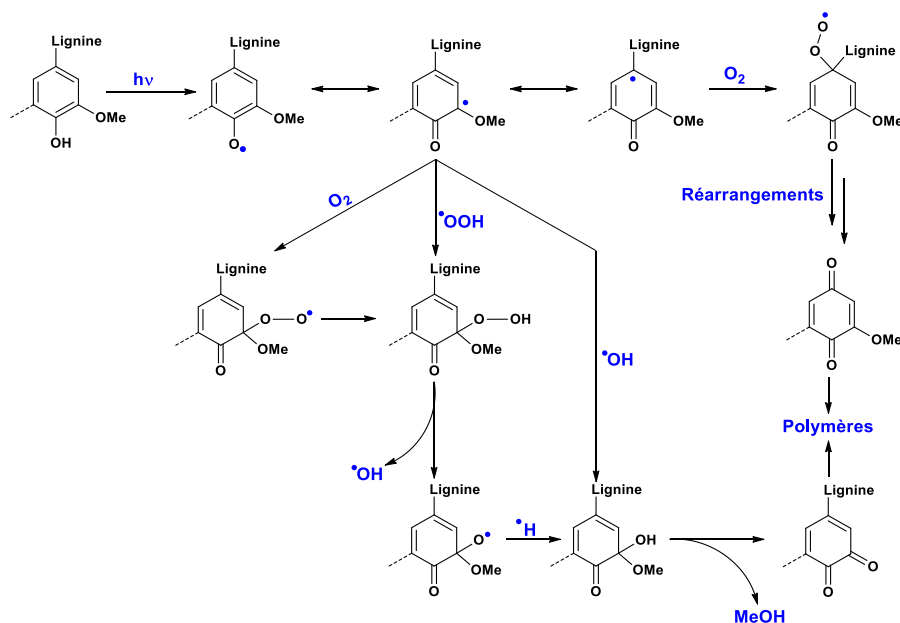


Schéma 2 : Formation de quinones sous l'effet d'une irradiation (amorçage : radical phénoxy) [28], [29]

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Tableau 11 : Valeurs de ΔL^* , Δa^* et Δb^* déterminées entre le 1er et le dernier jour d'irradiation

$\Delta L^*_{J69/J0}$ duramen		$\Delta L^*_{J69/J0}$ aubier		$\Delta a^*_{J69/J0}$ duramen		$\Delta a^*_{J69/J0}$ aubier	
Non traité	Blanchi	Non traité	Blanchi	Non traité	Blanchi	Non traité	Blanchi
13,5	18,7	14,1	17,8	7,1	12,8	8,8	13

$\Delta b^*_{J69/J0}$ duramen		$\Delta b^*_{J69/J0}$ aubier	
Non traité	Blanchi	Non traité	Blanchi
13,9	21,3	17,5	21,6

La **figure 26** présente l'évolution des valeurs du $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ au cours de l'irradiation. L'homogénéisation de la couleur entre duramen et aubier apportée par le traitement au peroxyde d'hydrogène est conservée pendant le vieillissement sous irradiation UV (les Δa^* et Δb^* entre aubier et duramen restent faibles tout au long de l'irradiation, seul le ΔL^* augmente en fin de traitement ce qui explique l'accroissement du ΔE).

La **figure 27** montre l'évolution de la couleur du duramen et de l'aubier après traitement au peroxyde d'hydrogène et après vieillissement sous irradiation UV.

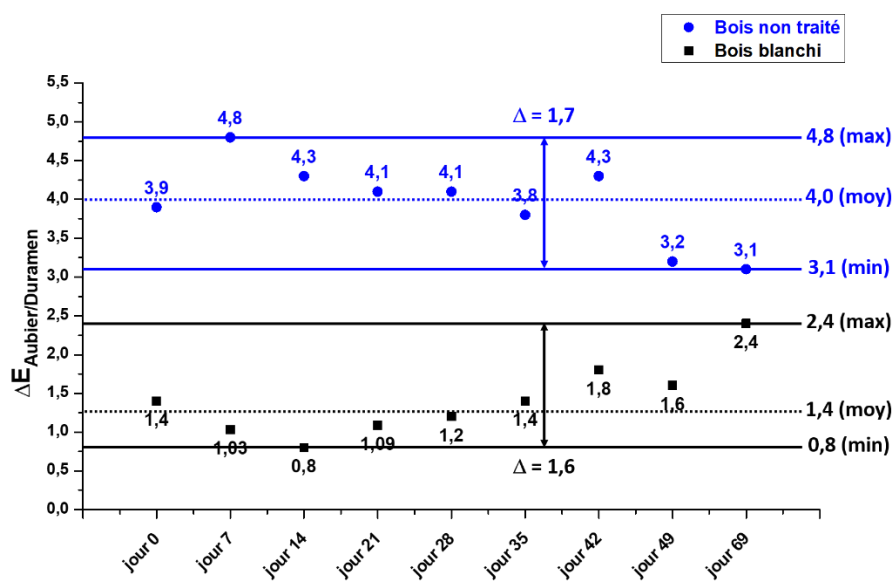


Figure 26: Evolution du $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ des bois blanchis ou non traités au cours du vieillissement sous irradiation UV

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime



Figure 27 : Disques de bois non traités, blanchis et blanchis/irradiés

Des analyses de spectroscopies infrarouge (**figures 28 et 29**) ont été mises en place pour suivre l'évolution des modifications chimiques du bois au cours de l'irradiation. Deux changements peuvent être observés sur les spectres des bois irradiés (aussi bien non traités que blanchis) :

- Apparition d'une bande vers $1710-1730\text{ cm}^{-1}$: elle est caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{O}$ des quinones qui se forment par oxydation de la lignine.
- Diminution de l'intensité de la bande vers 1510 cm^{-1} correspondant à une rupture des liaisons $\text{C}=\text{C}$ de la lignine sous l'effet de l'irradiation [30]. Cette diminution d'intensité doit également être retrouvée pour deux autres bandes (la 1^{ère} vers 1450 cm^{-1} et la 2^{de} vers 1410 cm^{-1}).

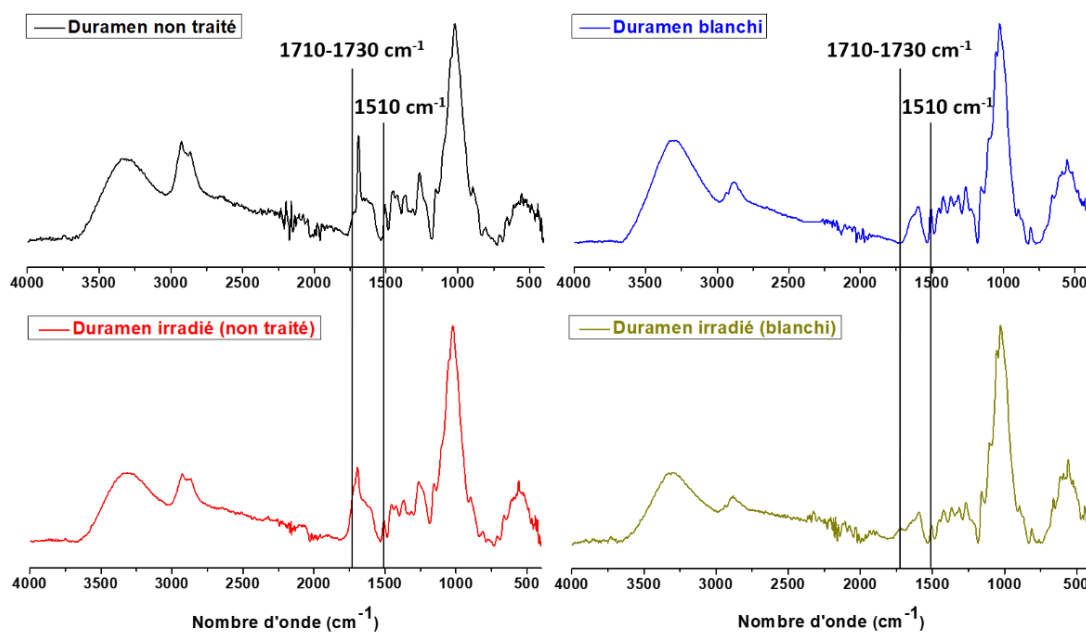


Figure 28 : Spectres ATR des poudres de duramen (non traitées ou blanchies) avant et après vieillissement sous irradiation UV

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

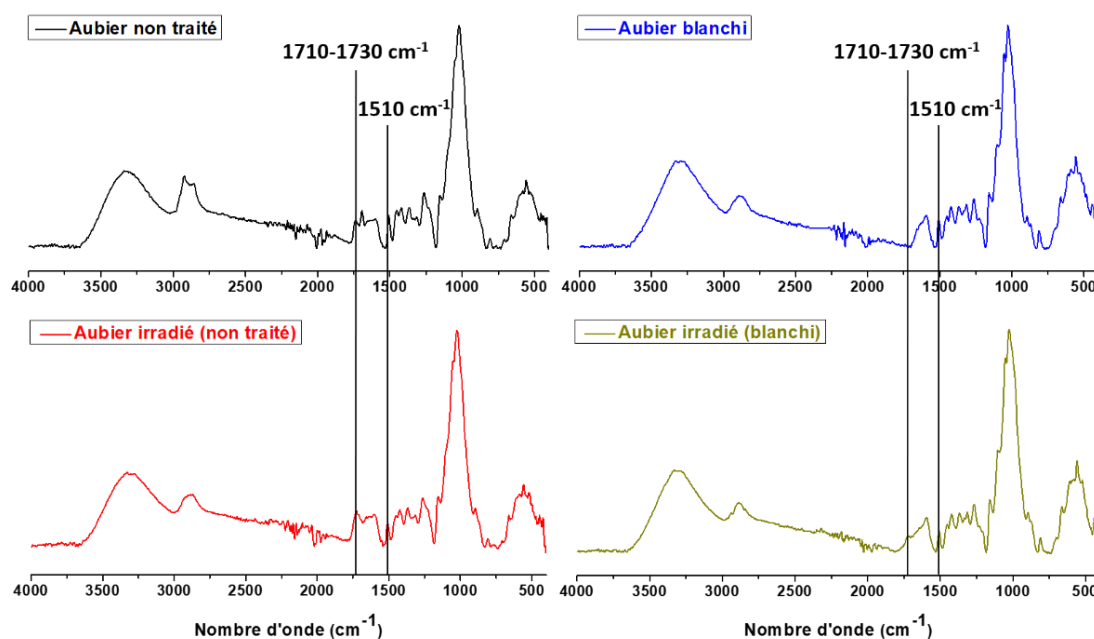


Figure 29 : Spectres ATR des poudres d'aubier (non traitées ou blanchies) avant et après vieillissement sous irradiation UV

III.6. Bilan et perspectives

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les effets d'un traitement issu des procédés papetiers sur le bois de pin maritime : le procédé au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

Dans la première partie, ce sont les impacts de ce traitement sur la couleur et la composition chimique du duramen et de l'aubier qui ont été mis en évidence. Il a été montré que la couleur du bois traité s'éclaircissait (augmentation des valeurs de L^*), associé à une baisse de la saturation (diminution des valeurs de a^* et b^*). Ce changement aboutit à une homogénéisation du bois ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ plus faible que celui du bois non traité) et peut être associé à deux phénomènes :

- Une extraction des chromophores de faibles masses molaires : l'alcalinité de la solution permet de générer des composés chargés tels que des phénolates, des alcoolates ou des carboxylates dont la solubilité est plus importante que les composés non chargés. Les analyses de spectroscopie RMN ^{13}C ont révélées que les acides gras étaient les seuls composés à être peu affectés par cet environnement alcalin, ces derniers étant retrouvés dans les bois traités.
- Une modification des chromophores non extractibles (lignine, dérivés complexes d'extractibles). Elle peut aboutir à une dégradation entraînant une perte de masse qui a pu être mesurée après séchage du bois traité.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Des expériences intermédiaires ont été mises en place pour tester l'effet de chaque constituant de la solution de traitement (eau, métasilicate de sodium, soude). La différence de couleur a pu être réduite pour chacun d'entre eux (extraction de molécule hydrosoluble pour le traitement à l'eau, extraction sous l'effet du pH pour le métasilicate et la soude). Un assombrissement et un jaunissement du bois est observé lors du traitement soude + métasilicate, dû à la formation de quinones ou de structures de type coniféraldéhyde absorbant entre 350 et 450nm. Le jaunissement du bois s'intensifie avec l'augmentation de la concentration en soude dans le milieu réactionnel.

Après cette étude préliminaire, différents paramètres ont été variés :

- Le pourcentage en soude dans le milieu réactionnel pour le traitement au peroxyde d'hydrogène : la clarté est maximale pour le pourcentage en soude le plus faible et diminue en augmentant la quantité en NaOH. La meilleure homogénéisation de couleur entre duramen et aubier est obtenue pour 2 pourcentages 1 et 1,8 % (respectivement $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ de 1,2 et 2,2 contre 7,5 pour le bois non traité).
- La durée de traitement : différentes expériences ont été mises en place (pour 1 et 1,8 % en soude) en faisant varier le temps d'immersion du bois dans la solution de traitement (10, 30, 60 et 120 min). La différence de couleur entre duramen et aubier diminue en augmentant le temps de réaction. Au-delà d'1 heure de réaction, le changement de couleur n'est plus significatif.
- Suivi de la concentration en peroxyde d'hydrogène : si la quantité initiale en H_2O_2 est trop faible et que ce dernier est totalement consommé, des réactions secondaires entre le bois et les ions hydroxyles provenant de la soude apparaissent. Un suivi spectroscopique (suivi de l'absorbance du complexe $[\text{2Cu}(\text{DMP})_2^+]$ à 454 nm) a été réalisée pour le système 4 % H_2O_2 / 1 % NaOH et a montré la présence d'une quantité résiduelle en peroxyde suffisante pour prévenir ces réactions secondaires.

Dans la dernière partie, le vieillissement des matériaux traités a été étudié et pour cela des expériences d'irradiation UV ont été mises en place. Des échantillons n'ayant subi aucun traitement ont également été irradiés pour comparer l'évolution.

Les bois irradiés subissent un changement de couleur brutal caractérisé par une diminution des valeurs de L^* (assombrissement du bois) et une augmentation des valeurs de a^* et b^* . Ce dernier subit la plus forte évolution ce qui est dû à la formation de quinones pendant le processus (confirmation par les analyses de spectroscopie infrarouge).

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

Les bois traités subissent un changement de couleur plus important en raison du phénomène de réversion de couleur des leucochromophores générés pendant le traitement au peroxyde d'hydrogène. L'homogénéité de couleur entre duramen et aubier des échantillons modifiés n'est pas altérée par le vieillissement UV.

Le phénomène de réversion de couleur n'a pas d'impact négatif sur la différence de couleur entre le duramen et l'aubier. Il est cependant possible d'éviter ce jaunissement du bois en empêchant l'amorçage des radicaux et pour cela trois démarches peuvent être envisagées :

- Une modification chimique des fonctions -OH par des réactions d'estérification, d'éthérification ou de carbamoylation (cf : **chapitre bibliographique I.3.3.2, p.72-75**). Le bois acétylé ou alkylé est particulièrement stable face au photovieillissement[31], [32] à condition que le taux de fonction modifiées soit supérieur à 10%[33] (**schéma 3**).
- Une modification des fonctions carbonyles : réduction des liaisons α -carbonyles, réactions d'hydrogénation catalytique, réaction d'acétylation des quinones (acétoxylation de Thiele-Winter en présence d'anhydride acétique et d'acides forts[34]) (**schéma 3**).
- L'ajout de composés stabilisants par l'application d'une couche de finition (pour le bois massif ou pour le papier). Ces additifs vont prévenir la formation de structures colorées en réagissant à la place des chromophores de la lignine.

Le **schéma 4**[18] montre les structures couramment utilisées pour stabiliser la couleur du bois ou des pâtes à papiers blanchies.

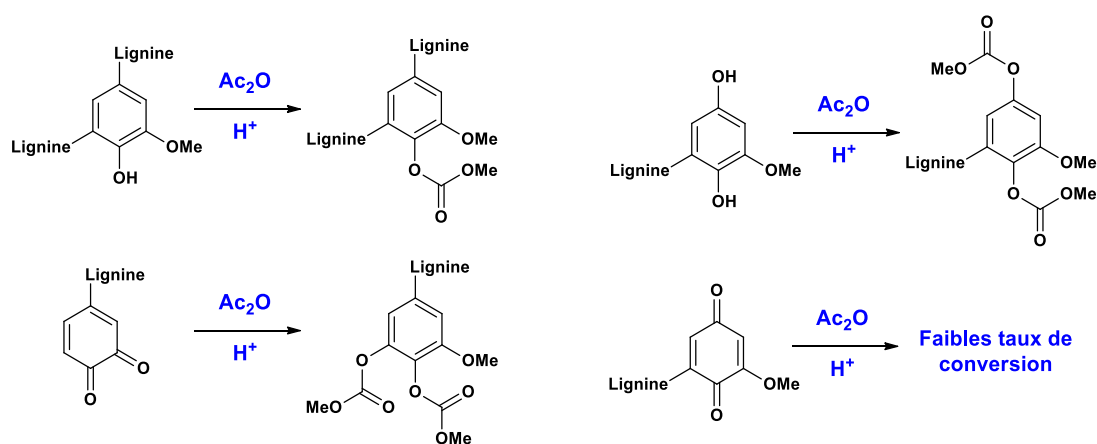
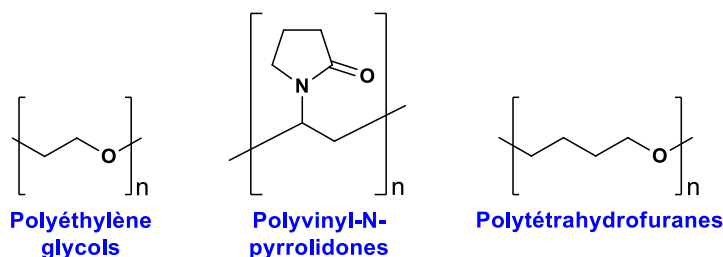


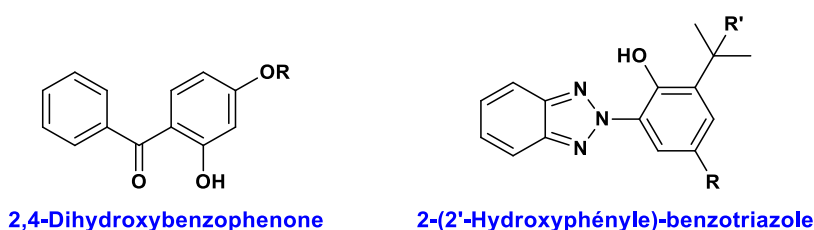
Schéma 3: Réactions d'acétylation sur les différents chromophores et leucochromophores de la lignine

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

- Polymères



- Absorbeurs d'UV



- Anti-oxydant pour les pâtes à papier à haut rendement (*High Yield Pulp, HYP*)

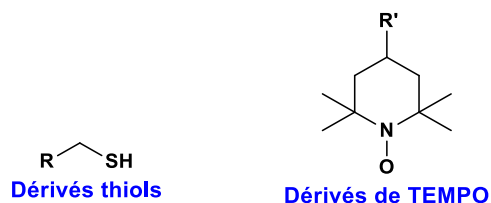


Schéma 4 : Additifs utilisés pour limiter le phénomène de réversion de blancheur sous l'effet de l'irradiation UV

III.7. Références

- [1] « T 204 cm-97 : "Solvent extraction of wood and pulp" ». TAPPI Press, mars 12, 2007.
- [2] R. Ekman et B. Holmbom, « The wood extractives in alkaline peroxide bleaching of groundwood from Norway spruce », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 4, n° 3, p. 188-191, 1989.
- [3] B. Holmbom, R. Ekman, R. Sjöholm, C. Eckerman, et J. Thornton, « Chemical changes in peroxide bleaching of mechanical pulps », *Pap. Darmstadt*, vol. 45, n° 10A, p. V16-V22, 1991.
- [4] *Pitch control, resin, and deresination*. Atlanta: Tech Assn Of Pulp & Paper, 2000.
- [5] K. E. Sundberg, B. R. Holmbom, et A. V. Pranovich, « Chemical Changes in Thermomechanical Pulp at Alkaline Conditions », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 23, n° 1, p. 89-112, janv. 2003.
- [6] K. E. Sundberg, A. C. Sundberg, J. W. Thornton, et B. R. Holmbom, « Pectic acids in the production of wood-containing paper », *Tappi J.*, vol. 81, n° 7, p. 131-136, 1998.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

- [7] A. V. Pranovich, B. Holmbom, et R. Sjöholm, « Characterization of dissolved lignins in thermomechanical pulp suspensions », in *European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Sweden*, 1994, p. 219-222.
- [8] A. V. Pranovich, M. Reunanen, R. Sjöholm, et B. Holmbom, « Dissolved Lignin and Other Aromatic Substances in Thermomechanical Pulp Waters », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 25, n° 3, p. 109-132, juill. 2005.
- [9] C. C. Almada, « Étude sur la dépolymérisation catalytique de la lignine en milieu oxydant : vers la production d'aromatiques biosourcés », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2015.
- [10] J. Brand, « Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2016.
- [11] D. Rosu, C.-A. Teaca, R. Bodirlau, et L. Rosu, « FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 99, n° 3, p. 144-149, juin 2010.
- [12] X. Colom, F. Carrillo, F. Nogués, et P. Garriga, « Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, n° 3, p. 543-549, janv. 2003.
- [13] S. Dumitriu, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. CRC Press, 1998.
- [14] Q. Miao, G. Zhong, L. Chen, et L. Huang, « Influence of Alkaline Treatment and Alkaline Peroxide Bleaching of Aspen Chemithermomechanical Pulp on Dissolved and Colloidal Substances », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, p. 2544-2548, janv. 2014.
- [15] G. Gellerstedt et R. Agnemo, « The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part III. The oxidation of conjugated carbonyl structures », *Acta Chem Scand B*, vol. 34, n° 0, p. 4, 1980.
- [16] L. Savoye, « Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [17] W. Giust, F. McLellan, et P. Whiting, « Alkali darkening and its similarities to thermal reversion », *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 17, n° 3, p. J73-J79, 1991.
- [18] A. Castellan et S. Grelier, « Color and Color Reversion of Cellulosic and Lignocellulosic Fibers », in *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, p. 531-551.
- [19] M. Douek et D. A. I. Goring, « Microscopical studies on the peroxide bleaching of Douglas fir wood », vol. 10, p. 29-38, 1976.
- [20] A. Yamamoto, A. Rohumaa, M. Hughes, T. Vuorinen, et L. Rautkari, « Surface modification of birch veneer by peroxide bleaching », *Wood Sci. Technol.*, vol. 51, nov. 2016.
- [21] T. Liang et L. Wang, « An environmentally safe and nondestructive process for bleaching birch veneer with peracetic acid », *J. Clean. Prod.*, vol. 92, p. 37-43, avr. 2015.

Chapitre III : Traitement au peroxyde d'hydrogène : Homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime

- [22] A. N. Baga, G. R. A. Johnson, N. B. Nazhat, et R. A. Saadalla-Nazhat, « A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution », *Anal. Chim. Acta*, vol. 204, p. 349-353, 1988.
- [23] L. Tolvaj, L. Persze, et L. Albert, « Thermal degradation of wood during photodegradation », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 105, n° 1, p. 90-93, oct. 2011.
- [24] L. Tolvaj et O. Faix, « Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. 1. Effect of UV Light », *Holzforschung*, vol. 49, n° 5, p. 397-404, janv. 1995.
- [25] B. Ruffin et A. Castellan, « Photoyellowing of peroxide-bleached lignin-rich pulps: A photochemical study on stilbene-hydroquinone chromophores issued from β -5 units of lignin during refining and (or) bleaching », *Can. J. Chem.*, vol. 78, n° 1, p. 73-83, 2000.
- [26] A. Castellan, A. Nourmamode, N. Colombo, C. Jaeger, C. Noutary, et J. H. Zhu, « Discoloration of phenolic carbonyl-free lignin model molecules, milled wood lignin (MWL) and peroxide MWL in the solid state; Approach to the mechanism of protection of high-yield pulps against photoyellowing by reducing agents using 3, 4-dimethoxy- α -(2'-methoxyphenoxy) acetophenone as a lignin model », in *6th Int. Symp. Wood Pulp. Chem*, 1991, p. 151-158.
- [27] J. Parkås, M. Paulsson, S. Li, K. Lundquist, et U. Westermarck, « Photoyellowing behavior of non-phenolic lignin models representative of end groups and β -ether structures », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 19, n° 2, p. 146-154, 2004.
- [28] M. Paulsson et J. Parkås, « Review: Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps - Mechanisms and preventive methods », *BioResources*, vol. 7, n° 4, p. 5995-6040, août 2012.
- [29] S. Y. Lin et K. P. Kringstad, « Some reactions of photoinduced discoloration of lignin », *Nor. Skogind.*, vol. 25, n° 9, p. 252-+, 1971.
- [30] S.-Y. Park *et al.*, « Photodegradation of Natural Wood Veneer and Studies on Its Color Stabilization for Automotive Interior Materials », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 38, n° 4, p. 301-312, juill. 2018.
- [31] Y. Dong *et al.*, « Assessment of the Performance of Furfurylated Wood and Acetylated Wood: Comparison among Four Fast-Growing Wood Species », *BioResources*, vol. 11, n° 2, Art. n° 2, mars 2016.
- [32] M. Kiguchi, « Photo-Deterioration of Chemically Modified Wood Surfaces : Acetylated wood and alkylated wood », *Jpn. Agric. Res. Q.*, vol. 31, n° 2, p. 147-154, avr. 1997.
- [33] P. D. Evans, « Review of the weathering and photostability of modified wood », *Wood Mater. Sci. Eng.*, vol. 4, n° 1-2, p. 2-13, mars 2009.
- [34] « Thiele-Winter Acetoxylation », in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, American Cancer Society, 2010, p. 2762-2765.

Chapitre IV :

Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Sommaire

IV.1. Introduction.....	201
IV.2. Matériels et méthodes	202
IV.2.1. Matériels.....	202
IV.2.1.1. Echantillons de bois	202
IV.2.1.2. Produits chimiques.....	203
IV.2.2. Méthodes	204
IV.2.2.1. Broyage des échantillons de bois.....	204
IV.2.2.2. Traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif.....	204
IV.2.2.3. Ozonation du bois en solution	204
IV.2.2.4. Ozonation de bois humidifié.....	205
IV.2.2.5. Extraction solide/liquide	206
IV.2.2.6. Détermination de la teneur en eau	206
IV.2.2.7. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée	207
IV.2.2.8. Analyses colorimétriques	207
IV.3. Traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif : substitution de la soude	207
IV.4. Ozonation de poudres de bois.....	212
IV.4.1. Procédé en solution.....	212
IV.4.1.1. Modification de la couleur et impact du traitement sur la composition chimique des poudres.....	212
IV.4.1.2. Influence de l'ozonation sur les extractibles.....	217
IV.4.2. Ozonation de bois humidifié	220
IV.5. Conclusion	225
IV.6. Références	227

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

IV.1. Introduction

Dans le chapitre III, il a été montré que le traitement au peroxyde d'hydrogène était adapté pour homogénéiser la couleur des poudres de duramen et d'aubier, aboutissant à un blanchiment du bois. Sous l'effet d'un vieillissement sous irradiation UV, les matériaux subissent un phénomène de réversion de blancheur, cependant, puisqu'ils évoluent de manière identique la couleur reste homogène. Cette étude a été poursuivie et deux nouveaux procédés ont été testés : le premier est un traitement au peroxyde d'hydrogène dans lequel la soude a été remplacée par une base alternative : l'hydroxyde de magnésium, et le second s'appuyant sur l'utilisation d'un autre composé oxydant : l'ozone.

Traitement au peroxyde d'hydrogène et hydroxyde de magnésium : la soude est le composé alcalin le plus utilisé dans les procédés de blanchiment basés sur la chimie du peroxyde. L'alcalinité apportée par cette molécule permet la solubilisation des extractibles mais aussi de divers composés de dégradation de la lignine ou des polysaccharides (cellulose, hémicelluloses). L'ensemble de ces produits de dégradation va former des suspensions colloïdales pouvant engendrer des problèmes d'obstruction des réacteurs. Ils vont également constituer une matière polluante obligeant les industries à mettre en place une étape de purification des effluents. La production industrielle de soude par procédé d'électrolyse est étroitement liée à la production de dichlore, ce qui peut poser un problème dans un contexte de réduction de l'impact environnemental des procédés chimiques. La diminution de la demande en dichlore, de par son caractère polluant, entraîne par conséquent une baisse de la production de soude. Néanmoins la demande en hydroxyde de sodium étant toujours présente, le recours à d'autres méthodes d'obtention plus coûteuses est alors nécessaire.

Face à ces différentes problématiques, la substitution de la soude dans les procédés de blanchiment représente un enjeu environnemental et commercial majeur. L'ammoniac utilisé pour le prétraitement de la biomasse dans les procédés de bioraffinerie (fragmentation des hémicelluloses) [1], [2] pourrait être un candidat potentiel. Cependant, sa très forte toxicité (exacerbée dans les milieux alcalins) [3], [4] ou sa décomposition au cours du procédé en présence d' H_2O_2 [1] représente un frein pour son utilisation dans ce projet. L'une des bases alternatives ayant fait l'objet de nombreuses études est l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ [5]–[9], dont l'utilisation présente plusieurs avantages :

- Étant peu soluble dans l'eau ($6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à 25 °C contre 1111 g.L^{-1} pour la soude), la libération des ions hydroxydes est plus progressive ce qui permet de tamponner le pH et

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

limite ainsi les réactions de dégradation du peroxyde qui peuvent survenir à pH trop élevé [10], [11].

- Il a été montré que la quantité résiduelle en H_2O_2 était plus importante lorsque $Mg(OH)_2$ était utilisé à la place de la soude, ce qui permet de limiter les réactions secondaires de jaunissement [12]. L'étude de Leduc *et al.* [13] a permis de démontrer que la substitution de la soude par une quantité plus faible de $Mg(OH)_2$ (1,5%_m pour 3%_m de NaOH) permettait d'obtenir le même taux résiduel en H_2O_2 et donc un meilleur blanchiment.

L'ozonation du bois : l'ozone est un composé oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène (potentiel d'oxydation E° de 2,7 pour l'ozone et de 1,72 pour le peroxyde d'hydrogène), produit à partir d'air ou d'oxygène par un générateur d'ozone. L'efficacité de l'ozonation est dépendante du pH du milieu réactionnel et de la température [14], [15]. Dans les industries papetières, ce composé est utilisé dans les procédés TCF (*Totally Chlorine Free*) pour le blanchiment des pâtes à papier au même titre que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène.

L'ozone représente donc un candidat de choix dans le cadre de cette thèse et les effets de ce procédé sur l'homogénéisation de la couleur du bois de pin maritime ont été étudiés. Plusieurs expériences ont été menées :

- Une ozonation en solution : la poudre de bois a été dispersée dans une solution aqueuse et l'ozone a été diffusé dans l'atmosphère du réacteur. La modification des extractibles par le procédé a été étudié par analyses IR après extraction.
- Un traitement à l'ozone de poudre de bois humidifiée : dans ce cas, une étape d'humidification a été mise en place au préalable afin de contrôler la teneur en eau du bois à traiter. Par la suite, les effets sur la modification de la couleur par ozonation ont été étudiés.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Matériels

IV.2.1.1. Echantillons de bois

Les données relatives aux échantillons utilisés dans ce chapitre sont renseignées dans le **tableau 1** (pour rappel, le tableau général présentant l'ensemble des bois collectés pour ce travail de thèse peut être retrouvé dans le **chapitre II.2.1.1. p.111**). Deux types de bois ont été employés pour cette étude :

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

- L'échantillon 1 a servi pour le traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif et également pour les expériences d'ozonation en solution.
- L'échantillon 3 a quant à lui été utilisé pour l'ozonation de bois humidifiés.

Tableau 1 : Données relatives aux échantillons de bois 1 et 3

Numéro d'échantillon	Lieu de prélèvement	Date de prélèvement	Age de l'arbre	Humidité du bois	Type d'échantillonnage
Echantillon 1	Gascogne Bois, Site de St Symphorien	17 Mars 2017	60-70 ans	Humidité élevée	Sélection d'un billon hautement duraminisé en début de ligne « gros bois » (au moins 60 cm de diamètre, âgés d'au minimum 40 ans). Les planches ont été collectées et découpées en plaquettes de 10*5*2 cm ³
Echantillon 3	Gascogne Bois, site de Castets	11 Septembre 2017	/	Bois sec	5 planches prélevées aléatoirement en sortie de ligne de rabotage Une de ces planches a été choisie pour son duramen rouge et la grande différence de couleur avec l'aubier et découpée en plaquettes de 12*10*2 cm ³ . Ces échantillons ont été conservés à température ambiante (pas de risque de développement de pourriture en raison de leur taux d'humidité bas) et à l'abri de la lumière.

IV.2.1.2. Produits chimiques

Du peroxyde d'hydrogène (35 % en solution aqueuse, H₂O₂, ACROS Organics), de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 98 %, pellets, Alfa Aesar), du métasilicate de sodium (Na₂SiO₃, Sigma Aldrich) et de l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂, Honeywell Fluka) ont été utilisés pour le traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif.

De l'ozone produit à partir d'air par un générateur d'ozone C-L010-DT (2 g/h, 10 L/min) et de l'iodure de potassium (KI) ont été employés pour l'ozonation du bois.

De l'acétone (99,5+ %, ACROS Organics) et du dichlorométhane (≥98 %, VWR) ont servis pour les extractions Soxhlet.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

IV.2.2. Méthodes

IV.2.2.1. Broyage des échantillons de bois

Le duramen et l'aubier des plaquettes de pin maritime ont tout d'abord été isolés puis sciés en échantillons plus petits pour faciliter le broyage. Au préalable, ils ont été laissés une journée à l'air libre pour équilibrer le taux d'humidité. Deux opérations ont été mises en place :

- Un broyage dit grossier réalisé à l'aide d'un broyeur à couteaux Retsch SM 100 permettant d'obtenir une poudre (A) d'une finesse finale 4 mm.
- Un broyage fin effectué à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge à rotor Retsch ZM 200, pour obtenir une poudre d'une granulométrie de 0,45 mm (40 mesh).

Avant le procédé, la poudre a été plongée dans de l'azote liquide afin d'éviter la perte de composés volatils (élévation de température pendant la procédure) et pour améliorer le broyage.

Les poudres ont ensuite été stockées au congélateur à -20 °C afin d'éviter toute perte de composés volatils et empêcher le développement de pourritures.

IV.2.2.2. Traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif

Un volume d'eau distillée (masse égale à 20 fois la masse de bois préalablement pesée) est prélevé et placé dans un ballon. 0,4 %_m de métasilicate de sodium, x %_m de soude (x= 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 ou 0) et y %_m d'hydroxyde de magnésium (y= 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ou 1) sont rajoutés et le ballon est disposé dans un bain d'huile sous agitation. Lorsque la température de la solution atteint 60 °C, 4 %_v de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 35 % sont rajoutés au mélange puis le bois est introduit dans le ballon. L'agitation est intensifiée pour permettre une meilleure dispersion de la poudre. Au bout d'une heure, le mélange est filtré sur Buchner (papier filtre qualitatif grade 113) et la poudre est rincée jusqu'à ce que le pH soit neutre (vérification par papier pH à la sortie de l'entonnoir). La poudre est ensuite placée dans une coupelle en aluminium tarée puis mise dans une étuve à 50 °C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12 h. La poudre traitée et séchée est ensuite conservée à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

IV.2.2.3. Ozonation du bois en solution

Le ratio poudre de bois/solution pour ces expériences a été fixé à 1/25, la température du bain à 25 °C et le temps de réaction à 2 h.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

250 mL d'eau déionisée ont été introduits dans un ballon tricol de 500 mL, équipé d'un barreau aimanté. Le tricol a été placé dans un bain thermostaté à 25 ± 1 °C et 10 g de bois ont été ajoutés sous agitation vigoureuse. L'entrée du tricol est reliée à un générateur d'ozone C-L010-DT (production d'ozone à partir d'air, 2 g/h, 10 L/min) et la sortie est reliée à une fiole contenant une solution d'iodure de potassium (KI, 30 g/L) destinée à piéger l'ozone résiduel (**figure 1**). Ce dernier est diffusé dans l'atmosphère du milieu réactionnel et au bout de 2 h de réaction, la poudre est filtrée sur Buchner (filtre qualitatif grade 113) et rincée.

Elle est ensuite placée dans une coupelle en aluminium tarée puis mise dans une étuve à 50 °C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12 h. La poudre traitée et séchée est ensuite conservée à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

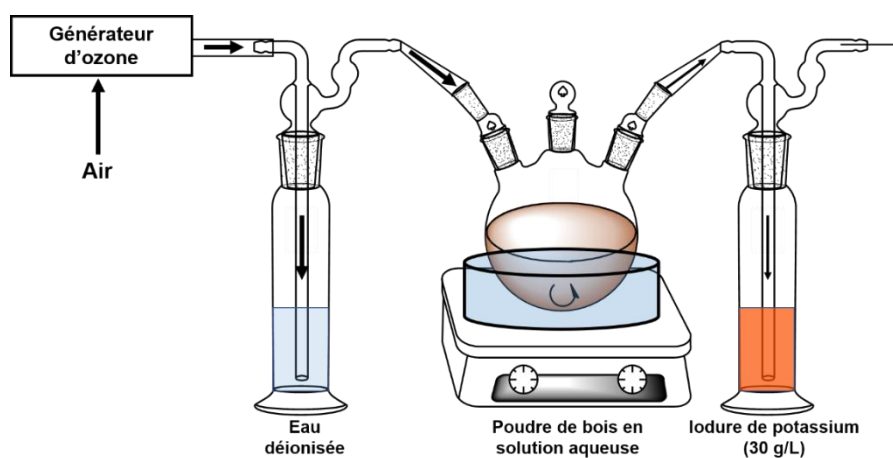


Figure 1: Montage de la réaction d'ozonation du bois en solution

IV.2.2.4. Ozonation de bois humidifié

Les expériences réalisées dans les études de Ben'ko [16] et Mamleeva [17] ont servi de base pour la mise en place de ce traitement. Une masse de bois sec est placée dans un réacteur et un volume d'eau (masse correspondant à un pourcentage massique de cette masse de bois) est ajouté. Le réacteur fermé est placé dans une étuve à 40 °C pendant 1 semaine pour permettre une bonne répartition de l'eau dans le bois. L'objectif est d'obtenir un échantillon avec une teneur en eau contrôlée, qui sera vérifiée avant les expériences d'ozonation.

La **figure 2** détaille le montage expérimental mis en place pour ces traitements.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

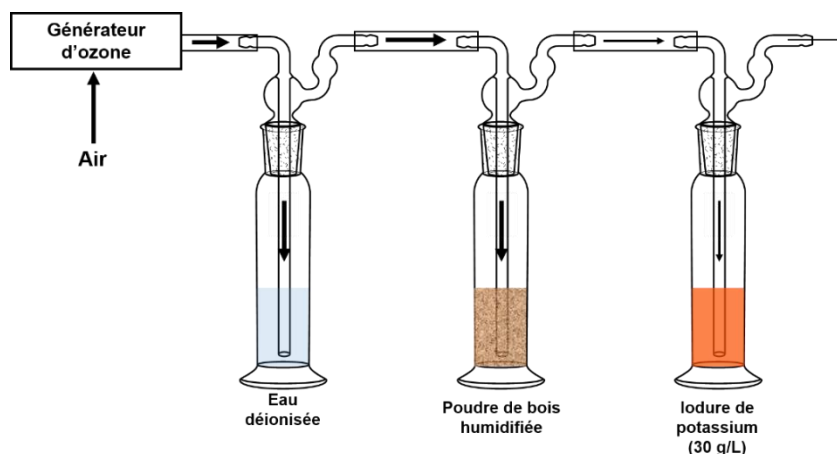


Figure 2 : Montage de la réaction d'ozonation du bois humidifié

L'ozone diffuse à travers le bois et l'excédent est piégé par la solution d'iodure de potassium. Au bout d'une heure de réaction, la poudre est récoltée et placée dans une coupelle en aluminium tarée puis mise dans une étuve à 50 °C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12 h. La poudre traitée et séchée est ensuite conservée à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

IV.2.2.5. Extraction solide/liquide

Des expériences d'extractions ont été menées d'après les normes définies par la méthode TAPPI T 204 cm-97 [18]. La poudre de bois est placée dans une cartouche en fibre de cellulose et le tout est inséré dans un extracteur Soxhlet surmonté d'un réfrigérant. La température du bain est réglée pour dépasser le point d'ébullition du solvant et assurer 4 à 6 siphonnages par heure. L'extraction est stoppée au bout de 8 h et le solvant est ensuite concentré. Le ballon est finalement placé sur une rampe à vide pour évaporer les dernières traces. Deux extractions successives ont été réalisées : la première au dichlorométhane (T° du bain : 55 ± 1 °C) et la seconde à l'acétone (T° du bain : 75 ± 1 °C). Le rendement en extractibles est donné par la formule suivante :

$$r = \frac{\text{masse (extrait)}}{\text{masse initiale de bois} - (\text{masse initiale de bois} \times \text{taux d'humidité})} \times 100$$

IV.2.2.6. Détermination de la teneur en eau

Pour la détermination des teneurs en eau, les poudres de bois humides ont été disposées dans des coupelles en aluminium, pesées puis placées dans une étuve chauffée à 105 ± 1 °C pendant 12h. Elles ont ensuite été mises dans un dessiccateur pendant 1 h avant la mesure finale. La teneur en eau est donnée par la formule :

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

$$H\% = \frac{\text{masse initiale de bois} - \text{masse du bois sec}}{\text{masse du bois sec}} \times 100$$

IV.2.2.7. Analyses de spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

Les analyses de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre Bruker VERTEX 70 équipé d'un plateau Pike GladiATR (cristal de diamant). Les mesures ont été menées avec une résolution de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 64 scans entre 400 et 4000 cm⁻¹.

IV.2.2.8. Analyses colorimétriques

Les analyses colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un colorimètre Nix pro color sensor 2. La source est constituée de deux diodes électroluminescentes à haut rendu de couleur (*LEDs High-CRI*), l'illuminant choisi pour l'étude est le D50, l'angle d'observation est de 2 ° et l'ouverture optique est de 15 mm. Les poudres de bois ont été pressées à l'aide d'une pastilleuse de façon à former un disque de surface homogène de 50 mm de diamètre (les pièces de la pastilleuse ont été poncées au préalable). Cinq mesures de couleur ont été réalisées sur la surface la plus lisse. La différence de couleur entre le duramen et l'aubier ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$) est donnée par la formule :

$$\Delta E_{\text{aubier/duramen}} = \sqrt{(L_{\text{aubier}}^* - L_{\text{duramen}}^*)^2 + (a_{\text{aubier}}^* - a_{\text{duramen}}^*)^2 + (b_{\text{aubier}}^* - b_{\text{duramen}}^*)^2}$$

IV.3. Traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif : substitution de la soude

Dans cette étude, la soude a été partiellement ou totalement substituée par de l'hydroxyde de magnésium comme indiqué dans le **tableau 2**. La température et la durée du traitement sont respectivement de 60 °C et 1 h. Comme pour les traitements au peroxyde d'hydrogène présentés précédemment, seul le bois « vert » (échantillon 1) a été modifié ici.

Tableau 2 : Expériences mises en place dans le cadre d'un traitement au peroxyde d'hydrogène alternatif (substitution de la soude par de l'hydroxyde de magnésium)

Expériences	1	2	3	4	5
Pourcentage en H ₂ O ₂	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
Pourcentage en NaOH	1 %	0,75 %	0,5 %	0,25 %	0 %
Pourcentage en Mg(OH) ₂	0 %	0 25 %	0,5 %	0,75 %	1 %

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Les **figures 3 à 5** présentent les résultats d'analyses colorimétriques des échantillons traités. L'augmentation du taux en hydroxyde de magnésium dans le milieu réactionnel est à l'origine d'un accroissement de la clarté du matériau. Néanmoins, il existe un ratio limite au-delà duquel une inversion de tendance peut être observée (**0,5 % NaOH/0,5 % $Mg(OH)_2$** pour le duramen, **0,25 % NaOH/0,75 % $Mg(OH)_2$** pour l'aubier). La différence de clarté entre duramen et aubier a tendance à augmenter avec le taux de substitution.

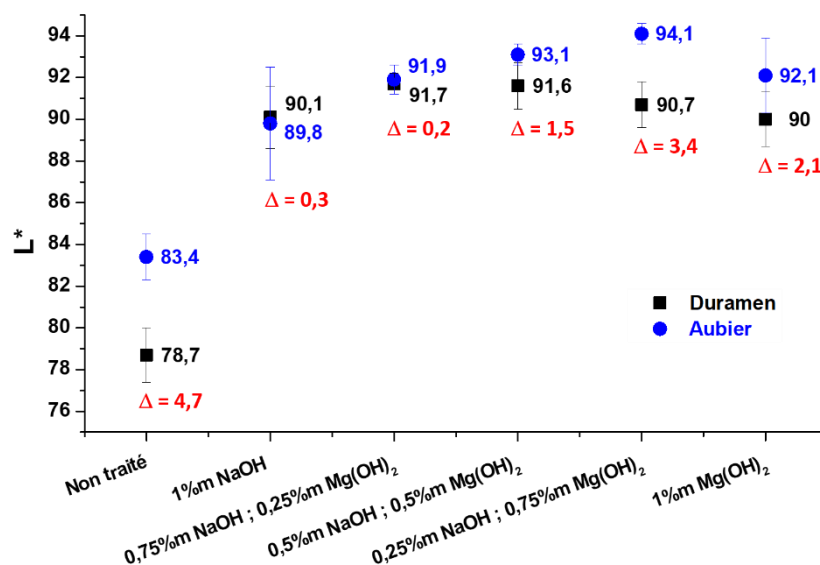


Figure 3 : Evolution de valeurs de L^* en fonction du ratio NaOH / $Mg(OH)_2$ (moyenne de 10 mesures colorimétriques, duplicats d'expériences)

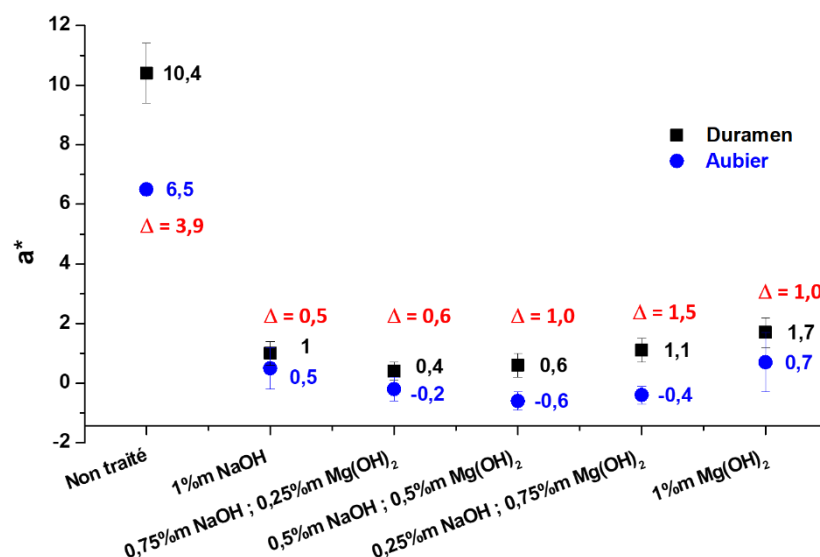


Figure 4 : Evolution de valeurs de a^* en fonction du ratio NaOH / $Mg(OH)_2$ (moyenne de 10 mesures colorimétriques, duplicats d'expériences)

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Pour le paramètre a^* , une baisse est observée jusqu'à un ratio 0,5 % / 0,5 % aussi bien pour le duramen que pour l'aubier, suivie par une augmentation. Pour une substitution totale, soit 1% $Mg(OH)_2$, les valeurs de a^* pour le duramen sont supérieures à celles obtenues pour un système où la soude est la seule base utilisée. Le Δa^* entre les deux zones est plus faible pour des taux de substitution bas.

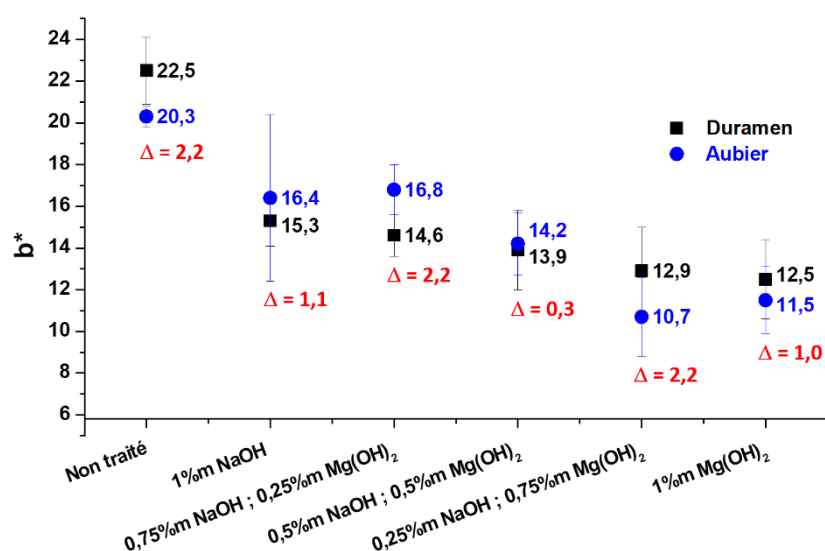


Figure 5 : Evolution de valeurs de b^* en fonction du ratio NaOH / $Mg(OH)_2$ (moyenne de 10 mesures colorimétriques, duplicats d'expérience)

L'intérêt de remplacer la soude par le $Mg(OH)_2$ est de pouvoir diminuer le jaunissement qui peut être provoqué par une consommation totale du peroxyde d'hydrogène. Cela permet de réduire les réactions secondaires entre le bois et les ions hydroxydes. Ceci peut être observé sur la figure 5 : plus le taux en $Mg(OH)_2$ dans le milieu réactionnel est important et plus les valeurs de b^* diminuent.

Enfin, d'après le tableau 3 présentant les $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ des échantillons traités, la substitution par l'hydroxyde de magnésium ne conduit pas à une homogénéisation aussi efficace que pour un traitement n'utilisant que la soude. Le ratio 0,5 / 0,5 permet cependant d'obtenir un ΔE assez proche de celui d'un échantillon dont la couleur a été modifiée par un traitement classique.

Tableau 3 : Evolution du $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ en fonction du ratio NaOH / $Mg(OH)_2$

Expériences	Non traité	1	2	3	4	5
Pourcentage en NaOH	/	1 %	0,75 %	0,5 %	0,25%	0%
Pourcentage en $Mg(OH)_2$	/	0 %	0 25 %	0,5 %	0,75%	1%
$\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$	6,5	1,2	2,3	1,9	4,3	2,5

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

La faible solubilité de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau permet une libération progressive des ions hydroxydes dans le milieu réactionnel et donc une génération contrôlée des ions perhydroxydes. Cela conduit à une régression du phénomène de jaunissement qui va se traduire par une baisse des valeurs des paramètres b^* et L^* .

Le pH de la solution est plus faible lorsque le $Mg(OH)_2$ est utilisé comme base (pH = 8-9 contre 10-11 pour la soude). De par cette différence, les composés phénoliques du duramen seraient alors moins déprotonés et toujours présents. Cela explique que les valeurs de a^* soient plus élevées pour cette zone lorsque la soude est totalement substituée. L'aubier ne contenant ce type d'extractibles, la substitution totale de la base n'a pas d'influence sur le paramètre a^* .



Figure 6 : Disques de duramen et d'aubier après traitement au peroxyde d'hydrogène avec différents ratio NaOH / $Mg(OH)_2$

La couleur des bois modifiés peut être observée sur la **figure 6**. Sur les disques ayant été traités avec une plus grande quantité en $Mg(OH)_2$ (4 et 5), de petites zones claires apparaissent à la surface. Elles ont été attribuées à une présence résiduelle de l'agent alcalin n'ayant pas été totalement retiré au cours de l'étape de rinçage des poudres traitées. Cette hypothèse a été confirmée grâce aux analyses ATR dont les résultats apparaissent en **figure 7**.

Le pic fin vers $3690-3700\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la liaison $-OH$ de l'hydroxyde de magnésium [19], ce dernier est uniquement visible sur les spectres des poudres traitées par le mélange H_2O_2 / NaOH / $Mg(OH)_2$. L'analyse des spectres entre 1800 et 400 cm^{-1} ne montre pas de différence significative entre les deux types de traitement, il en est de même pour l'aubier.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

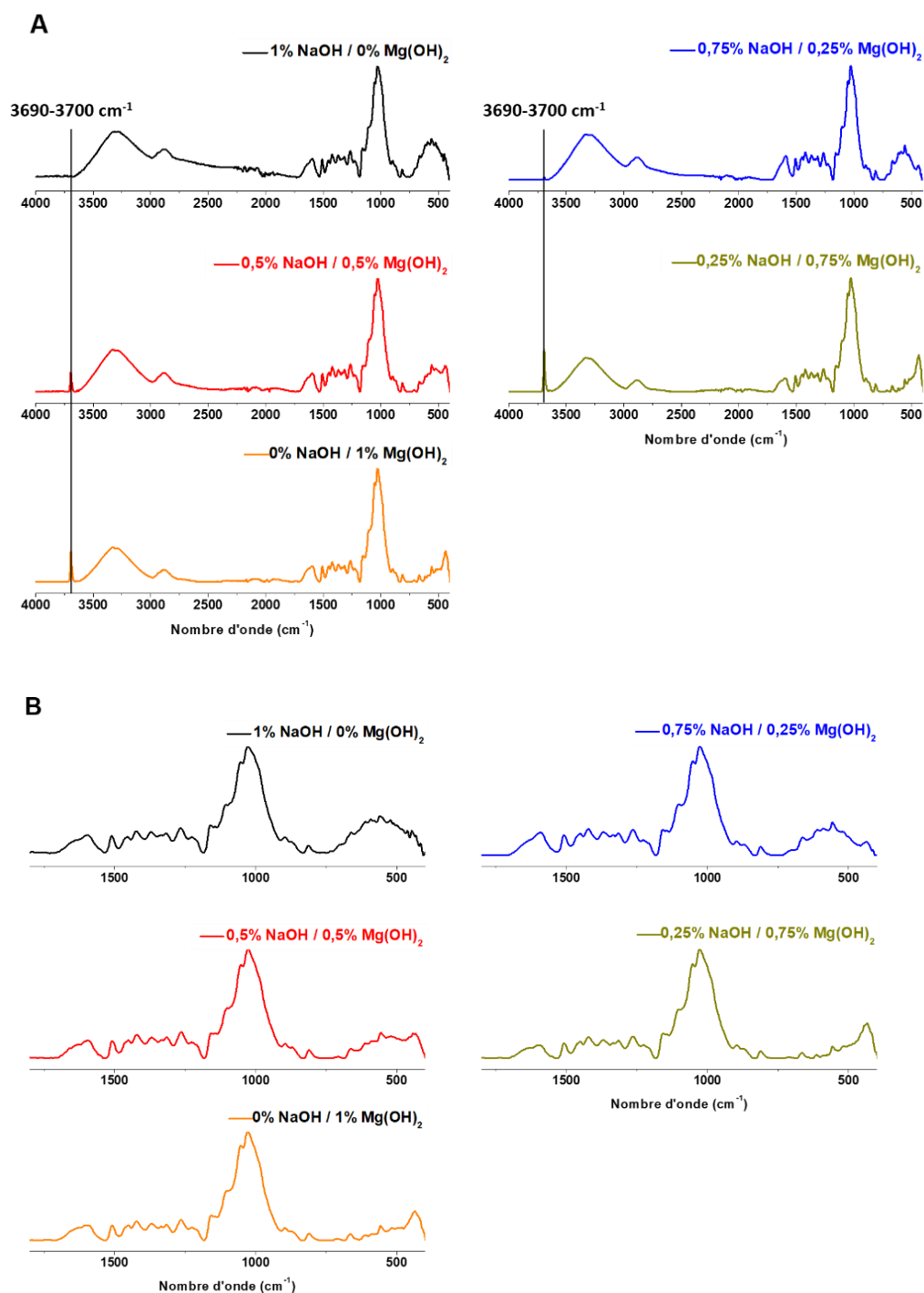


Figure 7 : Spectres ATR des poudres de duramen modifiées par traitement classique (H₂O₂ / NaOH) et alternatif (H₂O₂ / NaOH / Mg(OH)₂) (A : spectre complet, B : zoom entre 1800 et 400 cm⁻¹)

En résumé, les bois traités par un système H₂O₂ / NaOH / Mg(OH)₂ présentent des valeurs de L* plus élevées et de b* plus faibles que ceux traités par le système H₂O₂ / NaOH.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

La différence de couleur est également réduite par ce système alternatif, sans pour autant avoir la même efficacité que le traitement classique. Le meilleur résultat est obtenu pour un mélange 0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH)₂.

IV.4. Ozonation de poudres de bois

IV.4.1. Procédé en solution

IV.4.1.1. Modification de la couleur et impact du traitement sur la composition chimique des poudres

En raison d'une production de mousse trop importante lorsque l'ozone est injecté directement dans l'eau, ce dernier a été uniquement diffusé dans l'atmosphère du réacteur. Sachant que la quantité d'ozone produite par un générateur d'ozone à partir d'air ne dépassent pas 4 %_m, cela implique que la solution de traitement soit très peu concentrée en ozone. L'ozonation du bois, contrairement au traitement au peroxyde d'hydrogène, n'aboutit pas à un blanchiment du matériau. Au contraire, comme le montre la **figure 8**, les poudres traitées deviennent plus foncées que le bois avant modification, en particulier l'aubier.

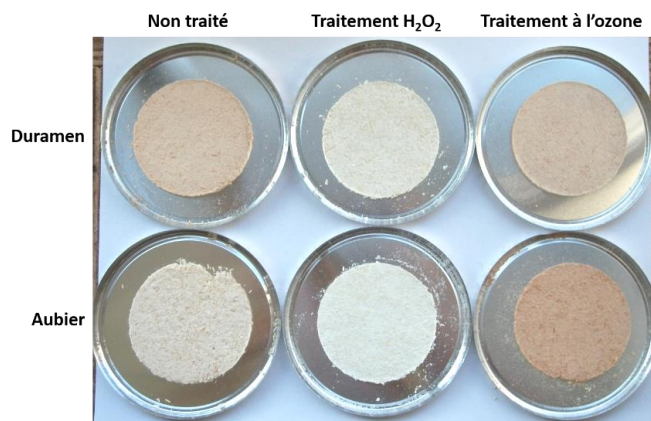


Figure 8 : Clichés de disques de duramen et d'aubier de pin maritime non traité, après traitement au peroxyde d'hydrogène et après traitement à l'ozone

Ce changement de couleur particulier montre une différence de réactivité de l'ozone vis-à-vis des structures présentes dans le bois par rapport à ce qui avait pu être observé dans les études précédentes.

L'action de l'ozone entraîne la formation de nouveaux chromophores responsables de l'assombrissement du bois. Cependant, ce procédé produit également des anions perhydroxyles (cf chapitre I.3.3.2.a, schéma 58 p.93) qui ont tendance à modifier ces chromophores et à

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

produire des leucochromophores (hydroquinones). Par conséquent, si la concentration en agent oxydant était suffisamment élevée, une destruction des chromophores puis un éclaircissement du bois devraient alors être observés (étude de Lachenal *et al.* sur l'ozonation de composés modèles de chromophores présents dans la lignine [20]). La couleur foncée des poudres après le traitement indique au contraire que ces derniers n'ont pas été détruits et donc que la concentration en ozone dans la solution est faible.

La masse des poudres traitées diminue après l'ozonation et le séchage comme le montre le **tableau 4**.

Tableau 4 : Evolution des masses des bois ozonés (traitement en solution aqueuse, flux d'ozone dans l'atmosphère du réacteur, 25 °C @ 2 h)

Echantillons	Bois vert		Bois sec	
	Duramen	Aubier	Duramen	Aubier
Masse avant traitement (g)	10,03	10,10	10,02	10,02
Masse après traitement (g)	9,02	9,58	8,92	9,42
Pourcentage perdu (%)	10,1	5,1	11	5,9

Le type de bois n'a pas d'influence sur la perte de masse mais cette dernière est plus importante pour le duramen que pour l'aubier. Cette diminution pourrait être due à un phénomène d'extraction mais également à une dégradation de la lignine ou des polysaccharides.

Les résultats d'analyse colorimétrique des échantillons traités sont présentés dans les **figures 9 à 11**. Contrairement à ce qui a pu être observé pour le traitement au peroxyde d'hydrogène, l'évolution du duramen et de l'aubier n'est pas la même lors d'une modification à l'ozone, quel que soit le type de bois. Pour le paramètre L^* , un éclaircissement a lieu pour le duramen alors qu'un assombrissement se produit pour l'aubier. Cette évolution opposée conduit néanmoins à un rapprochement des valeurs de ΔL entre les deux zones.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

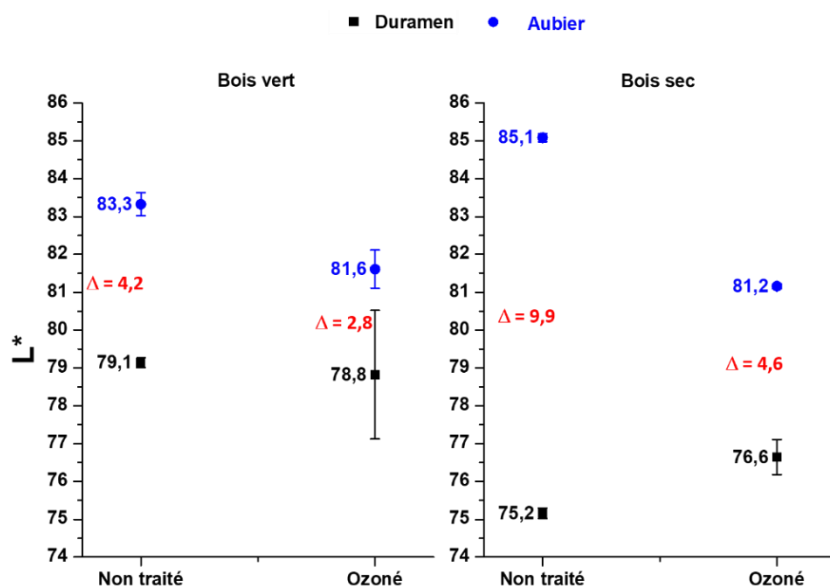


Figure 9 : Influence de l'ozonation en solution sur les valeurs du paramètre L*

Pour les paramètres a^* et b^* , là-encore, un comportement opposé est observé : les valeurs diminuent pour le duramen alors qu'elles augmentent pour l'aubier, aboutissant finalement à un rapprochement des Δa^* et Δb^* .

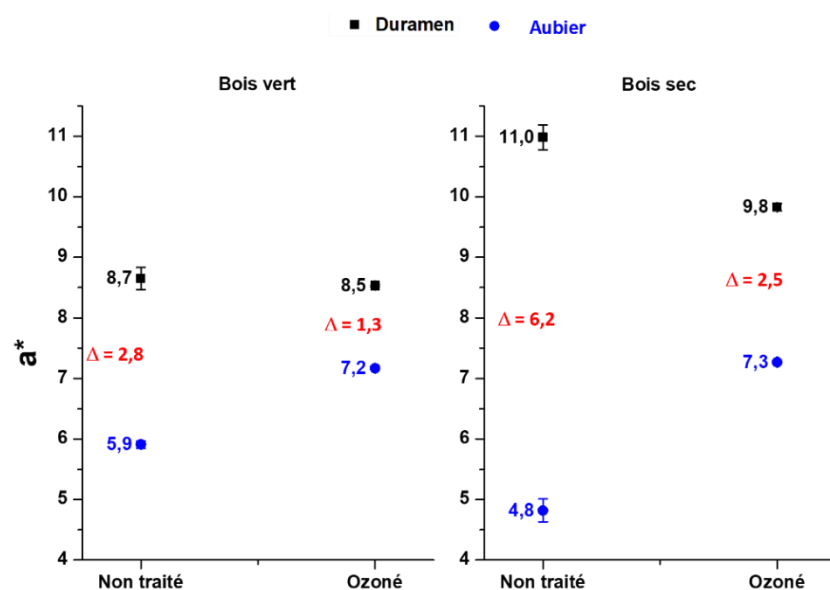


Figure 10 : Influence de l'ozonation en solution sur les valeurs du paramètre a^*

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

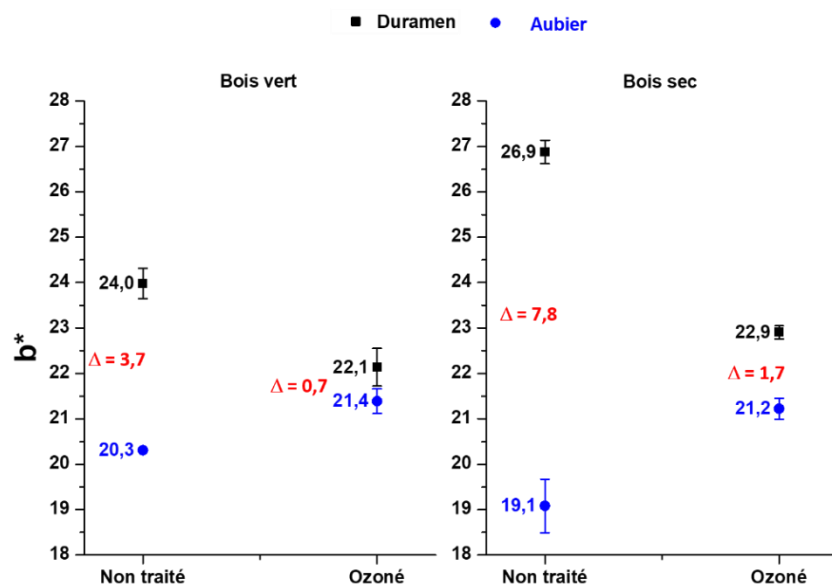


Figure 11 : Influence de l'ozonation en solution sur les valeurs du paramètre b*

Les valeurs de ΔE présentées dans le **tableau 5** montrent que l'ozonation permet d'homogénéiser la couleur du duramen et de l'aubier.

Tableau 5 : Influence de l'ozonation en solution sur les valeurs du paramètre $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$

Echantillon	Bois vert		Bois sec	
	Non traité	Ozoné	Non traité	Ozoné
$\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$	$6,2 \pm 0,4$	$3,2 \pm 1,2$	$14,0 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,4$

Des analyses de spectroscopie infrarouge ont été menées pour identifier les modifications chimiques ayant lieu au cours de l'ozonation (**figure 12**). Les bandes caractéristiques des extractibles (ν C=O des acides résiniques à 1690-1695 cm^{-1} et ν C=O des acides gras 1730-1750 cm^{-1}) sont toujours présentes, montrant que le phénomène d'extraction n'a pas lieu ou juste partiellement au cours du traitement. Seule une différence peut être relevée au niveau de la bande à 3600-3200 cm^{-1} (ν O-H) pour l'aubier : elle est plus intense sur le spectre de l'échantillon ozoné. Ceci peut être attribué à l'apparition de fonctions acide par formation de composés tels que les acides oxalique, malique, glycolique, p-hydroxybenzoïque et vanillique (Etude de Quesada *et al.* sur la dépolymérisation par ozonation de lignine de peuplier ou de maïs obtenue par procédé Organosolv [21], [22], **schéma 1**).

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

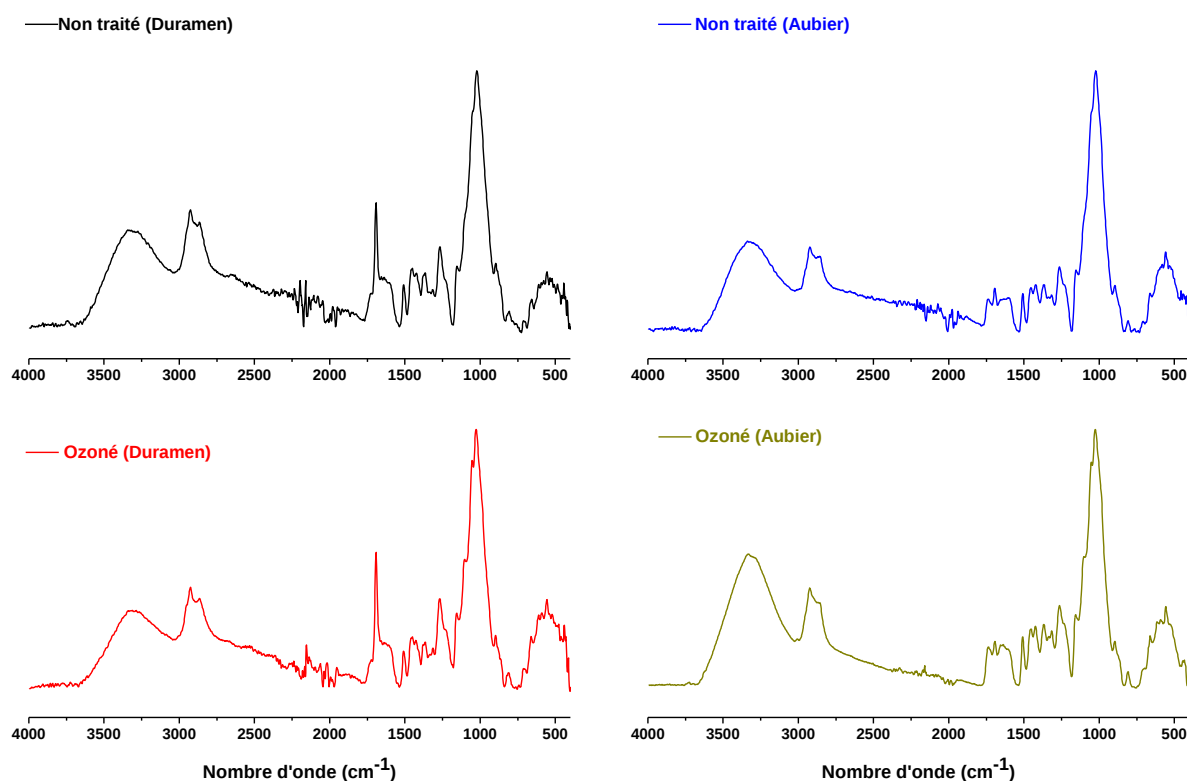


Figure 12 : Spectres ATR des poudres de bois non traitées et ozonées (ozonation en solution)

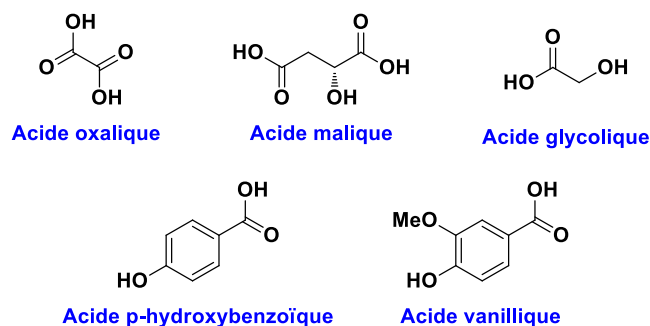


Schéma 1 : Structure des acides formés après ozonation de la lignine

Ces analyses ne permettent pas de conclure sur l'origine de cette différence de comportement entre aubier et duramen face à l'ozonation. Cependant, une hypothèse peut être émise : l'ozone possède une réactivité différente vis-à-vis des composés phénoliques selon l'ordre suivant : stilbénoides > styroles > cycles phénoliques > dérivés d'acide muconique > dérivés non phénoliques > aldéhydes >> α -carbonyles [23].

Des composés de type stilbénoides (pinosylvine, pinosylvine monométhyl éther) ou flavonoïdes (pinocembrine, pinobanksine) sont présents en plus grande quantité dans le duramen et pourraient réagir préférentiellement avec l'ozone.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Ces molécules oxydées se retrouveraient par la suite dans l'effluent de réaction ce qui expliquerait que la couleur du bois de cœur évolue peu au cours du procédé. A l'inverse, l'aubier ne disposant que de peu d'extractibles de types phénols ou polyphénols, l'ozone oxyderait la lignine aboutissant à la formation de quinones et expliquant le jaunissement et l'assombrissement du bois [24].

Le pH a une très forte influence sur l'ozonation car il va modifier les espèces actives présentes dans la solution : O_3 en milieu acide, $HO\cdot + HOO\cdot$ à pH neutre et enfin $O_2^-\cdot + HOO^-$ en milieu alcalin [25]. Dans le cadre de cette étude, la réaction est conduite dans une solution à pH neutre/acide et le bois est donc attaqué par des espèces radicalaires. Une corrélation peut alors être établie entre ce traitement et les modifications chimiques ayant lieu au cours d'un vieillissement sous irradiation UV, l'aubier subissant le même type de coloration dans les deux cas.

IV.4.1.2. Influence de l'ozonation sur les extractibles

L'influence de l'ozonation sur les extractibles a été étudiée en réalisant des extractions des poudres traitées. Deux extractions successives avec du dichlorométhane et de l'acétone ont été menées pour séparer les fractions polaires et apolaires. Les rendements en extractibles sont reportés dans le **tableau 6 (bois vert)** et **7 (bois sec)** et les résultats ont été comparés à ceux des bois non modifiés. Les pourcentages obtenus sont plus faibles pour les échantillons ozonés que pour les poudres non modifiées, ce qui implique qu'une extraction s'est produite. Pour le duramen du bois sec traité, le rendement semble cependant très élevé.

Contrairement au procédé de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène, le pH de la solution est neutre au début de l'ozonation et devient acide au fur et mesure de la réaction (d'après les données de la littérature[26], le pH n'a pas été suivi dans ces travaux). Cela ne favorise pas le phénomène d'extraction par formation de composés chargés. En effet, seules les molécules hydrosolubles sont retirées au cours de ce procédé, expliquant que les extractibles soient présents en plus grandes quantités dans les poudres ozonées que dans celles traitées par le peroxyde d'hydrogène.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Tableau 6 : Rendements d'extraction des poudres de bois ozonées ou non traitées (bois vert)

Bois vert	Duramen		Aubier	
Solvant	CH ₂ Cl ₂	Acétone	CH ₂ Cl ₂	Acétone
Rendements bois ozoné	6,5 %	1,3 %	2,8 %	0,6 %
	Total = 7,8 %		Total = 3,4 %	
Rendements bois non traité	13,3 %	1,8 %	6,5 %	1,0 %
	Total = 15,1 %		Total = 7,5 %	

Tableau 7 : Rendements d'extraction des poudres de bois ozonées ou non traitées (bois sec)

Bois sec	Duramen		Aubier	
Solvant	CH ₂ Cl ₂	Acétone	CH ₂ Cl ₂	Acétone
Rendements bois ozoné	29,8 %	1,3 %	0,7 %	0,25 %
	Total = 31,1 %		Total = 0,95 %	
Rendements bois non traité	14,0 %	2,0 %	1,9 %	0,1 %
	Total = 16,0 %		Total = 2,0 %	

Les extractibles des bois ozonés ont été soumis à des analyses de spectroscopie infrarouge (ATR) et les résultats ont été comparés à ceux des bois non traités (**figures 13 et 14**).

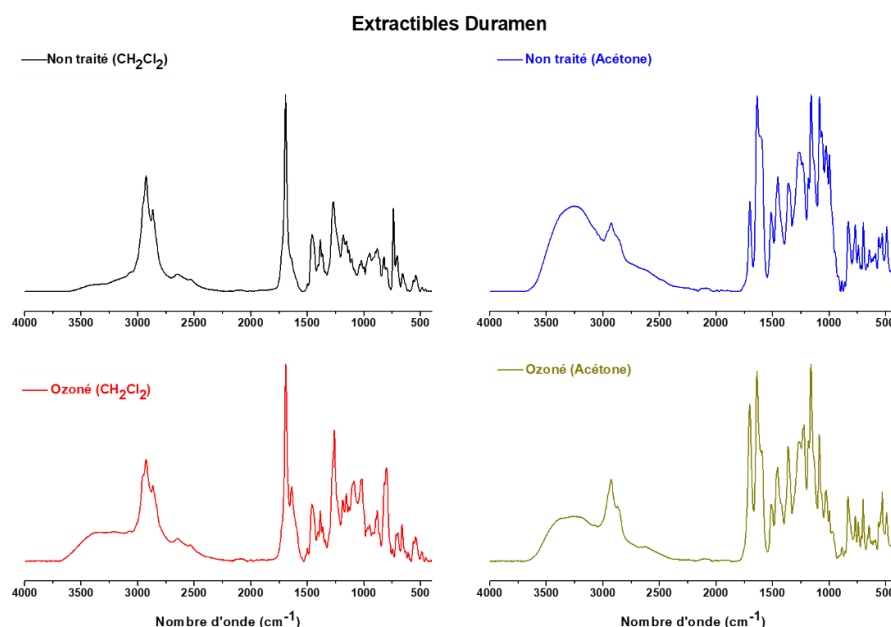


Figure 13 : Spectres ATR des extractibles de duramen de bois ozonés ou non traités (bois vert)

Il a été montré dans le chapitre II.4.2 p.122 que la fraction dichlorométhane des extractibles était principalement constituée de composés apolaires, en particulier d'acides résiniques et d'acides

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

gras. Les bandes caractéristiques de ces composés (**tableau 8**) sont également retrouvées dans les spectres des extractibles provenant de bois ozoné.

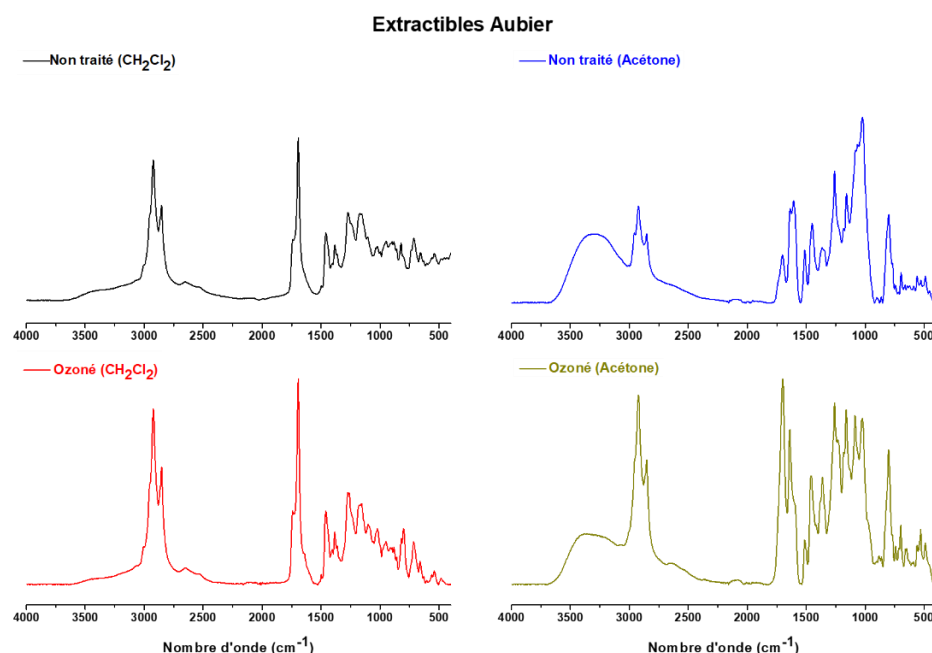


Figure 14 : Spectres ATR des extractibles d'aubier de bois ozonés ou non traités (bois vert)

Tableau 8 : Liaisons caractéristiques des acides résiniques et bandes de vibration associées [27]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison chimique	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison chimique
3400-3500	ν OH	1630-1650	ν C=C
2930-2940	ν_{as} CH	1460-1470	δ_{as} CH ₃
2860-2880	ν_s CH	1380-1390	δ_{as} CH ₃
2400-2600	δ_s OH	1360-1370	δ_s CH ₃
1690-1695	ν C=O	1270-1290	ν CO
		1180-1190	ν_{as} (-CH(CH ₃) ₂)
		1150-1160	ν_s (-CH(CH ₃) ₂)

L'augmentation de l'intensité de la bande à 3600-3200 cm⁻¹ montre que les molécules subissent des réactions d'oxydation. Selon l'étude de Korhonen *et al.* [28], les doubles liaisons conjuguées des composés type abiétane sont plus sensibles à l'oxydation que les acides résiniques type pimarane. Seul l'acide déhydroabiétique possède une certaine résistance vis-à-vis du procédé.

En ce qui concerne les molécules polaires présentes dans la fraction acétone, une baisse de l'intensité de la bande de vibration des hydroxydes entre 3600 et 3200 cm⁻¹ ainsi qu'une

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

augmentation de l'intensité de la bande ν C=O entre 1690 et 1710 cm^{-1} sont observées. Ces variations pourraient être attribuées à l'ouverture des cycles phénoliques par ozonolyse.

Des analyses complémentaires de spectroscopie RMN ou de GC-MS permettraient d'identifier les composés toujours présents dans ces échantillons après l'ozonation.

IV.4.2. Ozonation de bois humidifié

Une étude supplémentaire a été menée sur la base des travaux réalisés par les équipes de Ben'ko *et al.* [16] et de Mamleeva *et al.* [17]. Il a été observé que l'absorption d'ozone était dépendante de la teneur en eau du bois à traiter. Elle est défavorisée lorsque cette teneur est trop faible (bois trop sec) ou au contraire favorisée lorsque le bois est en solution. Dans le premier cas, l'ozone n'est pas solubilisé et n'atteint pas la biomasse, tandis que dans le second, cas l'ozone est trop dilué et le traitement n'est pas performant. Il a été montré dans ces travaux que l'absorption d'ozone par le bois était plus efficace pour une teneur en eau d'au moins 70 %. Face à ces données issues de la littérature, un procédé d'ozonation de bois possédant une quantité d'eau contrôlée a été mené.

Le procédé d'humidification a été mis en place sur le bois sec, déjà utilisé pour les expériences d'ozonation en solution : la poudre de bois est placée dans un réacteur et l'eau est injectée à l'aide d'une seringue au fond du récipient de sorte à ce qu'elle remonte dans l'échantillon par capillarité. Quatre teneurs en eau ont été visées : 70 %, 80 %, 90 % et 100 %. Après stabilisation en étuve à 40 °C pendant une semaine, les teneurs en eau ont été déterminées par analyses gravimétriques, les résultats sont présentés dans le **tableau 9** :

Tableau 9 : Mesures des teneurs en eau des échantillons après humidification (masse mesurée après 12 h en étuve à vide à 50 °C, moyenne de 4 mesures)

Teneur visée	Duramen	Aubier
70%	70,2 ± 7,3 %	73,6 ± 10,1 %
80%	94,6 ± 11,8 %	95,4 ± 14,5 %
90%	104,7 ± 13,5 %	97,6 ± 23,7 %
100%	104,5 ± 9,7 %	105,5 ± 31,9 %

Les teneurs en eau expérimentales sont systématiquement supérieures à la consigne visée, les valeurs d'écart-type élevées montrent que l'eau est inégalement répartie dans les échantillons.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Une stabilisation dans une enceinte sous pression permettrait de mieux répartir l'eau dans la poudre de bois.

L'ozonation a ensuite été menée sur ces poudres humidifiées, en injectant directement l'ozone dans le réacteur et en le laissant diffuser dans la poudre. La réaction s'est déroulée à température ambiante pendant 1 h. Après rinçage et séchage, les analyses colorimétriques ont été réalisées et les résultats sont présentés dans les figures 15 à 17.

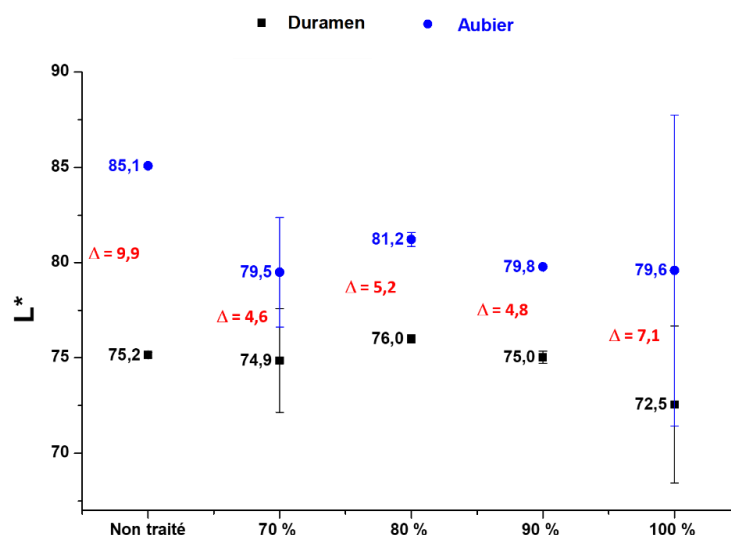


Figure 15 : Evolution des valeurs de L* en fonction de la teneur en eau du bois ozoné

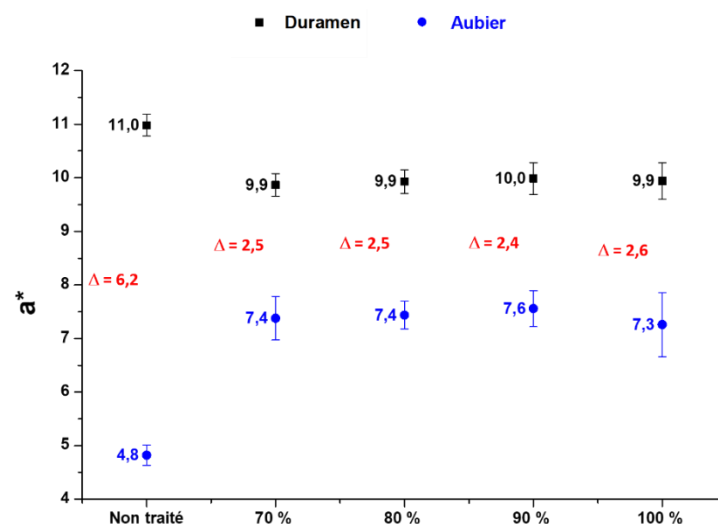


Figure 16 : Evolution des valeurs de a* en fonction de la teneur en eau du bois ozoné

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

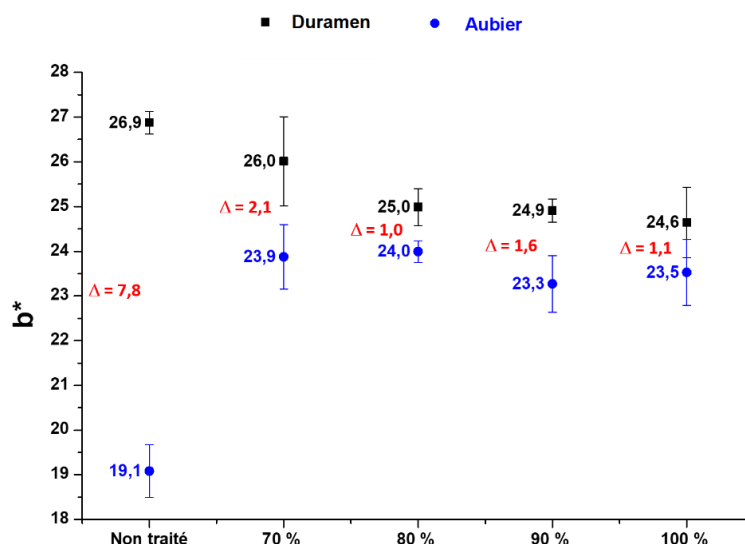


Figure 17 : Evolution des valeurs de b* en fonction de la teneur en eau du bois ozoné

Les valeurs de L*, a* et b* suivent une tendance proche de celle observée pour l'ozonation en solution : pour le duramen, une augmentation pour le paramètre L* et une diminution pour a* et b* ont lieu, alors que pour l'aubier les valeurs suivent une évolution opposée. Cela conduit à un assombrissement et une augmentation de la saturation pour ce dernier alors que le bois de cœur lui subit un éclaircissement et une baisse de la saturation (clichés en **figure 18**). La teneur en eau du bois ne semble avoir aucune influence significative sur l'évolution de ces paramètres.

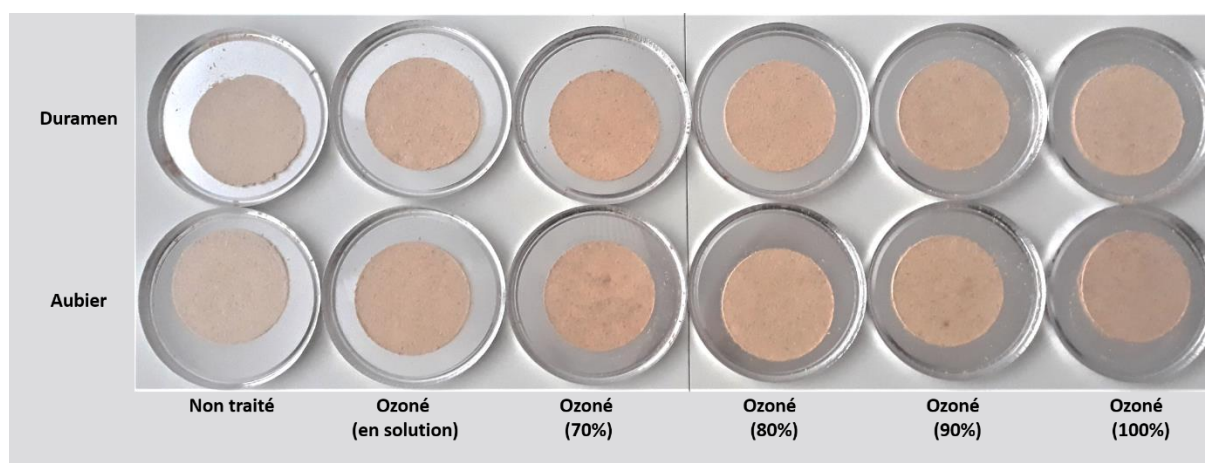


Figure 18 : Evolution de la couleur des bois ozonés en fonction de la teneur en eau

Les valeurs de ΔE présentées dans le **tableau 10** montrent qu'une homogénéisation de la couleur a lieu à la fin du traitement, bien qu'elles demeurent encore élevées (en particulier pour la teneur en eau de 100%).

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

Tableau 10 : Evolution des valeurs de ΔE en fonction de la teneur en eau des bois traités

Teneur en eau	Non traité	70 %	80 %	90 %	100 %
$\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$	$14,0 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,5$	$7,6 \pm 4,0$

Les spectres ATR présentés dans les **figures 19 et 20** montrent les différences de composition chimique entre les poudres non traitées, ozonées en solution ou ozonées après humidification. Bien qu'aucune différence n'ait pu être relevée entre le bois non traité et le bois ozoné en solution, le bois humidifié et ozoné subit des modifications chimiques (indépendamment de la teneur en eau) :

- Une délignification : diminution de l'intensité des bandes vers 1500-1510 (**2**) et 1440-1450 cm^{-1} (**3**) (vibration de valence des liaisons C=C) impliquant une dégradation de la lignine. Cette délignification peut être associée à l'augmentation de la bande ν C=O à 1730-1740 cm^{-1} (**1**) qui traduit la formation de quinones ou de fonctions acides (selon le mécanisme présenté dans le **schéma 2**) [29].
- Une dépolymérisation de la cellulose : baisse de l'intensité de la bande à 1150-1160 cm^{-1} (**4**) correspondant à une rupture de la liaison glycosidique [30].

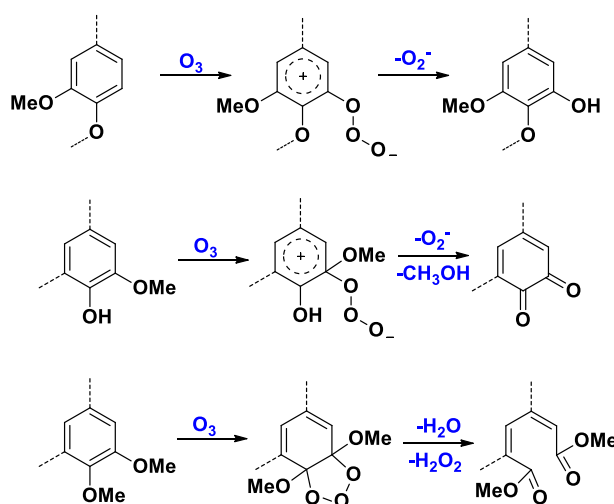


Schéma 2 : Mécanismes de délignification par ozonation [31]

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

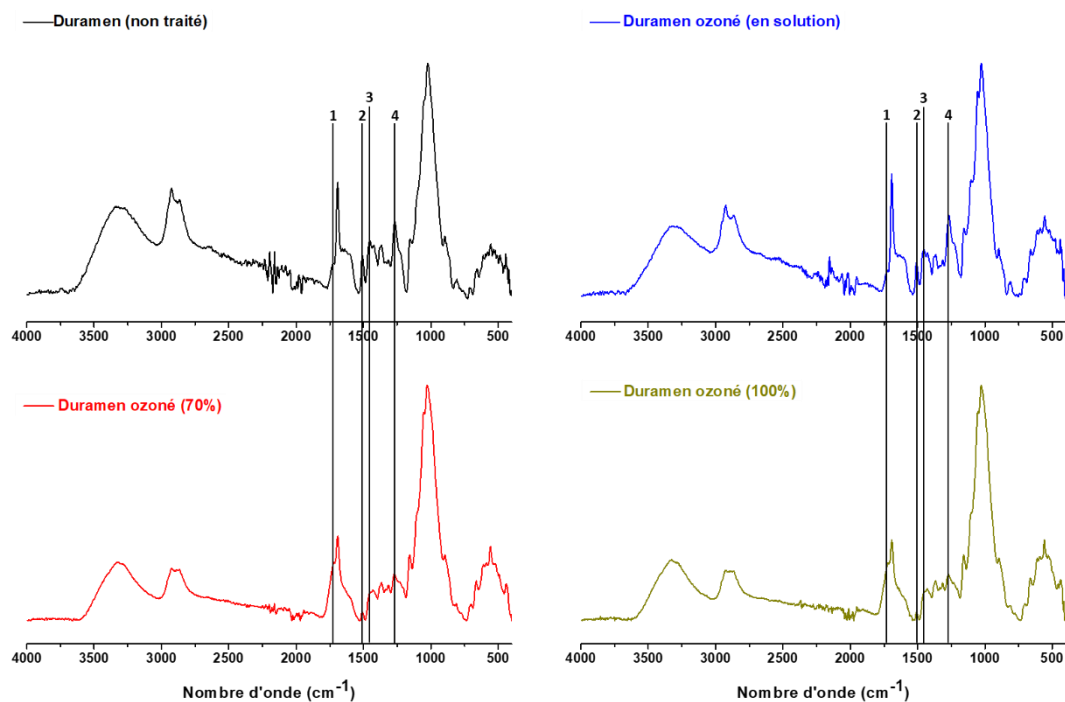


Figure 19 : Spectres ATR du duramen non traité, ozoné en solution et ozoné après humidification

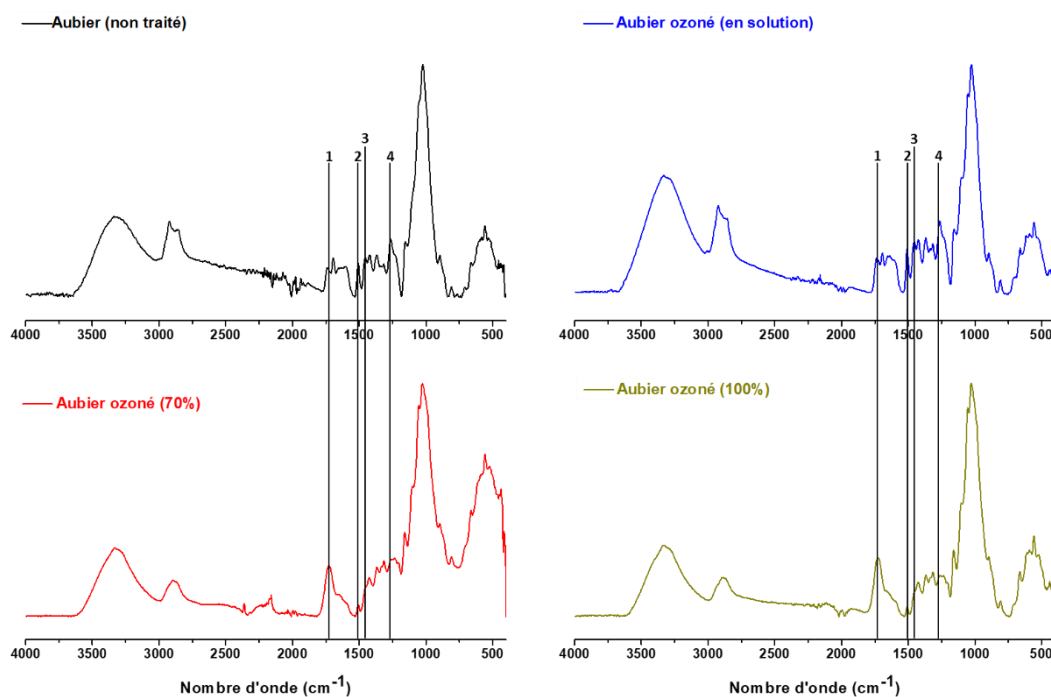


Figure 20 : Spectres ATR d'aubier non traité, ozoné en solution et ozoné après humidification

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

IV.5. Conclusion

Une suite de l'étude d'homogénéisation de la couleur de poudres de bois de pin maritime a été menée au cours de laquelle deux procédés ont été développés. Le premier est basé sur le traitement au peroxyde d'hydrogène en remplaçant la soude par une base alternative, le second s'appuie sur l'utilisation d'un autre composé oxydant, l'ozone.

La substitution de la soude par l'hydroxyde de magnésium : ce composé est insoluble dans l'eau ce qui implique une libération progressive des ions hydroxydes. Ceci permet de réduire les réactions secondaires de jaunissement qui ont pu être mises en évidence avec le système classique. Le pH de la solution dans le procédé H_2O_2 / NaOH / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est plus faible que celui du traitement H_2O_2 / NaOH (respectivement $\text{pH}_1 = 8-9$ et $\text{pH}_2 = 11-12$) ce qui limite la solubilisation des extractibles par formation de composés ionisés. Ainsi, l'augmentation du pourcentage en hydroxyde de magnésium induit un accroissement des valeurs de a^* , en particulier pour le duramen. Le traitement est efficace pour réduire la différence de couleur entre duramen et aubier comme l'atteste la diminution des valeurs de ΔE , le meilleur résultat est obtenu pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/0,5 \text{ \% NaOH}/0,5 \text{ \% Mg}(\text{OH})_2$.

L'étude n'a pu être poursuivie, cependant différentes analyses chimiques pourraient être développées pour compléter les résultats :

- L'analyse des effluents de réaction : il a déjà été montré que le traitement de pâtes à papier par le peroxyde d'hydrogène en présence d'hydroxyde de magnésium permettait de réduire considérablement la charge polluante des effluents. En effet, le rendement en pâte est plus important lorsque la soude est substituée par l'hydroxyde de magnésium, impliquant une réduction des réactions de dégradations des polysaccharides (cellulose, hémicelluloses) et de la lignine. Après centrifugation des effluents pour retirer le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en suspension et concentration de la solution, des analyses de chromatographie (gazeuse ou liquide) couplées à de la spectrométrie de masse pourraient être réalisées ainsi que des analyses de spectroscopies RMN.
- L'extraction des poudres de bois traitées : La différence de solubilité entre la soude et l'hydroxyde de magnésium peut avoir une incidence sur le phénomène d'extraction et donc impliquer une variation de composition chimique. Des analyses chromatographiques et de spectroscopies RMN pourraient élucider les structures mises en jeu.

L'ozonation du bois : deux procédés ont été développés afin d'étudier l'effet de ce composé oxydant sur la couleur du bois :

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

- Le premier dans lequel le bois a été mis en solution et l'ozone diffusé dans l'atmosphère du réacteur. Deux comportements différents ont pu être observés : un éclaircissement et une désaturation pour le duramen, un assombrissement et un jaunissement de l'aubier. Ce phénomène pourrait être attribué à la différence de composition chimique entre les deux zones. En effet, des composés phénoliques sont retrouvés parmi les extractibles de duramen qui réagiraient préférentiellement avec l'ozone. Pour l'aubier, qui ne dispose pas de ces molécules ou seulement en très faible quantité, il réagirait avec la lignine ce qui induirait le jaunissement par formation de quinones. Cette hypothèse est aussi étayée par le fait que les extractibles semblent ne subir que peu de modifications. Ceci devra être confirmé par des analyses de spectroscopie RMN et de chromatographie couplée à de la spectrométrie de masse.
- Le second dans lequel le bois a été humidifié puis soumis à un flux d'ozone, l'objectif étant de pouvoir observer l'influence de la teneur en eau sur la modification de la couleur et donc sur l'homogénéisation. Les valeurs des paramètres colorimétriques suivent une tendance identique à celle observée pour l'ozonation en solution : désaturation pour le duramen, assombrissement et jaunissement pour l'aubier. Cependant, des modifications chimiques ont pu être mises en évidence grâce aux analyses infrarouge, notamment de la délignification et de la dépolymérisation de la cellulose. La littérature indiquait que la teneur en eau avait une influence sur l'absorption d'ozone, il ne semble cependant pas y avoir de corrélation entre ce pourcentage et l'homogénéisation de la couleur par l'ozonation. Les ΔE obtenus sont proches quelles que soient les teneurs en eau. Seul le taux de 100% s'écarte de cette tendance sans qu'aucune explication valable ne puisse être apportée. En effet, dans le cas de l'ozonation du bois en solution, la teneur en eau peut être considérée comme largement supérieure à cette valeur et pourtant le ΔE est similaire à ceux des teneurs en eau plus faible (70 à 90 %).

Bien que l'évolution de la couleur soit différente pour les deux zones, une homogénéisation est tout de même observée sans blanchiment, contrairement aux traitements basés sur la chimie du peroxyde d'hydrogène. Pour compléter cette étude préliminaire, les travaux suivants pourraient être envisagés :

- Le développement d'une méthode de mesure de la concentration d'ozone afin de déterminer quelle quantité réagit avec le bois et corréler ces résultats avec l'évolution de la couleur.
- La réaction d'ozonation étant dépendante de la variation du pH (la réaction est plus efficace à pH acide) et de la température (la solubilisation de l'ozone est favorisée à basse

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

température), il serait intéressant d'observer l'influence de ces paramètres sur l'ozonation du bois.

- La mise en place d'analyses chimiques pour étudier l'évolution des extractibles dans le cadre de l'ozonation de bois humidifié.

L'élaboration d'un traitement basé sur la technologie plasma a également été envisagée et a fait l'objet de quelques tests en laboratoire. Ce procédé s'appuie également sur la génération d'un flux d'ozone à partir d'air sous l'effet d'une décharge électrique. Cependant, cette méthode ne semble pas adaptée à l'homogénéisation de la couleur du bois de pin maritime. En effet, le temps d'exposition est plus court avec ce procédé que dans le cadre de l'ozonation classique (quelques minutes seulement dans le cas du plasma) ce qui n'est pas suffisant pour modifier la couleur. De plus, l'application du plasma provoque une élévation de la température si le faisceau reste focalisé trop longtemps au même endroit, ce qui peut induire des coulées de résine ou même des dégradations thermiques.

IV.6. Références

- [1] M. T. Holtzapple, J. E. Lundeen, R. Sturgis, J. E. Lewis, et B. E. Dale, « Pretreatment of lignocellulosic municipal solid waste by ammonia fiber explosion (AFEX) », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 34-35, n° 1, p. 5-21, mars 1992.
- [2] J. S. Kim, Y. Y. Lee, et T. H. Kim, « A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass », *Bioresour. Technol.*, vol. 199, p. 42-48, janv. 2016.
- [3] Y. K. Ip, S. F. Chew, et D. J. Randall, « Ammonia toxicity, tolerance, and excretion », in *Fish Physiology*, vol. 20, Academic Press, 2001, p. 109-148.
- [4] D. J. Randall et T. K. N. Tsui, « Ammonia toxicity in fish », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 45, n° 1, p. 17-23, sept. 2002.
- [5] T. Dietz, K. Schmidt, et H. U. Suss, « Aspects of Optimization of Mechanical Pulp Bleaching--A Comparison of Alternative Alkali Sources for Hydrogen Peroxide Bleaching », *Int. Pap.*, n° 12, p. 39, 2008.
- [6] T. M. Hietanen, M. Österberg, et K. A. Backfolk, « Effects on pulp properties of magnesium hydroxide in peroxide bleaching », *BioResources*, vol. 8, n° 2, p. 2337-2350, 2013.
- [7] J. Tamper, T. Hietanen, et H. Manner, « Alternative alkalis in peroxide bleaching of mechanical pulp », *Laboratory of Paper Technology*, 2007.
- [8] Y. Ni et Z. He, « Using magnesium hydroxide as the alkali source for peroxide bleaching of mechanical pulps-process chemistry and industrial implementation », *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 25, n° 2, p. 170-177, 2010.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

- [9] H. U. Suess, M. Del Grosso, K. Schmidt, et B. Hopf, « Options for Bleaching Mechanical Pulp with Lower COD Load », in *55th Appita Annual Conference, Hobart, Australia 30 April-2 May 2001: Proceedings*, 2001, p. 394.
- [10] J. Knecht, « Magnesium hydroxide: An alternative alkali source in hydrogen peroxide bleaching of wood pulp », in *Int. Mechanical Pulping Conf., Minneapolis, USA*, 2007, p. 7-9.
- [11] T. Petrie, A. Gibson, P. Schmidtchen, et M. Wajer, « Magnesium hydroxide: An alternative chemical for pulp bleaching », 2005.
- [12] Z. He et Y. Ni, « Peroxide bleaching of eucalyptus CTMP using magnesium hydroxide as the alkali source », *Appita Technol. Innov. Manuf. Environ.*, vol. 61, n° 6, p. 450, 2008.
- [13] C. Leduc, J. Martel, et C. Daneault, « Efficiency and effluent characteristics from Mg (OH) 2-based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp », *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 44, n° 7, p. 271, 2010.
- [14] M. D. Gurol et P. C. Singer, « Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, n° 7, p. 377-383, 1982.
- [15] H. Dehouli, O. Chedeville, B. Cagnon, V. Caqueret, et C. Porte, « Décomposition de l'ozone en solution aqueuse en présence de charbon actif ».
- [16] E. M. Ben'ko, O. R. Manisova, et V. V. Lunin, « Effect of moisture content on the interaction between lignocellulosic materials and ozone », *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 91, n° 7, p. 1190-1196, juill. 2017.
- [17] N. A. Mamleeva, S. A. Autlov, N. G. Bazarnova, et V. V. Lunin, « Delignification of softwood by ozonation », *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, n° 11, p. 2081-2091, oct. 2009.
- [18] « T 204 cm-97 : "Solvent extraction of wood and pulp" ». TAPPI Press, mars 12, 2007.
- [19] A. Ansari, A. Ali, M. Asif, et S. Shamsuzzaman, « Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines », *New J. Chem.*, vol. 42, n° 1, p. 184-197, 2018.
- [20] D. Lachenal, G. Pipon, et C. Chirat, « Final pulp bleaching by ozonation: chemical justification and practical operating conditions », *Pulp Pap-Can*, vol. 107, n° 9, p. 31-34, 2009.
- [21] J. Quesada, M. Rubio, et D. Góamez, « Chemical characterization of ozonated lignin solutions from corn (*Zea mays*) stalk and poplar (*Populus deltoides*) wood by capillary gas chromatography », *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 20, n° 10, p. 565-568, 1997.
- [22] J. Quesada, M. Rubio, et D. Gómez, « Ozonation Products of Organosolvolytic Extracts from Vegetal Materials », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, n° 2, p. 692-697, févr. 1998.
- [23] H. Sixta, Éd., *Handbook of pulp*, Weinheim : [Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley, distributeur], 2006.
- [24] D. S. Argyropoulos, C. Heitner, et J. A. Schmidt, « Observation of quinonoid groups during the light-induced yellowing of softwood mechanical pulp », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 21, n° 3-5, p. 263, 1995.
- [25] O. Musl *et al.*, « Changing the Molecular Structure of Kraft Lignins—Ozone Treatment at Alkaline Conditions », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, n° 18, p. 15163-15172, sept. 2019.

Chapitre IV : Traitement alternatif au peroxyde d'hydrogène et ozonation : Etudes préliminaires

- [26] R. Travaini, C. Marangon-Jardim, J. Colodette, M. Morales Otero, et S. Bolado, « Chapter 7 - Ozonolysis », 2015, p. 105-135.
- [27] W. J. Nong *et al.*, « Isolation and characterization of abietic acid », in *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 887, p. 551-556.
- [28] S. Korhonen et T. Tuhkanen, « Effects of Ozone on Resin Acids in Thermomechanical Pulp and Paper Mill Circulation Waters », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 22, n° 6, p. 575-584, déc. 2000.
- [29] N. A. Mamleeva, A. L. Kustov, et V. V. Lunin, « Formation of the Oxidation Products in the Ozonation of Wood with Different Moisture Contents », *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 92, n° 9, p. 1675-1681, sept. 2018.
- [30] J. Gierer, « The Chemistry of Delignification - A General Concept - Part II », *Holzforschung*, vol. 36, n° 2, 1982.
- [31] M. Ragnar, T. Eriksson, et T. Reitberger, « Radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds », *Holzforschung*, vol. 53, n° 3, p. 292-298, 1999.

Chapitre V :

Homogénéisation de la couleur :

Application au bois massif

(plaquettes et carrelets plaqués)

Sommaire

V.1. Introduction.....	233
V.2. Matériels et méthodes	233
V.2.1. Matériels.....	233
V.2.1.1. Echantillons de bois	233
V.2.1.2. Solvants et produits chimiques	234
V.2.2.1. Traitements d'homogénéisation de la couleur du bois	234
V.2.2.1.1. Traitement au peroxyde d'hydrogène 1	235
V.2.2.1.2. Traitement au peroxyde d'hydrogène 2 (alternatif).....	235
V.2.2.2. Analyses colorimétriques	236
V.2.2.3. Vieillissement par irradiation UV	236
V.3. Traitement de bois massif	236
V.3.1. Immersion du bois dans la solution de traitement.....	237
V.3.2. Méthode par application au pinceau (ou brossage)	240
V.3.3. Bilan des deux méthodes et étude de vieillissement sous irradiation UV.....	242
V.4. Traitement de carrelets lamellés-collés.....	247
V.5. Conclusion et perspectives.....	255
V.6. Annexes	258
V.7. Références	260

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les effets de traitements au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin sur la couleur de poudres de bois de pin maritime ont été étudiés. Un éclaircissement ainsi qu'une baisse de la saturation étaient alors observés. Ces changements aboutissent à une homogénéisation de teinte entre les deux zones. Différents paramètres ont été modifiés afin de trouver la concentration en NaOH et le temps de réaction permettant d'obtenir le $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ le plus faible. La substitution de la soude par une base alternative a également permis d'accéder à des résultats prometteurs. Enfin, les expériences d'irradiation UV ont montré que, malgré le phénomène de réversion de blancheur, la différence de couleur entre duramen et aubier restait faible et donc que le vieillissement n'altérerait pas l'homogénéisation.

La première partie de cette thèse a donc permis de réaliser une première approche en laboratoire des procédés de modification de couleur. Pour la seconde étape, l'étude a été transposée sur du bois massif en vue d'un développement pré-industriel. Pour cela, une attention particulière a été portée aux méthodes disponibles au sein de l'entreprise pour l'application des solutions de traitement : le trempage, la pulvérisation ou le brossage (ligne de finition), et l'imprégnation (autoclave). Les deux premières ont finalement été choisies pour leur mise en œuvre plus simple. Deux échantillons différents ont été sélectionnés : des plaquettes de bois issues de planches récoltées en sortie de ligne de rabotage ainsi que des carrelets plaqués. Deux types de traitements ont été appliqués : le premier basé sur le système H_2O_2 / NaOH et le second s'appuyant sur le mélange H_2O_2 / NaOH / MgOH_2 . Enfin, tout comme pour les poudres, les plaquettes ou carrelets plaqués traités ont subi un vieillissement sous irradiation UV pour suivre l'évolution de la couleur au fil du temps.

V.2. Matériels et méthodes

V.2.1. Matériels

V.2.1.1. Echantillons de bois

Les données relatives aux échantillons utilisés dans ce chapitre sont renseignées dans le **tableau 1** (pour rappel, le tableau général présentant l'ensemble des bois collectés pour ce travail de thèse peut être retrouvé dans le chapitre **II.2.1.1. p.111**).

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

Tableau 1 : Données relatives aux échantillons de bois 3 et 4

Numéro d'échantillon	Lieu de prélèvement	Date de prélèvement	Age de l'arbre	Humidité du bois	Type d'échantillonnage
Echantillon 3	Gascogne Bois, site de Castets	11 Septembre 2017	/	Bois sec	5 planches prélevées aléatoirement en sortie de ligne de rabotage Une de ces planches a été choisie pour son duramen rouge et la grande différence de couleur avec l'aubier. Elle a ensuite été découpée en plaquettes de 12*10*2 cm ³ . Ces échantillons ont été conservés à température ambiante (pas de risque de développement de pourriture en raison de leur taux d'humidité bas) et à l'abri de la lumière.
Echantillon 4	Gascogne Bois, site de Lévigac	Octobre 2019	/	Bois sec	Carrelets 3 plis surmonté d'un placage en pin maritime sur une face où les points de collage sont présents. La modification de la couleur du placage a été étudiée. Ces échantillons ont été conservés à température ambiante (pas de risque de développement de pourriture en raison de leur taux d'humidité bas) et à l'abri de la lumière.

V.2.1.2. Solvants et produits chimiques

Du peroxyde d'hydrogène (35 % en solution aqueuse, H₂O₂, ACROS Organics), de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 98 %, pellets, Alfa Aesar), du métasilicate de sodium (Na₂SiO₃, Sigma Aldrich) et de l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂, Honeywell Fluka) ont été utilisés pour les traitements de modification de couleur.

V.2.2. Méthodes

V.2.2.1. Traitements d'homogénéisation de la couleur du bois

Pour toutes les expériences décrites dans ce chapitre, le ratio massique bois/solution a été fixé à 1/20, la température du bain est de 60 ± 1 °C et le temps de traitement est de 1 h. Les plaquettes de 12*10*2 cm³ sélectionnées pour être traitées ont au préalable été découpées en quatre pièces de 10*3*2 cm³. L'une de ses pièces a été conservée pour servir de témoin, les trois autres ont subi le traitement. Les pièces ont été pesées avant et après la modification.

Pour les carrelets plaqués, les pièces de 20*8*8 cm³ choisies pour l'étude ont été divisées en deux parties de 10*8*8 cm³, l'une traitée et l'autre servant de témoin.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

V.2.2.1.1. Traitement au peroxyde d'hydrogène 1

V.2.2.1.1.a. Immersion dans le milieu réactionnel

Un volume d'eau distillée (masse égale à 20 fois la masse de bois préalablement pesée) est prélevé et placé dans un bécher de 2 L.

1 %_m de soude et 0,4 %_m de métasilicate de sodium sont rajoutés et le bécher est disposé sur une plaque chauffante, une sonde de température est placée dans la solution et l'agitation est lancée. Lorsque la température de la solution atteint 60 °C, 4 %_v de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 35 % sont rajoutés au mélange puis le bois est placé dans la solution. Au bout d'une heure, la plaquette est plongée dans une solution à 15 % d'acide acétique jusqu'à neutralisation du pH puis rincée. Elle est ensuite mise sur une coupelle en aluminium tarée puis placée dans une étuve à 50 °C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12 h. La plaquette traitée et séchée est ensuite conservée à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

V.2.2.1.1.b. Application au pinceau

La solution de traitement à appliquer est préparée de la même manière que dans le cas de l'immersion. La solution est ensuite appliquée sur chaque face de la plaquette à l'aide d'un pinceau. Deux passages ont été effectués pour s'assurer que toute la surface ait été traitée. Au bout d'une demie heure, la plaquette est rincée pour stopper la réaction. Elle est ensuite mise sur une coupelle en aluminium tarée puis placée dans une étuve à 50°C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12h. La plaquette traitée et séchée est ensuite conservée à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

V.2.2.1.2. Traitement au peroxyde d'hydrogène 2 (alternatif)

Un volume d'eau distillée (masse égale à 20 fois la masse de bois préalablement pesée) est prélevé et placé dans un bécher de 2 L. 0,4 %_m de métasilicate de sodium, x %_m de soude (x = 1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25 ou 0) et y %_m d'hydroxyde de magnésium (y = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ou 1) sont rajoutés. Le bécher est disposé sur une plaque chauffante, une sonde de température est placée dans la solution et l'agitation est lancée. Lorsque la température de la solution atteint 60 °C, 4 %_v de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 35 % sont rajoutés au mélange puis le bois est placé dans la solution. Au bout d'une heure, un rinçage permet de ramener le pH de la plaquette à neutralité. Elle est ensuite mise sur une coupelle en aluminium tarée puis placée dans une étuve à 50 °C sous vide dynamique pour un séchage pendant 12 h. L'échantillon traité et séché est ensuite conservé à l'abri de la lumière pour limiter le phénomène de réversion de couleur.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

V.2.2.2. Analyses colorimétriques

Les analyses colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un colorimètre Nix pro color sensor 2. La source est constituée de deux diodes électroluminescentes à haut rendu de couleur (*LEDs High-CRI*), l'illuminant choisi pour l'étude est le D50, l'angle d'observation est de 2 ° et l'ouverture optique est de 15 mm. Des empreintes de la base du colorimètre ont été dessinées à la surface des plaquettes pour s'assurer de toujours reproduire la même mesure. La différence de couleur entre le duramen et l'aubier ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$) est donnée par la formule :

$$\Delta E_{\text{aubier/duramen}} = \sqrt{(L_{\text{aubier}}^* - L_{\text{duramen}}^*)^2 + (a_{\text{aubier}}^* - a_{\text{duramen}}^*)^2 + (b_{\text{aubier}}^* - b_{\text{duramen}}^*)^2}$$

V.2.2.3. Vieillissement par irradiation UV

Les plaquettes et les carrelets plaqués ont été placés dans une chambre d'irradiation équipée de quatre tubes de lumière noire Mazdafluor TFWN18 (irradiance = 0,45 mW.cm⁻² à 365 nm, déterminée à l'aide d'un spectromètre CCD Thorlab). La chambre est munie d'une ventilation permettant de dissiper la chaleur produite par les tubes. L'évolution de la couleur a été suivie régulièrement par analyse colorimétrique.

V.3. Traitement de bois massif

Le traitement de bois massif et de carrelets plaqués introduit un paramètre supplémentaire qui n'était pas présent avec les poudres de bois : l'inhomogénéité de couleur apportée par la présence des cernes de printemps et des cernes d'été. Les deux structures présentent à la fois une variabilité d'épaisseur (paroi cellulaire plus épaisse pour la cerne d'été) mais aussi de taille de la cellule (lumière des trachéides du bois de printemps plus grande donc cellules plus grandes que celle du bois d'été) [1]. Ce sont ces caractéristiques intrinsèques au bois qui vont induire ces couleurs particulières.

Deux méthodes ont été envisagées pour modifier la couleur du bois par le traitement au peroxyde d'hydrogène : une voie par trempage du bois dans la solution et une autre par application au pinceau (équivalent à la pose d'une couche de finition sur une ligne de 3^{ème} transformation).

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

V.3.1. Immersion du bois dans la solution de traitement

Avant de subir le traitement, les plaquettes ont été sciées en quatre échantillons afin de pouvoir réaliser un triplicat d'expérience et de conserver un échantillon témoin. L'évolution des masses avant et après modification a été suivie et les résultats sont rassemblés dans le **tableau 2** :

Tableau 2 : Evolution des masses des plaquettes après traitement au peroxyde d'hydrogène (4 % H_2O_2 / 1 % NaOH / 0,4 % Na_2SiO_3 ; immersion ; 1 h @ 60 °C, triplicat)

Echantillon	Plaquette n°1	Plaquette n°2	Plaquette n°3
Masse avant traitement (g)	39,981	40,412	39,700
Masse après traitement (g)	39,765	40,194	39,577
Pourcentage (%)	-0,54	-0,54	-0,31

Tout comme pour les poudres de bois, une perte de masse est mesurée après le traitement. Il est cependant plus difficile ici de l'attribuer à un phénomène d'extraction ou à une dégradation de la lignine ou des hémicelluloses. La couleur du bois ne change que superficiellement comme le montre la **figure 1** : l'intérieur de la plaquette 2' possède une couleur similaire à celle du témoin non traité (1 ou 1')

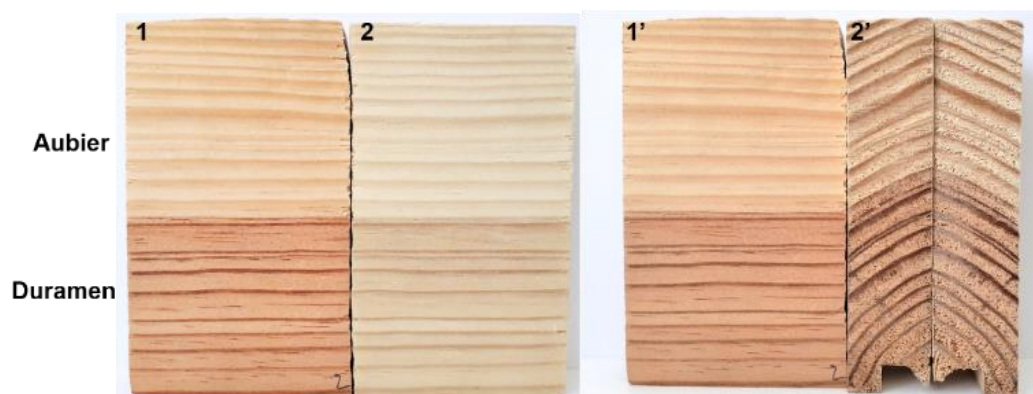


Figure 1 : Plaquettes avant (1, 1') et après (2, 2') traitement au peroxyde d'hydrogène

L'évolution de la couleur des plaquettes a été suivie par analyse colorimétrique, les résultats sont présentés dans la **figure 2** (clichés des échantillons traités en **figure 3**)

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelots plaqués)

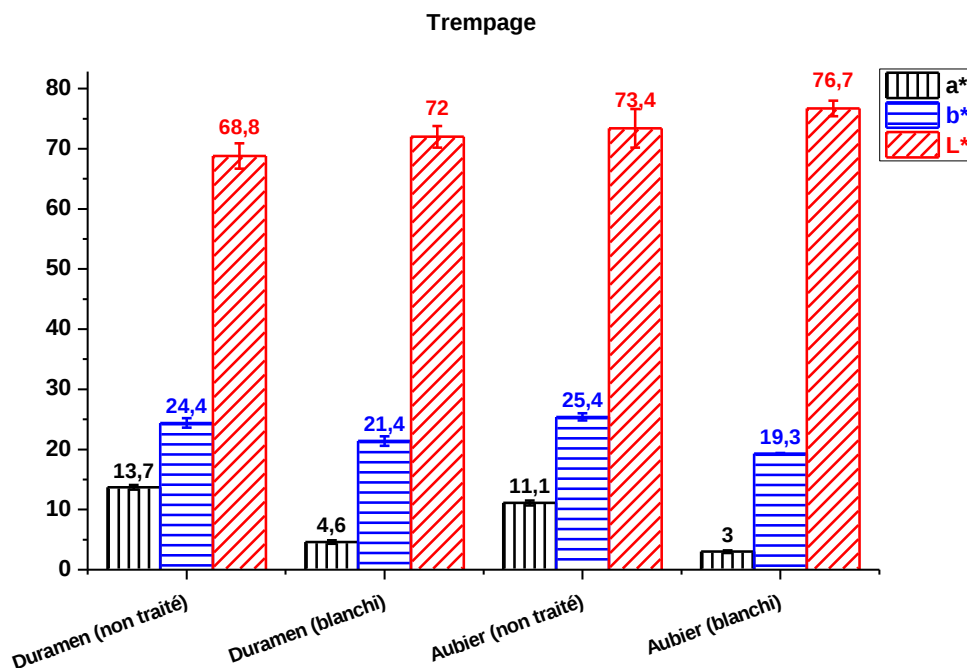


Figure 2 : Evolution des paramètres L*a*b* de plaquettes après traitement dans une solution de peroxyde d'hydrogène (4 % H₂O₂ / 1 % NaOH / 0,4 % Na₂SiO₃ ; immersion ; 1 h @ 60 °C, triplicat d'expériences)

Les valeurs des paramètres colorimétriques des plaquettes traitées évoluent de manière similaire à celles des poudres de bois (cf chapitre III.3.1, figure 5 p.170) : une augmentation pour L*, une diminution pour a* et b*. Des différences peuvent néanmoins être relevées : La démarcation de couleur entre les cernes d'été et de printemps étant toujours présente, l'évolution des valeurs de L* est moins importante que pour les poudres (tableau 3).



Figure 3 : Plaquettes modifiées par un traitement au peroxyde d'hydrogène (traitement par immersion, gauche : plaquette témoin)

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

Tableau 3 : Comparaison de l'évolution des ΔL^* , Δa^* et Δb^* de poudres et de plaquettes de pin maritime après traitement au peroxyde d'hydrogène

Echantillons	Duramen		Aubier	
	Poudre	Plaquette	Poudre	Plaquette
ΔL^*	9,5	3,2	6,7	3,3
Δa^*	-7,8	-9,1	-5,9	-6,1
Δb^*	-7,8	-3,0	-4,8	- 6,1

Des expériences similaires ont été réalisées par l'équipe de Douek *et al.* [2], qui consistaient en un blanchiment d'échantillons de duramen et d'aubier de bois de sapin Douglas. Des analyses de microscopie UV sur des cellules (cellules radiales) et des parois cellulaires (paroi secondaire, lamelle moyenne) ont montré une diminution de l'absorbance entre 320 et 400 nm pour les échantillons de duramen et d'aubier traités. Avant l'opération de blanchiment, l'absorbance à 300 nm des parois cellulaires du duramen était plus importante que celle de l'aubier, cette différence a été considérablement réduite après traitement comme le montrent les clichés en **figure 4**.

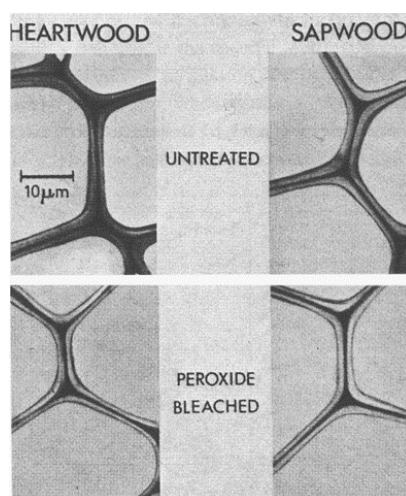


Figure 4 : Clichés de microscopie UV de trachéides de duramen (*heartwood*) et d'aubier (*sapwood*) de bois de sapin Douglas avant (*untreated*) et après (*peroxide bleached*) traitement au peroxyde d'hydrogène [2].

L'auteur a attribué cette diminution à la modification de la dihydroquercétine, un flavanonol retrouvé en quantité importante parmi les extractibles de cette essence. En effet, il a démontré qu'à l'issue d'une réaction entre ce composé et le peroxyde d'hydrogène, le produit de la réaction ne présentait plus aucune absorbance à 300 nm (maximum d'absorption du flavonoïde natif). En ce qui concerne le pin maritime, le même phénomène pourrait se produire avec la pinocembrine

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

et la pinobanksine qui possèdent une structure proche (**schéma 1**) et une absorbance similaire (cf. **Chapitre II.4.3., figure 22 p.133**).

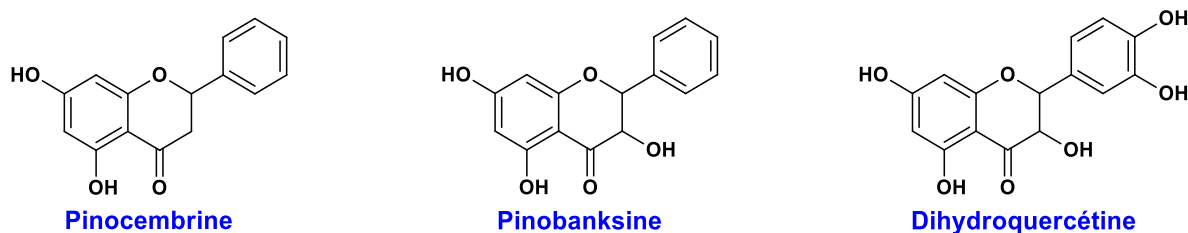


Schéma 1 : Structures de la pinocembrine, pinobanksine et dihydroquercétine

Cette diminution d'absorbance peut également être attribuée à la modification par le peroxyde d'hydrogène des dérivés carbonylés et des doubles liaisons reliées au noyau phénolique de la lignine. Les maximums d'absorption de ces composés sont généralement compris entre 300 et 400 nm comme le montre le **schéma 2**.

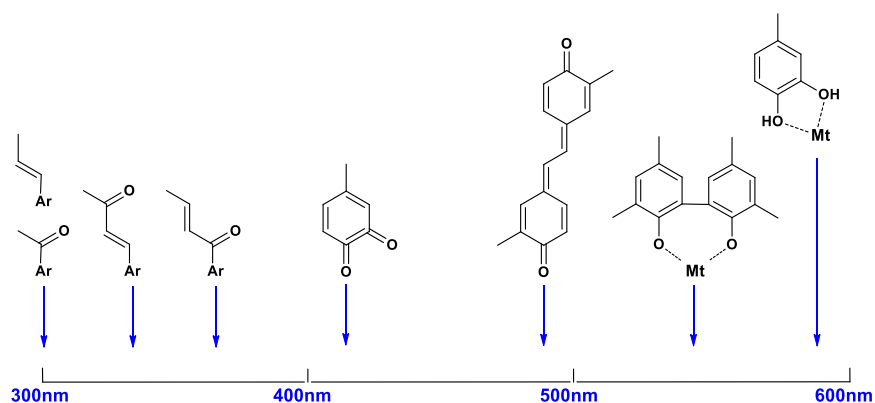


Schéma 2 : Structures de chromophores issus de la lignine et longueurs d'onde d'absorbance associées

Cette analyse peut être transposée au bois de pin maritime : en effet, les deux essences étant des résineux, elles possèdent une lignine de composition chimique similaire (cf : **chapitre I.1.2, tableau 1, p.25**) [3].

V.3.2. Méthode par application au pinceau (ou brossage)

La solution de peroxyde d'hydrogène a été appliquée à l'aide d'un pinceau, un passage dans le sens de la longueur et un passage dans le sens de la largeur a été réalisé pour chaque face et ce deux fois. Après 30 min de réaction, les plaquettes ont ensuite été rincées puis séchées à l'étuve. Comme pour le traitement par trempage, les masses des plaquettes ont été relevées avant et après modifications, les résultats sont reportés dans le **tableau 4** :

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

Tableau 4 : Evolution des masses de plaquettes après traitement au peroxyde d'hydrogène (4 % H₂O₂ / 1 % NaOH / 0,4 % Na₂SiO₃ ; application au pinceau ; 1 h @ 60 °C, triplicat)

Echantillon	Plaquette n°1	Plaquette n°2	Plaquette n°3
Masse avant traitement (g)	35,303	38,053	37,016
Masse après traitement (g)	35,543	38,332	37,310
Pourcentage (%)	+0,68	+0,73	+0,79

Cette fois, et contrairement à la méthode précédente, une augmentation des masses peut être observée. Ce comportement s'explique aisément par le fait qu'aucun phénomène d'extraction ne peut se produire par cette méthode d'application.

Les résultats d'analyses colorimétriques sont présentés sur la **figure 5** et les clichés des plaquettes traitées sont présentés en **figure 6**. Les valeurs des paramètres L*, a* et b* suivent la même tendance que pour les expériences présentées jusqu'à maintenant (augmentation pour L*, diminution pour a* et b*). Cependant, sur les clichés, les échantillons semblent plus rouges que les plaquettes ayant été immergées dans la solution de traitement, ce qui pourrait être dû à la présence des extractibles qui n'ont pas été retirés par cette méthode.

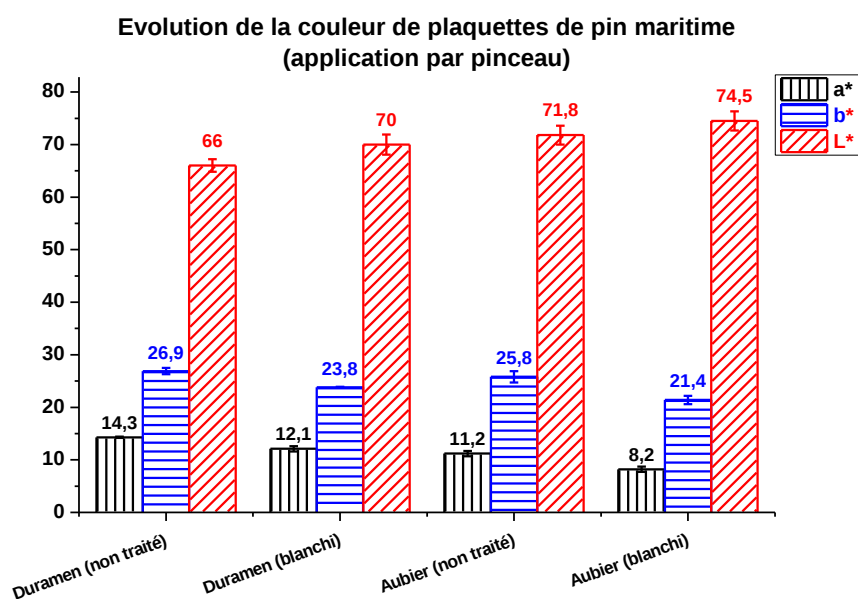


Figure 5 : Evolution des paramètres L*a*b* de plaquettes après traitement dans une solution de peroxyde d'hydrogène (4 % H₂O₂ / 1 % NaOH / 0,4 % Na₂SiO₃ ; brossage ; 1 h @ 60 °C, triplicat d'expériences)

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)



Figure 6 : Plaquettes modifiées par un traitement au peroxyde d'hydrogène (brossage, gauche : plaquette témoin)

V.3.3. Bilan des deux méthodes et étude de vieillissement sous irradiation UV

Un changement de couleur similaire est observé pour les échantillons traités, quelle que soit la méthode employée : éclaircissement et diminution de la saturation. Cependant, des différences sont notables, en particulier pour le paramètre a^* (**tableau 5**). Ce dernier subit une modification plus importante lorsque le bois est immergé dans la solution de peroxyde d'hydrogène en raison du phénomène d'extraction qui a lieu au cours du procédé.

Tableau 5 : Comparaison des valeurs de ΔL^* , Δa^* et Δb^* des deux types de traitements

Echantillon	Duramen		Aubier	
	Immersion	Brossage	Plaquette	Brossage
ΔL^*	3,2	4,0	3,3	2,7
Δa^*	-9,1	-3,1	-6,1	-3
Δb^*	-3,0	-2,2	- 6,1	-4,4

Enfin, les $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ des échantillons ont été déterminés (**figure 7**), seules les plaquettes ayant subi un traitement par immersion ont une meilleure homogénéisation de la couleur.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

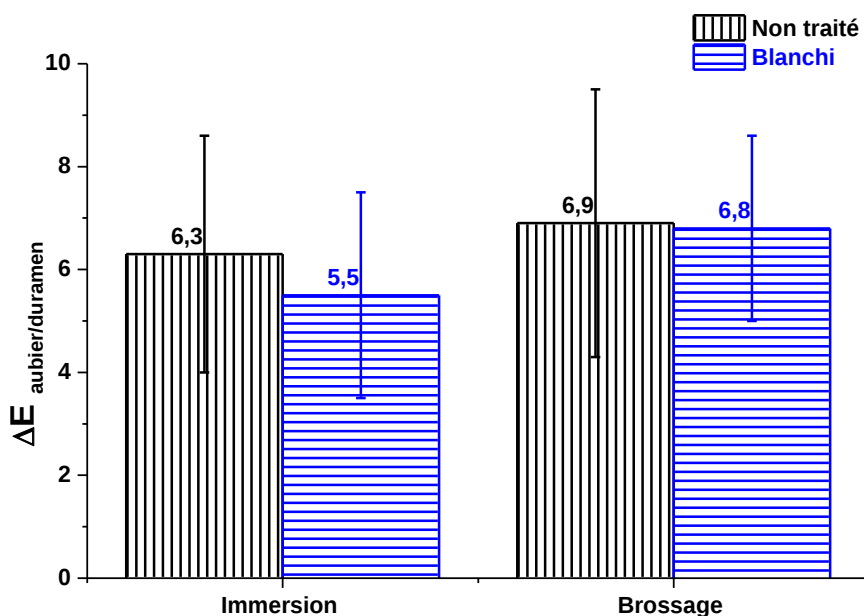


Figure 7 : ΔE des plaquettes de pin maritime blanchies selon les deux méthodes

Les plaquettes traitées ont finalement été placées dans la chambre d'irradiation UV pour étudier leur vieillissement (**figures 8 à 10**). Le paramètre L^* évolue selon une tendance identique quel que soit le traitement et les valeurs atteignent le même palier en fin de vieillissement. Le type de procédé ne semble pas avoir d'impact significatif sur le ΔL^* et aucun rapprochement en terme de clarté ne peut être observé entre les deux zones.

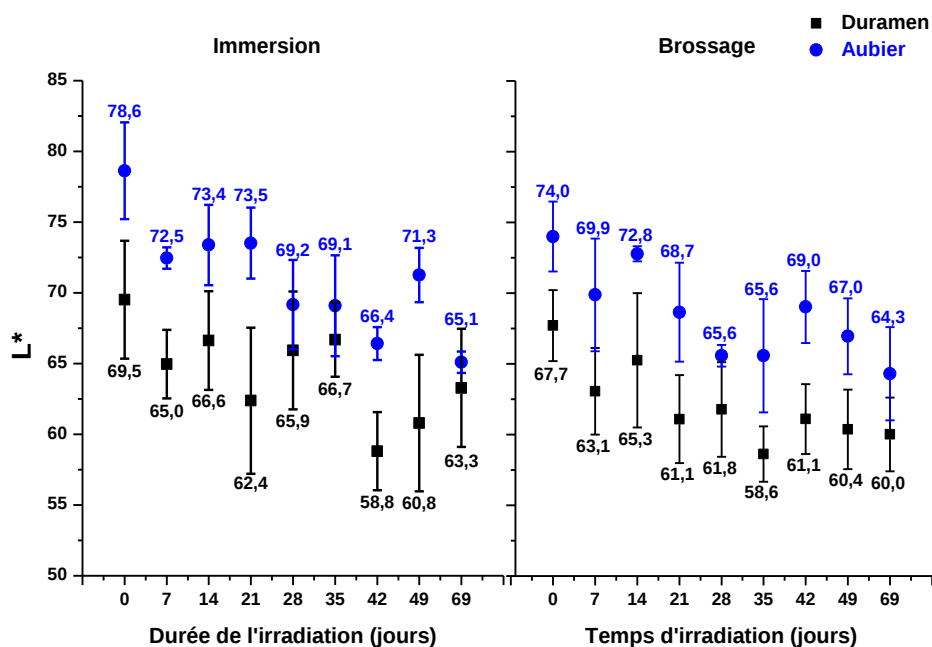


Figure 8 : Evolution des valeurs de L^* en fonction de la durée de l'irradiation UV

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelés plaqués)

Pour le paramètre a^* , les valeurs augmentent dans les deux cas mais l'évolution est plus importante dans le cas des plaquettes « brossées ». En effet, les extractibles toujours présents vont subir des réactions d'oxydation sous l'effet de l'irradiation et du dioxygène présent dans l'atmosphère. L'équipe de Minemure *et al.* a notamment suggéré que la taxifoline et l'aromadendrine (respectivement un flavanonol et une flavanone) pouvaient évoluer et former de la quercétine (flavonol) et de kaempférol (flavone) (**schéma 3**) sous l'effet d'une irradiation en atmosphère oxydante [4], [5]. Il est envisageable que la pinobanksine et la pinocembrine, présentes dans le bois de pin maritime, subissent elles aussi cette modification jusqu'à former deux produits d'oxydation : la chrysine et la galangine (**schéma 4**).

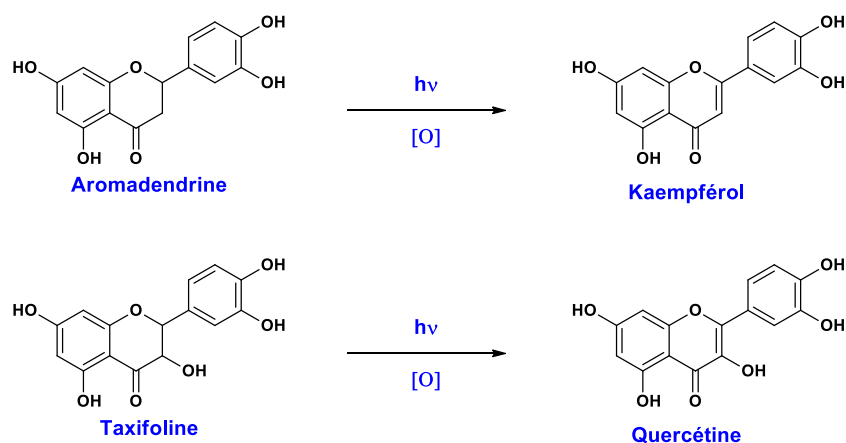


Schéma 3 : Oxydation de la taxifoline et de l'aromadendrine sous l'effet d'une irradiation en présence d'oxygène

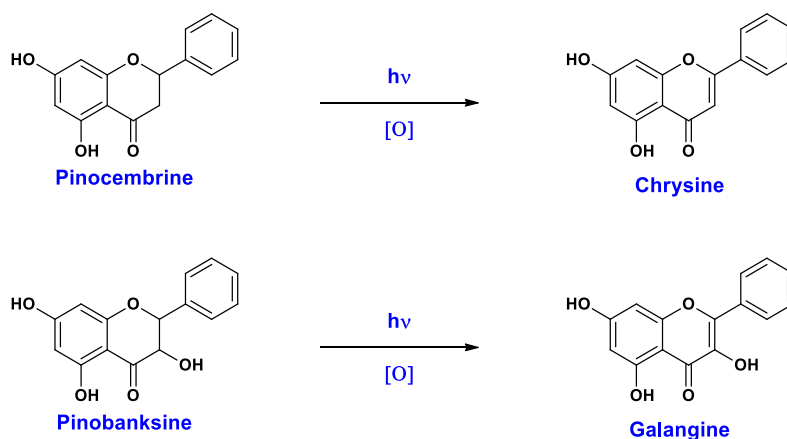


Schéma 4 : Oxydation (hypothétique) de la pinocembrine et de la pinobanksine sous l'effet d'une irradiation UV en atmosphère oxydante

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

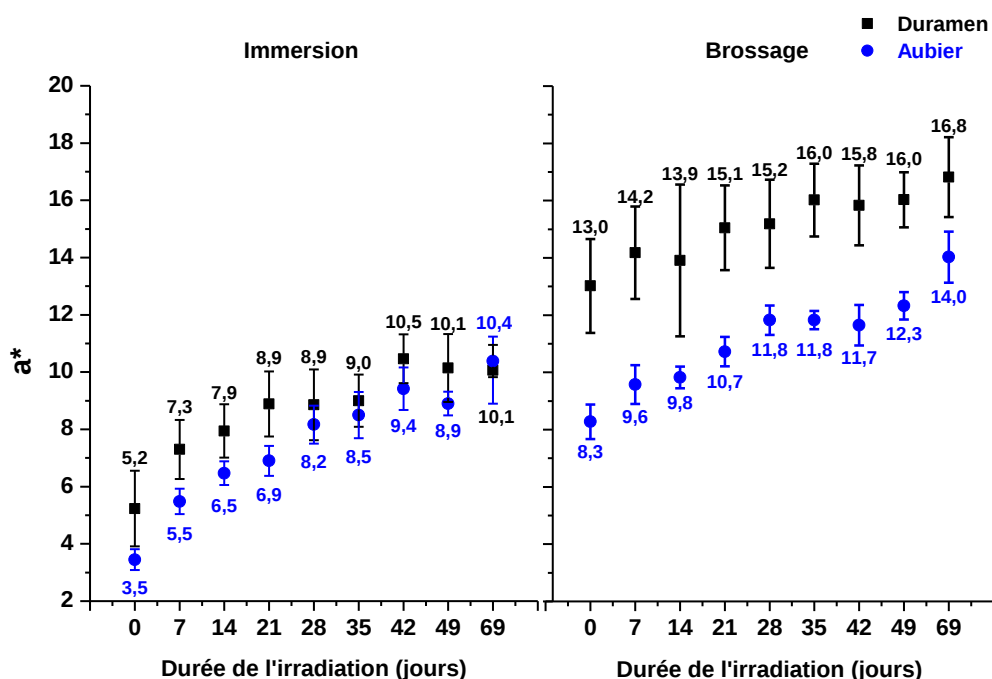


Figure 9 : Evolution des valeurs de a^* en fonction de la durée du vieillissement sous irradiation UV (lumière noire, pic d'émission maximal à 375 nm, irradiancance à 365 nm $I_{365\text{ nm}} = 0,42\text{ mW.cm}^{-2}$)

Enfin, un jaunissement des plaquettes a lieu au cours du vieillissement et là encore, les échantillons ayant subi une application au pinceau connaissent l'évolution la plus importante. La formation de quinones et de coniféraldéhydes ainsi que l'oxydation des extractibles pourraient être responsables de ce comportement [6]–[9].

L'évolution des ΔE en fonction de la durée d'irradiation est présentée en **figure 11**. Il est difficile de dégager une tendance pour les plaquettes de bois et en particulier pour le traitement par immersion où les variations sont très importantes d'une semaine à l'autre ($\Delta_{\Delta E} = 9$). Au contraire, les poudres de bois dont les valeurs de ΔE demeureraient assez stables au cours du vieillissement ($\Delta_{\Delta E}$ de 1,7 et 1,6 respectivement pour le duramen et l'aubier) (cf **chapitre III.5., figure 26 p.190**).

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelots plaqués)

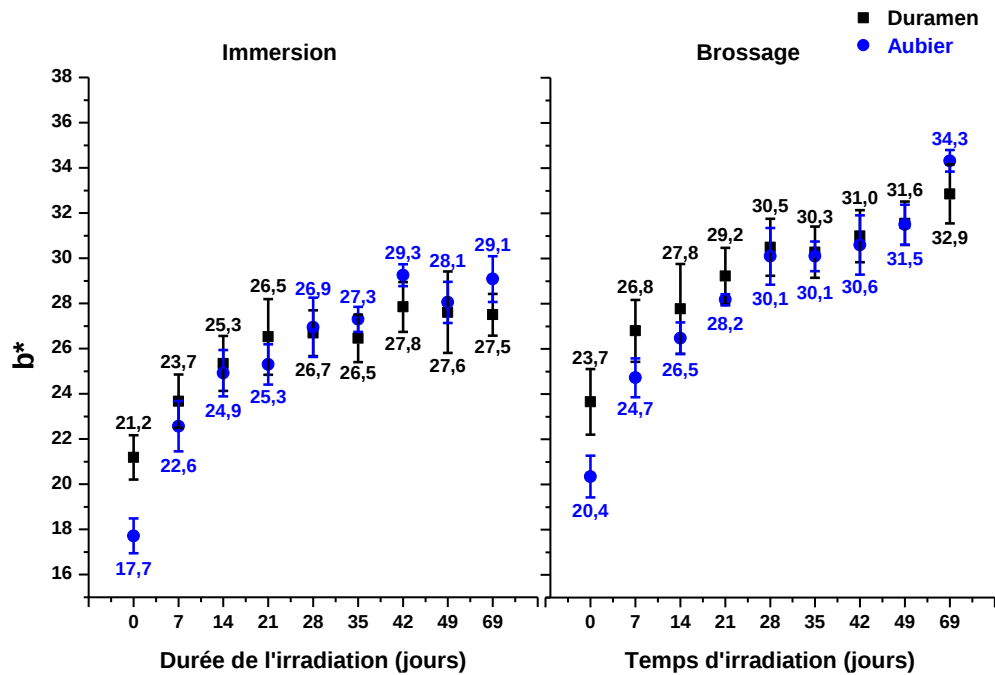


Figure 10 : Evolution des valeurs de b* en fonction de la durée du vieillissement sous irradiation UV (lumière noire, pic d'émission maximal à 375 nm, irradiance à 365 nm $I_{365\text{ nm}} = 0,42 \text{ mW.cm}^{-2}$)

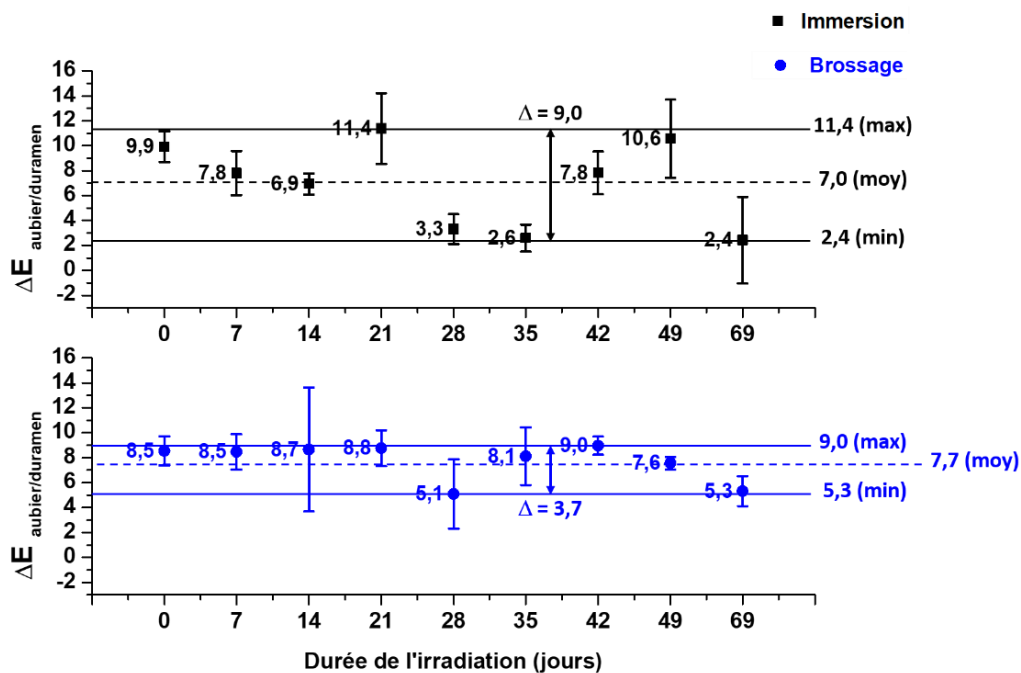


Figure 11 : Evolution des ΔE des plaquettes traitées en fonction du temps d'irradiation

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

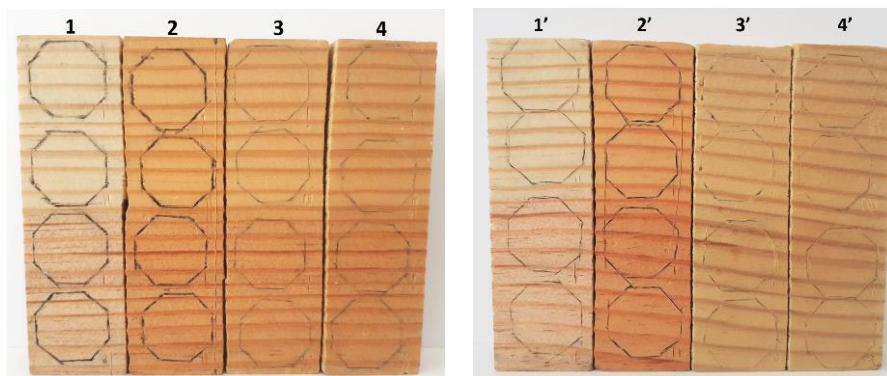


Figure 12 : Clichés des plaquettes de bois après vieillissement sous irradiation UV (gauche : brossage, droite : immersion) (1, 1' : Témoin ; 2, 2' : non traité/irradié ; 3, 3', 4, 4' : traité/irradié)

V.4. Traitement de carrelets lamellés-collés

Le carrelet lamellé-collé est une pièce de menuiserie utilisée comme élément de structure et constituée d'un assemblage de lames de bois aboutées et collées (2 ou 3 plis) (**figure 13**) [10], [11], un placage est disposé par-dessus les points de collage.



Figure 13 : Clichés de carrelets 3 plis et d'une feuille de placage en pin maritime : non plaqué (gauche), plaqué sur les points de collage (droite), placage posé sur le carrelet (centre)

Ce placage peut aussi bien être constitué de duramen que d'aubier et le contrôle de sa couleur peut représenter un intérêt d'un point de vue industriel. Dans cette étude, la couleur de carrelets avec placage provenant de duramen (rouge, PR) ou d'aubier (jaune, PJ) a été modifiée par deux types de traitements : le procédé classique (4 % H_2O_2 / 1 % NaOH) et le procédé alternatif présenté au **chapitre IV.3. p.207** où la soude est substituée par de l'hydroxyde de magnésium. Pour ce dernier, deux compositions ont été testées : 4 % H_2O_2 / **0,5 %** NaOH / **0,5 %** $Mg(OH)_2$ et 4 % H_2O_2 / **0 %** NaOH / **1 %** $Mg(OH)_2$. Seules les variations de couleur de la face placée ont été analysées.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

La méthode de traitement par trempage a été la seule étudiée, cette dernière ayant abouti à la meilleure homogénéisation de couleur auparavant.

Les masses des échantillons ont été mesurées avant et après traitement (**tableau 6**). L'augmentation du pourcentage en hydroxyde de magnésium semble générer davantage de réactions de dégradation de la lignine ou des hémicelluloses.

Tableau 6 : Evolution des masses des carrelets plaqués après traitement par différents systèmes

Système	H ₂ O ₂ / 1 % NaOH / 0 % Mg(OH) ₂		H ₂ O ₂ / 0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH) ₂	
Echantillon	Placage rouge	Placage jaune	Placage rouge	Placage jaune
Masse avant traitement (g)	31,3968	31,4659	29,5047	28,2692
Masse avant traitement (g)	30,5658	30,4995	28,6577	27,2401
Pourcentage perdu (%)	2,6	3,1	2,9	3,6

Système	H ₂ O ₂ / 0 % NaOH / 1 % Mg(OH) ₂	
Echantillon	Placage rouge	Placage jaune
Masse avant traitement (g)	28,8871	29,4705
Masse avant traitement (g)	27,2092	27,8431
Pourcentage perdu (%)	5,8	5,5

Il a été montré dans le chapitre précédent que les poudres de bois traitées par un système où la soude est substituée par le Mg(OH)₂ présentaient une clarté plus importante ainsi que des valeurs de b* plus faibles. La libération progressive des ions hydroxyles en raison de l'insolubilité de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau permet de limiter les réactions secondaires avec la lignine et donc le jaunissement du bois [12], [13].

Ces différentes observations peuvent être retrouvées dans les résultats présentés dans les **figures 14 à 16**. Les valeurs du paramètre L* sont plus élevées lorsque la soude est substituée, cependant la substitution totale induit une clarté plus faible qu'une substitution partielle, le ΔL* est aussi considérablement réduit.

Les valeurs du paramètre a* diminuent pour l'ensemble des échantillons mais avec quelques différences. Elles atteignent un minimum pour le ratio **0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH)₂** et augmentent par la suite, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors du traitement des poudres de pin maritime dans le chapitre III.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

Un comportement similaire est observé pour le paramètre b^* : les valeurs baissent jusqu'à atteindre un minimum pour le système où la soude est partiellement substituée et augmentent lorsque la substitution est totale. Le bois modifié par le traitement alternatif reste cependant moins soumis au jaunissement (cf : **figure 16**).

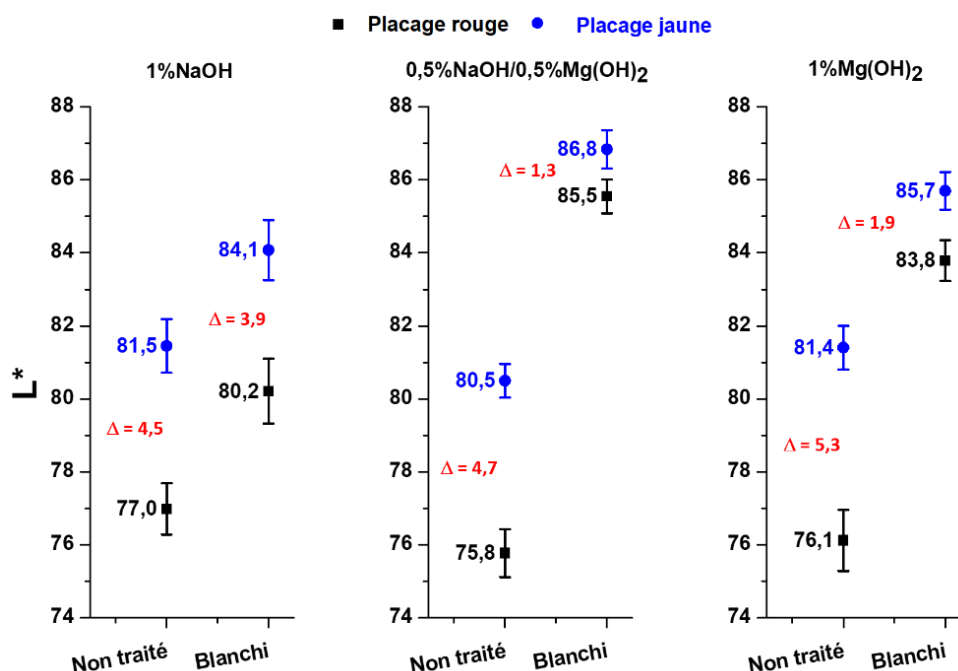


Figure 14 : Evolution des valeurs de L^* des carrelets plaqués en fonction du traitement au peroxyde d'hydrogène mis en place (analyse sur la face plaquée, moyenne de 8 mesures)

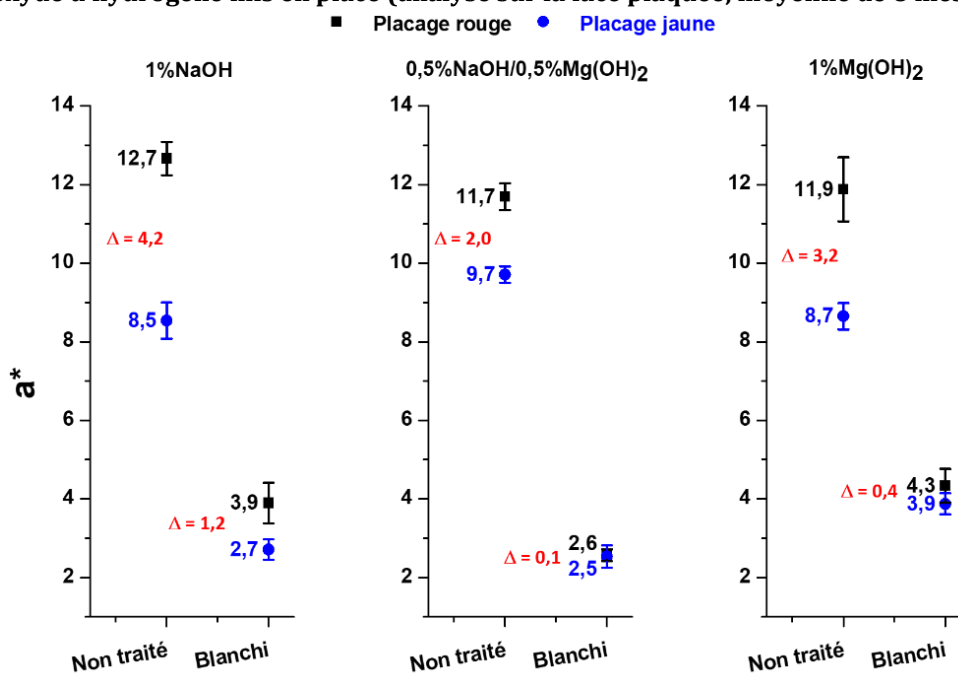


Figure 15 : Evolution des valeurs de a^* des carrelets plaqués en fonction du traitement au peroxyde d'hydrogène mis en place (analyse sur la face plaquée, moyenne de 8 mesures)

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

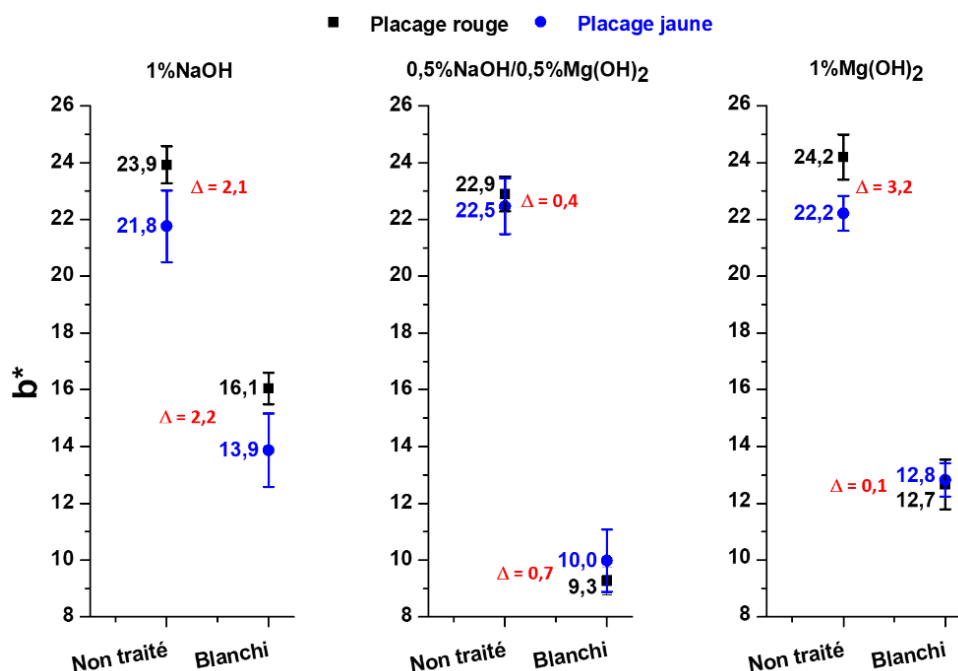


Figure 16 : Evolution des valeurs de b^* des bois plaqués en fonction du traitement au peroxyde d'hydrogène mis en place (analyse sur la face plaquée, moyenne de 8 mesures)

Des duplicats de ces expériences ont été réalisés et les résultats des analyses colorimétriques (cf **chapitre V.6., Annexes 1 à 3, p.258-260**) sont en accord avec ceux présentés dans les **figures 14 à 16**.

La substitution de la soude par l'hydroxyde de magnésium permet non seulement de réduire le jaunissement du bois mais également de diminuer la libération de composés anioniques dans les effluents [14], [15]. La faible alcalinité du Mg(OH)_2 par rapport à la soude (en solution aqueuse, respectivement $\text{pH} = 8-9$ et $\text{pH} = 11-12$) implique que le phénomène d'extraction qui a pu être observé pour le traitement classique n'a lieu que de manière limitée pour le traitement alternatif. Les extractibles ayant une influence sur la couleur rouge (en particulier dans le duramen), ils seraient donc plus présents dans les bois traités avec le système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH} / \text{Mg(OH)}_2$, ce qui expliquerait cette augmentation des valeurs de a^* avec l'accroissement du pourcentage en hydroxyde de magnésium.

La comparaison des ΔE entre les carrelets avant et après traitement est présentée en **figure 17**. Une homogénéisation de la couleur est observée pour tous les échantillons et à la différence de la tendance établie avec le traitement des poudres, le procédé alternatif offre un meilleur résultat que le système classique, en particulier avec le système $\text{H}_2\text{O}_2 / 0,5 \% \text{NaOH} / 0,5 \% \text{Mg(OH)}_2$. Les duplicats présentés en **annexe 4 (p.260)** confirment ces observations pour ce ratio, mais pour les deux autres procédés, une inversion de tendance peut être relevée.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelés plaqués)

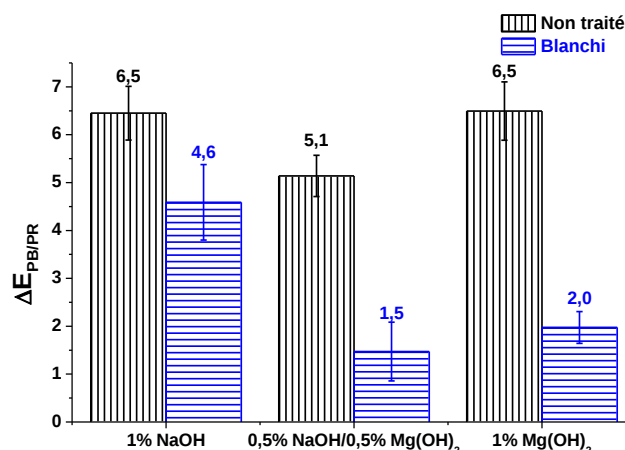


Figure 17 : Evolution du ΔE entre les deux types de placages colorés avant et après traitement (PR : placage rouge, PJ : placage jaune)

Le vieillissement sous irradiation UV a finalement été mis en place pour étudier l'évolution des carrelés traités. Les valeurs du paramètre L^* diminuent rapidement au cours de l'irradiation, jusqu'à atteindre un palier vers le 30^{ème} jour de traitement. Elles restent toutefois supérieures à celles du bois non traité comme le montre la **figure 18**. Les valeurs de ΔL^* (**tableau 7**) baissent elles aussi entre le 1^{er} et le dernier jour de l'irradiation (87^{ème} jour) montrant une homogénéisation de la clarté entre les échantillons, seul le ΔL^* pour le système 1 % Mg(OH)₂ augmente.

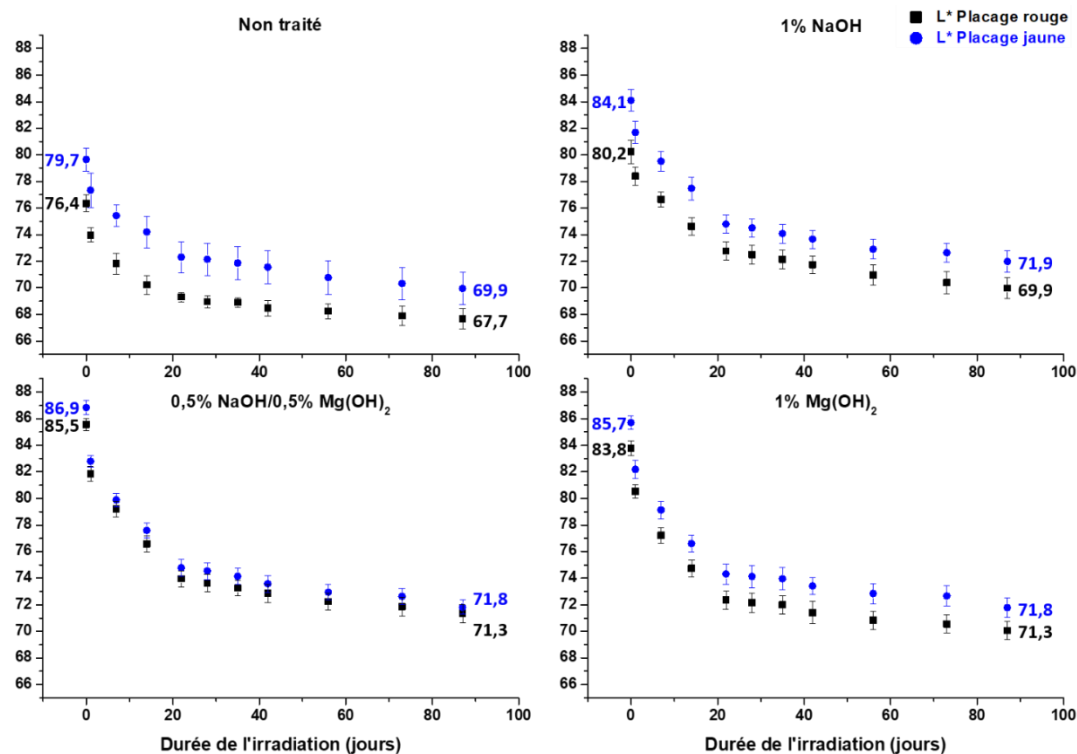


Figure 18 : Evolution des valeurs du paramètre L^* au cours du vieillissement sous irradiation UV

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

Tableau 7 : Comparaison des valeurs de ΔL^* au début et à la fin du vieillissement sous irradiation UV

	Non traité		1 % NaOH		0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH) ₂		1 % Mg(OH) ₂	
ΔL^*	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin
	3,3	2,2	3,9	2,0	1,4	0,5	1,9	1,7

Le paramètre a^* évolue différemment en fonction du traitement mis en place (**figure 19**) : d'après les valeurs de Δa^* présentées dans le **tableau 8**, les carrelets traités par le système H_2O_2 / NaOH / Mg(OH)₂ semblent être plus sensibles à l'apparition de chromophores responsables d'un rougissement du bois. Ce phénomène pourrait être attribué aux extractibles subissant des réactions d'oxydation sous l'effet de l'irradiation.

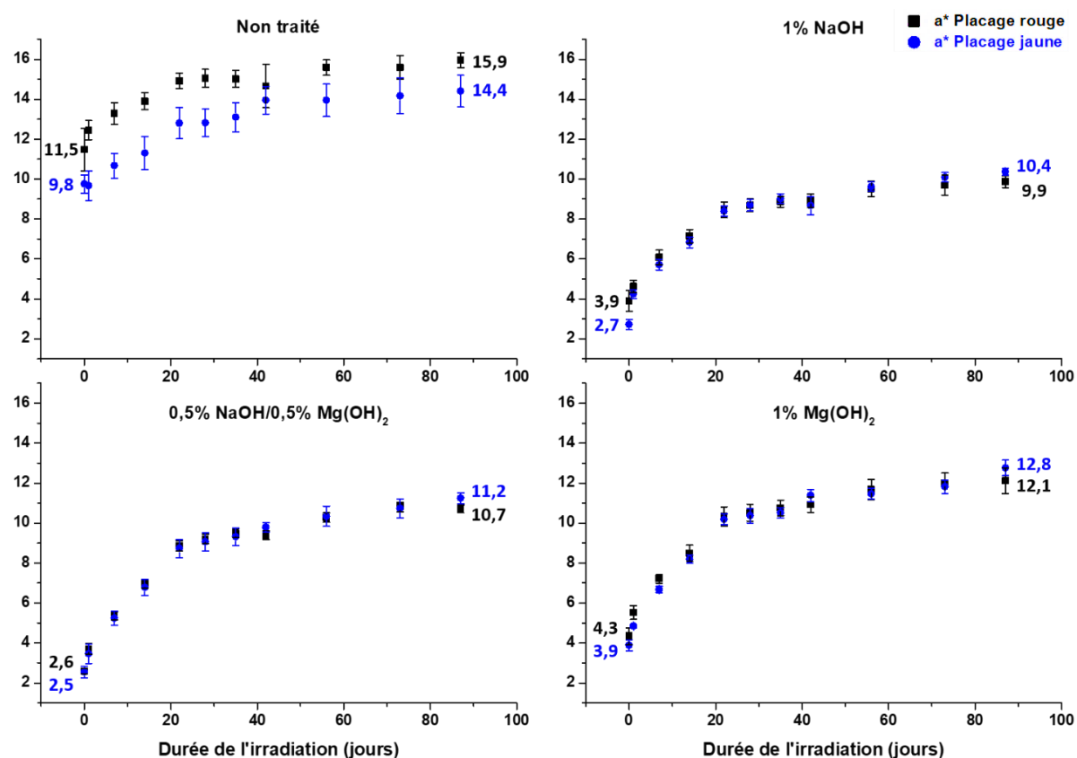


Figure 19 : Evolution des valeurs du paramètre a^* au cours du vieillissement sous irradiation UV

Tableau 8 : Comparaison des valeurs de Δa^* au début et à la fin du vieillissement sous irradiation UV

	Non traité		1% NaOH		0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH) ₂		1% Mg(OH) ₂	
Δa^*	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin
	1,7	1,5	1,2	0,5	0,1	0,5	0,4	0,7

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

L'évolution du paramètre b^* a été étudiée (**figure 20**) : les carrelets ayant été traités avec un procédé comportant de l'hydroxyde de magnésium subissent un jaunissement plus important que ceux modifiés par le traitement classique ($\Delta L^*_{J87/J0} = 21,7$ (PJ) - 21,8 (PR) et 19,9 - 20,2 pour le traitement alternatif, $\Delta L^*_{J87/J0} = 12,2$ - 14,9 pour le traitement classique). Les valeurs de b^* de ces échantillons atteignent des valeurs proches de celles du bois non traité. Le système H_2O_2 / NaOH / $Mg(OH)_2$ provoquerait la formation d'une quantité de leucochromophores bien supérieure à celle retrouvée dans le bois modifié par un procédé H_2O_2 / NaOH. Ils évolueraient par la suite en quinones sous l'effet de l'irradiation (cf chapitre III.5., schéma 1 p.189).

Des analyses de microscopie UV permettraient de confirmer cette concentration plus importante en chromophores dans ces carrelets. Les valeurs de Δb^* ont tendance à être réduites au cours du vieillissement (**tableau 9**).

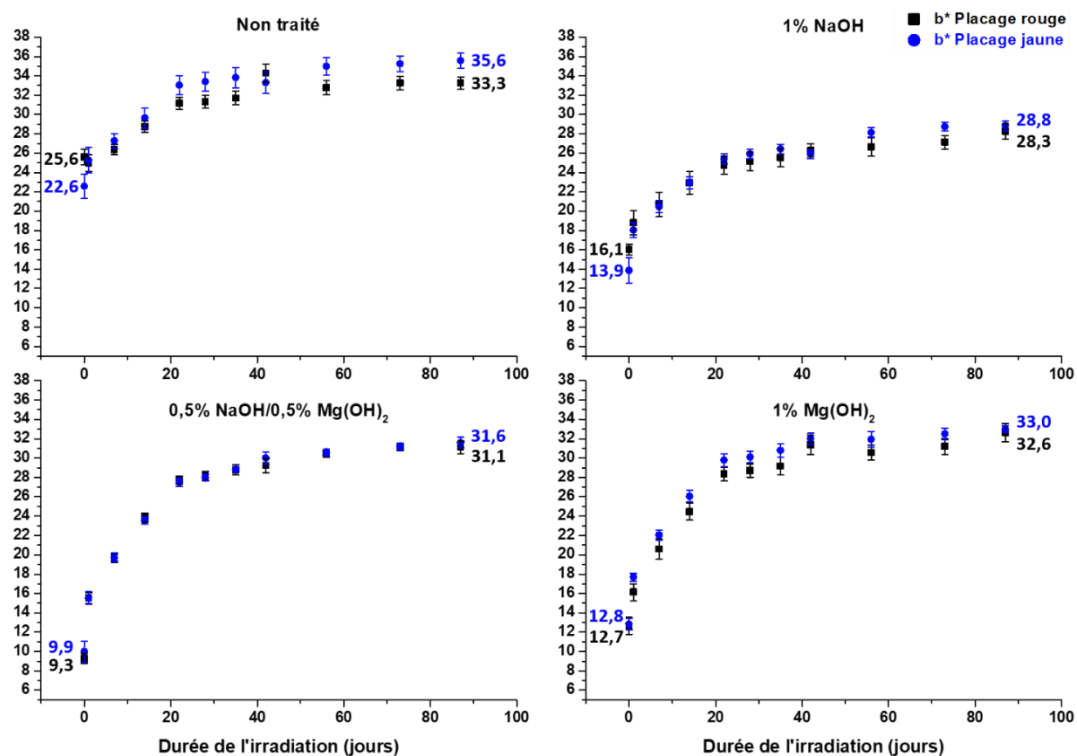


Figure 20 : Evolution des valeurs du paramètre b^* au cours du vieillissement sous irradiation UV

Enfin, les valeurs de $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ ont été suivies au cours du vieillissement (**figure 21**) : pour le traitement H_2O_2 / NaOH, une diminution du ΔE est relevée jusqu'au 20^{ème} jour d'irradiation, suivie d'une stabilisation. Pour les procédés à base de $Mg(OH)_2$, les valeurs varient peu tout au long de l'irradiation.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

Tableau 9 : Comparaison des valeurs de Δb^* au début et à la fin du vieillissement sous irradiation UV

	Non traité		1% NaOH		0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH) ₂		1% Mg(OH) ₂	
Δb^*	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin	Début	Fin
	3,0	2,3	2,2	0,5	0,6	0,5	0,1	0,4

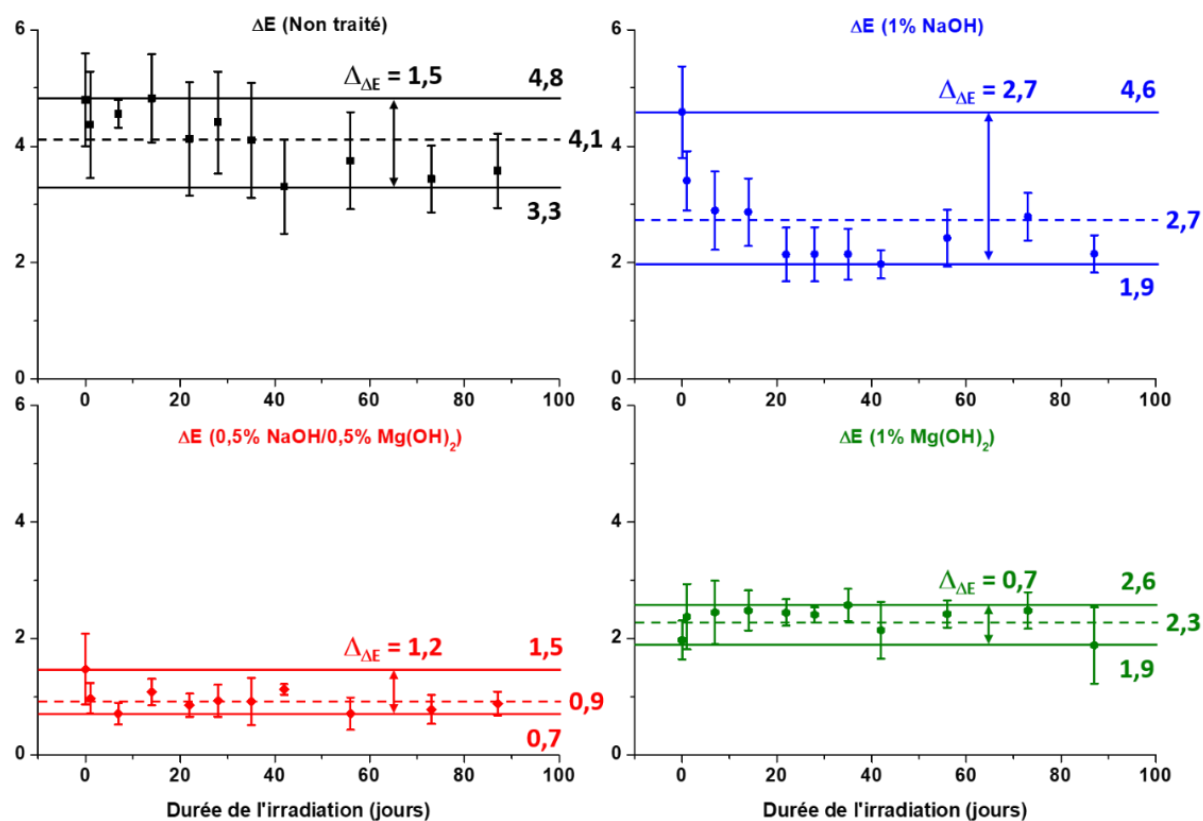


Figure 21 : Evolution des valeurs de ΔE^* au cours du vieillissement sous irradiation UV

La **figure 22** présente les clichés des différents échantillons (non traités, traités, irradiés) et montre qu'il n'y pas de différence de couleur entre le placage et la face non plaquée pour les carrelets traités et non irradiés. Pour les échantillons irradiés, cette face n'ayant pas été exposée aux rayonnements UV n'a subi aucun changement de couleur.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

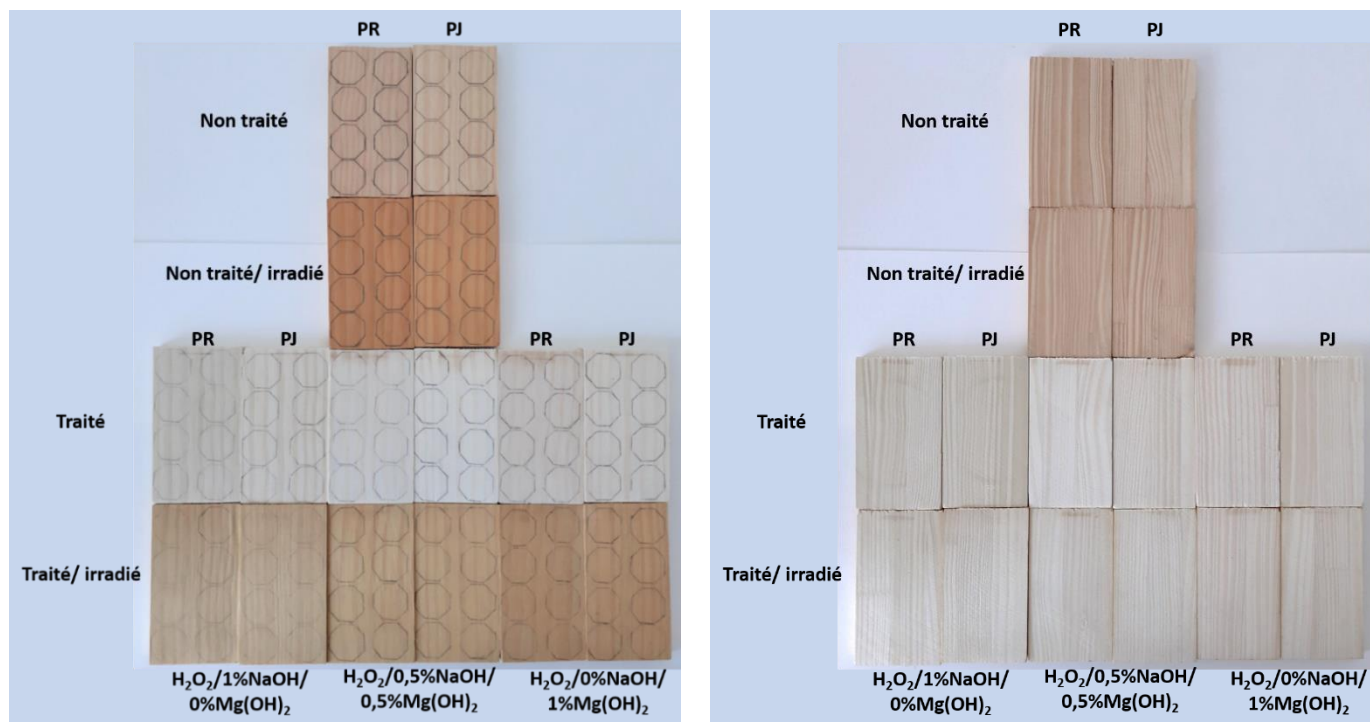


Figure 22 : Clichés des carrelets plaqués et évolution de la couleur en fonction du traitement (PR : placage rouge, PJ : placage jaune ; gauche : face plaquée, droite : face non plaquée)

V.5. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, les travaux sur les poudres de bois ont été transposés sur des échantillons de bois massif (plaquettes et carrelets plaqués), l'objectif étant de se rapprocher d'un développement pré-industriel.

La première partie de cette étude a permis de mettre en évidence l'impact de la méthode d'application sur les plaquettes de pin maritime : soit un procédé dans lequel le bois est immergé dans la solution soit un autre où cette dernière est appliquée à la surface de l'échantillon. Dans les deux cas, une modification de la couleur peut être observée : éclaircissement du bois et réduction de la saturation. Une différence est notable cependant pour le paramètre a^* dont la variation est moins importante pour le traitement par brossage. En effet, le phénomène d'extraction qui a lieu lorsque les plaquettes sont immergées dans la solution de peroxyde d'hydrogène n'intervient pas pour ce second procédé et donc le bois traité apparaît plus rouge en raison de la présence des extractibles.

Ces derniers vont également avoir une influence sur le vieillissement du bois : les réactions d'oxydation des extractibles vont générer des composés qui vont contribuer à la couleur des plaquettes vieilles : exemple des flavanones et des flavanonols incolores, qui vont respectivement

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

former des flavones et des flavonols colorés. Des quinones et des unités coniféraldéhydes vont également être formées au niveau de la lignine (valeurs de a^* et b^* plus importantes dans le traitement par brossage).

Une homogénéisation des couleurs entre duramen et aubier a lieu pour le traitement par immersion, bien que la valeur de ΔE après modification reste encore élevée. Au cours du vieillissement sous irradiation UV, il n'a pas été possible de dégager une tendance d'évolution de ce paramètre en raison d'une variation trop importante des mesures d'une semaine à l'autre. La moyenne des ΔE indique cependant que le bois traité ayant été immergé dans la solution possède la couleur la plus homogène.

Le second axe qui a été exploré dans ce chapitre est la modification de la couleur de carrelets et en particulier de celle du placage recouvrant les points de collage. Cette fois, c'est l'impact de la composition de la solution qui a été étudié et en particulier l'effet de la substitution de la soude par l'hydroxyde de magnésium, qui a fourni des résultats intéressants auparavant. La méthode par trempage a été choisie, cette dernière ayant donné les meilleurs résultats d'homogénéisation. De plus, dans le cas d'un traitement de bois massif et grâce à l'insolubilité du $Mg(OH)_2$, un simple rinçage suffit pour ramener le pH du matériau traité à neutralité alors que pour le traitement utilisant de la soude, la neutralisation avec une solution diluée d'acide acétique est nécessaire. L'usage d'hydroxyde de magnésium en tant que base permettrait, dans le cadre d'un développement industriel, de réaliser à la fois une économie de temps en s'affranchissant d'une étape supplémentaire de traitement des effluents, mais aussi de limiter le relargage de matières polluantes.

Les échantillons traités par un procédé dans lequel l'hydroxyde de magnésium est utilisé comme base, présentent des valeurs de a^* plus élevées : en raison de la plus faible alcalinité du $Mg(OH)_2$, le phénomène d'extraction n'est que très limité dans ces échantillons. Plus le taux en hydroxyde de magnésium est important et plus les valeurs de ce paramètre sont élevées.

L'insolubilité de ce composé dans l'eau permet de contrôler la libération des ions hydroxydes dans la solution de traitement. Cela permet de réduire les réactions secondaires responsables du jaunissement et donc les valeurs de b^* des échantillons traités. Elles sont les plus faibles pour le système H_2O_2 / 0,5 % NaOH / 0,5 % $Mg(OH)_2$. En revanche pour des taux en hydroxyde de magnésium plus élevés, elles augmentent à cause de la présence des extractibles. Elles restent néanmoins plus faibles que celles des échantillons traités avec le système H_2O_2 / NaOH.

Les ΔE ont été déterminés et montrent une homogénéisation de la couleur quel que soit le traitement, avec le meilleur résultat pour le système H_2O_2 / 0,5 % NaOH / 0,5 % $Mg(OH)_2$.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

En effet, cette composition permettrait à la fois de réduire les réactions secondaires par la présence de l'hydroxyde de magnésium mais également d'avoir un phénomène d'extraction suffisant pour éliminer les extractibles.

L'évolution des paramètres colorimétriques des échantillons traités et des carrelets témoins a été suivie au cours du vieillissement sous irradiation UV.

- Une diminution des valeurs de L^* a pu être observée avec un comportement identique quel que soit le procédé mis en place en amont.
- Pour le paramètre a^* , l'hypothèse selon laquelle les extractibles sont présents en plus grande quantité dans les échantillons traités par le procédé H_2O_2 / NaOH / $Mg(OH)_2$ se confirme. En effet, à la fin du vieillissement, les valeurs sont plus élevées que pour ceux modifiés par un traitement classique, impliquant que des réactions d'oxydation se sont produites générant des chromophores responsables de cette coloration rouge, en particulier pour le duramen.
- Enfin pour le paramètre b^* , le bois ayant subi un traitement alternatif subi un jaunissement plus important au cours du vieillissement. Ce comportement pourrait être associé à deux phénomènes : la formation de leucochromophores en plus grande quantité au cours du blanchiment qui vont par la suite produire des composés colorés d'une part. D'autre part, l'oxydation des extractibles peut former de nouveaux chromophores ayant aussi bien une influence sur le paramètre a^* que b^* .

Le ΔE des carrelets traités baisse au cours du vieillissement (traitement classique) ou reste stable (traitement alternatif). Le procédé basé sur le système H_2O_2 / 0,5 % NaOH / 0,5 % $Mg(OH)_2$ reste celui fournissant la meilleure homogénéisation.

Les expériences menées sur les échantillons de bois massif ont permis d'obtenir des résultats prometteurs, notamment ceux sur les carrelets qui ont conduit à une homogénéisation efficace. De nouvelles expériences pourraient être mises en place :

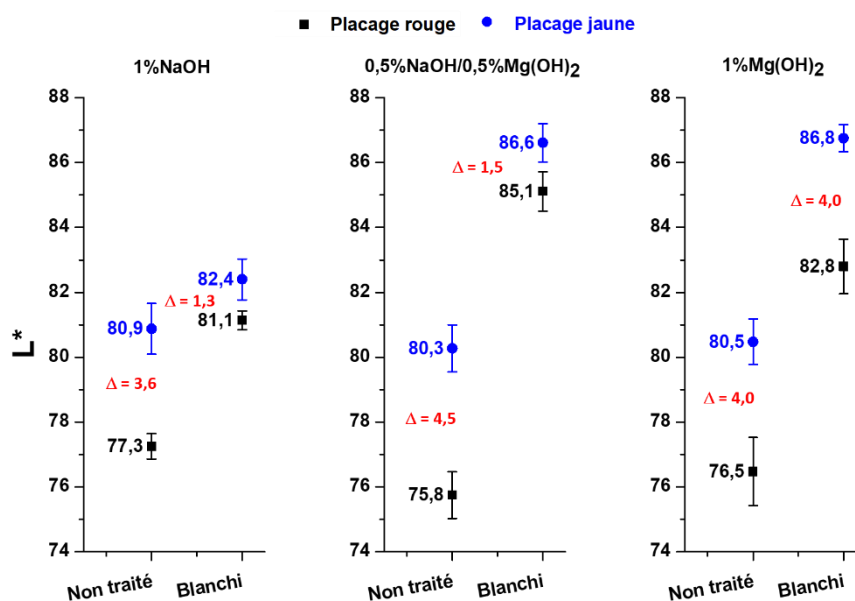
- Traitement de bois massif en utilisant des méthodes de vide-pression pour modifier la couleur en profondeur. Ceci pourrait être réalisé sans problème pour l'aubier en se basant sur les procédés d'imprégnation utilisés pour la préservation du bois [16], [17]. Pour le duramen en revanche, l'opération serait plus délicate en raison de l'occlusion des trachéides par la résine et par les thylls. Ces derniers sont des excroissances de cellules parenchymateuses sécrétées par les ponctuations au cours de la duraminisation qui

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelets plaqués)

viennent obstruer la lumière des vaisseaux [18]. Les propriétés mécaniques du matériau traité par cette méthode devront être testées.

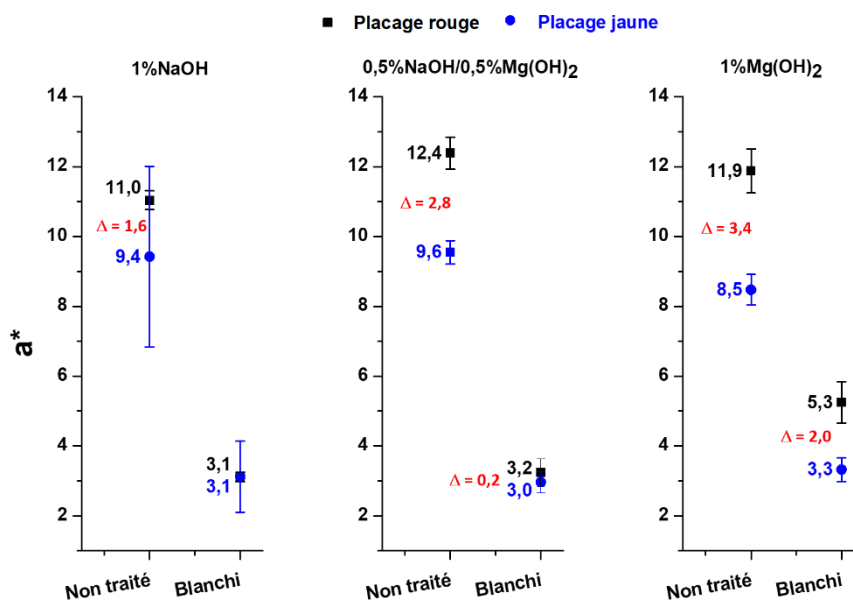
- Etude de durabilité : il a été montré que le traitement au peroxyde d'hydrogène induisait un phénomène d'extraction qui permettait de réduire la différence de couleur entre duramen et aubier. Cependant, ces extractibles ont non seulement un impact sur la coloration mais ils confèrent également sa durabilité au bois. Les matériaux traités seraient destinés pour des applications en intérieur. Il serait tout de même intéressant de réaliser des tests biologiques en les exposant à des agents de pourriture ou des moisissures ainsi qu'à des insectes ravageurs (ex : termites).
- Une étude de faisabilité industrielle afin d'établir les possibilités de réaliser ces traitements à plus grande échelle.

V.6. Annexes

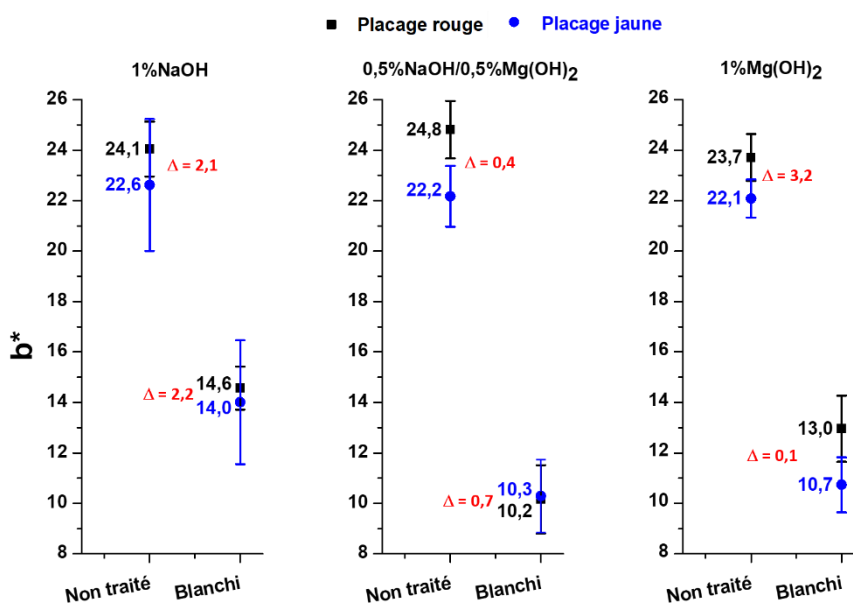


Annexe 1 : Evolution des valeurs de L* des bois plaqués en fonction du traitement au peroxyde d'hydrogène mis en place (analyse sur la face plaquée, moyenne de 8 mesures) Réplikat

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelots plaqués)

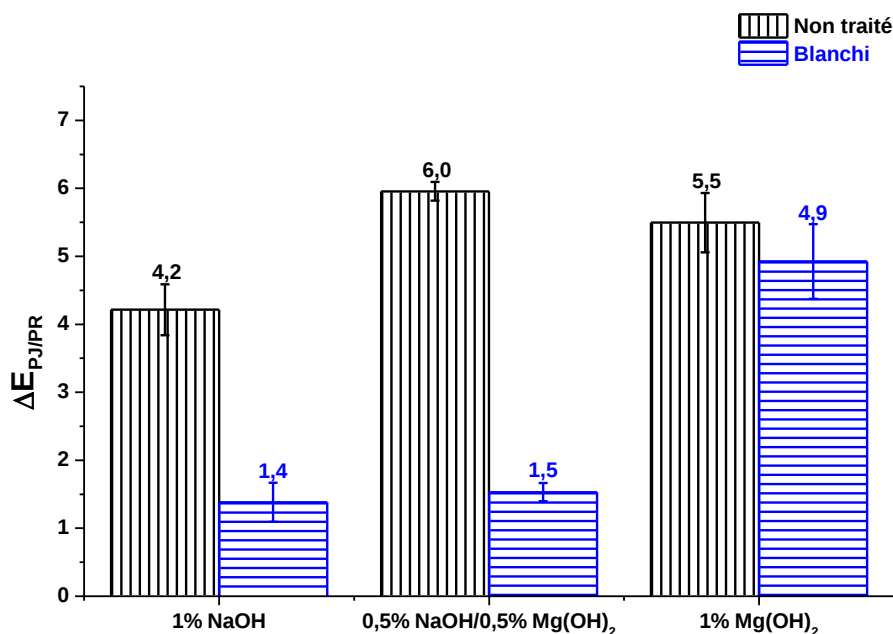


Annexe 2 : Evolution des valeurs de a^* des bois plaqués en fonction du traitement au peroxyde d'hydrogène mis en place (analyse sur la face plaquée, moyenne de 8 mesures) Répliat



Annexe 3 : Evolution des valeurs de L^* des bois plaqués en fonction du traitement au peroxyde d'hydrogène mis en place (analyse sur la face plaquée, moyenne de 8 mesures) Répliat

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelots plaqués)



Annexe 4 : Evolution du ΔE entre les deux types de placages colorés avant et après traitement (PR : placage rouge, PJ : placage jaune) Réplikat

V.7. Références

- [1] P. Navi et F. Heger, *Comportement thermo-hydomécanique du bois: applications technologiques et dans les structures*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [2] M. Douek et D. A. I. Goring, « Microscopical studies on the peroxide bleaching of Douglas fir wood », vol. 10, p. 29-38, 1976.
- [3] M. Ioelovich, « Cellulose as a nanostructures polymer : a review », *Bioresources*, vol. 3, p. 1403-1418, oct. 2008.
- [4] N. Minemure et K. Umehara, « Amélioration de la couleur du bois . I. Décoloration photo-induite et son contrôle », 1979.
- [5] R. M. Rowell, « Chemical Modification of Wood », p. 21.
- [6] L. Tolvaj et O. Faix, « Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L*a*b* Color Measurements. 1. Effect of UV Light », *Holzforschung*, vol. 49, n° 5, p. 397-404, janv. 1995.
- [7] A. Castellan, A. Nourmamode, N. Colombo, C. Jaeger, C. Noutary, et J. H. Zhu, « Discoloration of phenolic carbonyl-free lignin model molecules, milled wood lignin (MWL) and peroxide MWL in the solid state; Approach to the mechanism of protection of high-yield pulps against photoyellowing by reducing agents using 3, 4-dimethoxy- α -(2'-methoxyphenoxy) acetophenone as a lignin model », in *6th Int. Symp. Wood Pulp. Chem*, 1991, p. 151-158.
- [8] B. Ruffin et A. Castellan, « Photoyellowing of peroxide-bleached lignin-rich pulps: A photochemical study on stilbene-hydroquinone chromophores issued from β -5 units of lignin during refining and (or) bleaching », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 78, n° 1, p. 73-83, 2000.

Chapitre V : Homogénéisation de la couleur : application au bois massif (plaquettes et carrelés plaqués)

- [9] J. Parkås, M. Paulsson, S. Li, K. Lundquist, et U. Westermarck, « Photoyellowing behavior of non-phenolic lignin models representative of end groups and β -ether structures », *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 19, n° 2, p. 146-154, 2004.
- [10] « Bois Usinés et Transformés de Gascogne Bois - Bois lamellés collés », *Gascogne Bois*, 2014.
- [11] M.-C. Trouy-Triboulot et D. Masson, *Matériaux dérivés du bois*, Techniques de l'Ingénieur, 2017.
- [12] C. Leduc, J. Martel, et C. Daneault, « Efficiency and effluent characteristics from $Mg(OH)_2$ -based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp », *Cellulose Chemistry & Technology*, vol. 44, n° 7, p. 271, 2010.
- [13] Z. He et Y. Ni, « Peroxide bleaching of eucalyptus CTMP using magnesium hydroxide as the alkali source », *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, vol. 61, n° 6, p. 450, 2008.
- [14] H. Hu et H. Zhang, « Substitution of sodium hydroxide with magnesium hydroxide as an alkali source in the peroxide bleaching of softwood TMP », *Cellulose Chemistry & Technology*, vol. 43, n° 7, p. 325, 2009.
- [15] F. Kong, Y. Ni, et Z. He, « A Partial Magnesium Hydroxide Substitution for Sodium Hydroxide in Peroxide Bleaching of an Aspen CTMP », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 29, n° 2, p. 136-149, mai 2009.
- [16] J. Damay, « Développement de nouveaux traitements du bois basés sur le procédé d'imprégnation axiale », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [17] M.-C. Trouy-Triboulot et P. Triboulot, *Matériau bois - Durabilité*, Techniques de l'Ingénieur, 2012.
- [18] A. Taylor, B. Gartner, et J. Morrell, « Heartwood formation and natural durability - A review », *Wood and Fiber Science*, vol. 34, oct. 2002.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Au cours de cette thèse, différents travaux ont été menés :

- L'élucidation de l'origine de la différence de couleur entre le duramen et l'aubier du bois de pin maritime dans un premier temps.
- Le développement d'une méthode d'homogénéisation de la couleur de ces deux zones par la suite.

Dans le premier chapitre de résultats, une analyse chimique approfondie a été réalisée par la mise en place de trois méthodes d'extractions, d'analyses spectroscopiques et chromatographiques :

- Les extractions à l'acétone ont permis de mettre en évidence les composés majoritairement retrouvés parmi les extractibles : les acides résiniques et les acides gras dont les bandes caractéristiques ont pu être déterminées sur les spectres ATR. Les analyses RMN ont permis d'identifier les molécules présentes dans ces extraits. Cependant, cette méthode n'a pas permis de retrouver les molécules phénoliques qui pourraient être à l'origine de la couleur du duramen.
- Des extractions successives au dichlorométhane puis à l'acétone ont permis de séparer sélectivement les composés apolaires des molécules polaires. Des phénols de type flavonoïde (pinocembrine et pinobanksine) et stilbénoloïde (pinosylvine) ont été identifiés dans la fraction acétone des extractibles de duramen grâce à la RMN du carbone. Les analyses GC-MS n'ont cependant pas permis de confirmer leurs présences en raison de l'étape de dérivation. Cette dernière est efficace pour la modification des acides résiniques et des acides gras mais inadaptée pour les phénols et les polyphénols.
- La dernière méthode s'appuie sur quatre extractions successives en augmentant la polarité du solvant à chaque étape (heptane, dichlorométhane, acétone, éthanol). Les composés phénoliques ont cette fois pu être détectés par analyses chromatographiques (identification par GC-MS et quantification par GC-FID) dans les fractions dichlorométhane puis acétone des extractibles de duramen (**schéma 1**). La pinosylvine est également retrouvée dans l'extrait acétonique de l'aubier mais en très faible quantité.

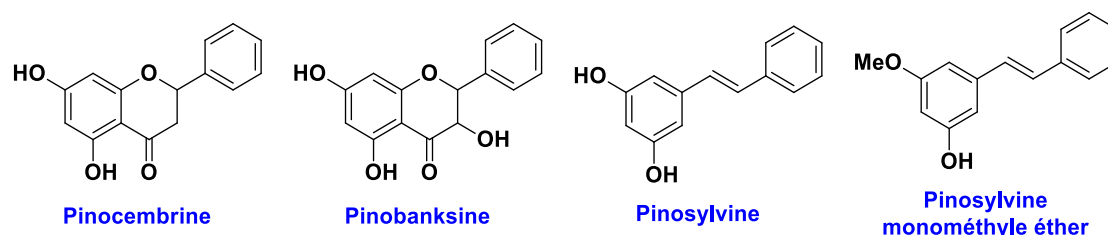


Schéma 1 : Phénols identifiés dans les extractibles du bois de pin maritime

Conclusion Générale

Les flavanonols, flavanones et stilbénoides présents dans le duramen sont des composés incolores, précurseurs de la voie de biosynthèse des tanins et des anthocyanes, connus pour conférer leur couleur à de nombreux végétaux ou fruits. Ces structures de masse molaire élevée sont difficilement extractibles et également sensibles aux variations de pH et à l'oxydation, ce qui expliquerait qu'elles n'aient pas été clairement identifiées à l'heure actuelle. La détection dans le duramen d'enzymes impliquées dans cette voie de biosynthèse serait une méthode indirecte qui permettrait de confirmer leur présence.

Dans le second chapitre de résultats, les premières études d'homogénéisation de la couleur basées sur la chimie du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin ont été menées. Les traitements ont été appliqués sur des poudres de bois afin de faciliter l'analyse chimique. Le bois modifié par ce procédé subit un éclaircissement (augmentation de la valeur du paramètre L^*) ainsi qu'une baisse de la saturation (diminution des valeurs de a^* et b^*) aboutissant à une homogénéisation de la couleur. Ce changement a été attribué à deux phénomènes :

- Le milieu alcalin facilite la solubilisation des extractibles par formation de composés ioniques, les taux en extractibles retrouvés dans le bois après traitement sont par conséquent faibles. Seuls les acides gras, qui sont peu affectés par le procédé, sont toujours présents et ont pu être identifiés par analyse RMN ^{13}C .
- La modification des chromophores non extractibles : lignine, structures phénoliques complexes.

Différents paramètres expérimentaux ont été variés :

- Modification de la concentration en soude : l'augmentation de la quantité en NaOH dans la solution de traitement entraîne une diminution de la clarté ainsi qu'un jaunissement du bois. Ce dernier est dû à des réactions secondaires des ions hydroxydes avec la lignine. Elles aboutissent à la formation de structures quinoniques absorbant sur un intervalle compris entre 300 et 420 nm et aussi à des composés de type coniféraldéhyde. La meilleure homogénéisation est obtenue pour des pourcentages massiques en soude de 1 et 1,8 % (pour une charge en H_2O_2 de 4 %), les $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ sont respectivement de 1,2 et 2,2 contre 7,5 pour le bois non traité.
- Variation du temps et évolution de la concentration en H_2O_2 : la différence de couleur diminue en augmentant la durée du traitement jusqu'à atteindre une valeur minimale au bout d'une heure, aucune variation significative n'est relevée au-delà. Ce comportement peut être mis en corrélation avec la concentration en H_2O_2 qui suit la même tendance que la différence de couleur et atteint un taux dit résiduel après 1 h de traitement.

Conclusion Générale

Enfin, le vieillissement des échantillons traités a été étudié avec la mise en place d'expériences d'irradiations UV. Un changement de couleur est très rapidement observé, caractérisé par un assombrissement (diminution des valeurs de L^*) ainsi qu'une augmentation des valeurs de a^* et b^* . Le traitement au peroxyde d'hydrogène induit la formation de leucochromophores (hydroquinones), sensibles aux rayonnements UV qui vont subir des réactions d'oxydation engendrant ce phénomène de réversion de couleur (**schéma 2**).

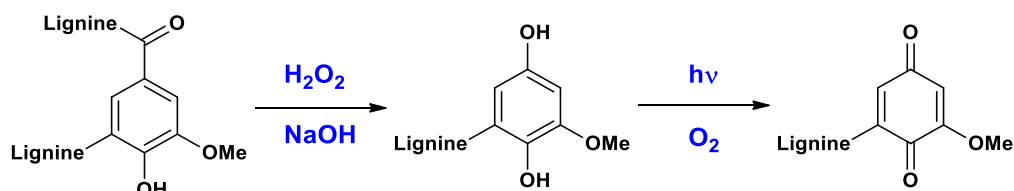


Schéma 2 : Formation d'hydroquinone (leucochromophore) par le traitement H_2O_2 / NaOH puis de paraquinone par irradiation UV

Le vieillissement sous irradiation UV n'altère pas l'homogénéisation de couleur apportée par le procédé au H_2O_2 : les valeurs de $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ des échantillons traités restent faibles après 69 jours d'irradiation (valeur moyenne de 1,4 contre 4,0 pour le bois non traité) (**figure 1**).

Il serait toutefois possible de prévenir ce phénomène d'oxydation :

- En modifiant les fonctions hydroxyles des leucochromophores par des réactions d'estérification ou d'alkylation.
- En modifiant les fonctions carbonyles par acétylation (acétoxylation des quinones par la réaction de Thiele-Winter) ou hydrogénation catalytique.
- En ajoutant des composés stabilisants (polymères, absorbeurs d'UV, anti-oxydants) lors d'une étape de finition.



Figure 1 : Disques de bois non traités, blanchis (système H_2O_2 / NaOH) et blanchis/irradiés

Dans le troisième chapitre de résultats, une étude complémentaire a été menée sur les poudres de bois :

Conclusion Générale

Utilisation de l'hydroxyde de magnésium, une base alternative à la soude : la très faible solubilité dans l'eau de ce composé permet une libération progressive des ions hydroxydes permettant ainsi d'éviter les réactions secondaires à l'origine du jaunissement du bois. Le pH de la solution de traitement est plus faible que dans le cas du système H_2O_2 / NaOH, ce qui implique que le phénomène d'extraction est plus limité. Cela se traduit par une augmentation des valeurs de a^* lorsque le pourcentage en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est plus important. L'utilisation de cette base alternative permet également d'homogénéiser la couleur. Le système 4 % H_2O_2 / 0,5 % NaOH / 0,5 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est celui fournissant le meilleur résultat avec un $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ de 1,9. Cette valeur reste cependant plus élevée que celle obtenue pour les bois traités avec le mélange 4 % H_2O_2 / 1 % NaOH ($\Delta E_{\text{aubier/duramen}} = 1,2$).

Traitement à l'ozone du bois (composé oxydant alternatif) : deux méthodes ont été développées pour ce procédé :

- Ozonation de bois en solution : le duramen et l'aubier modifiés par l'ozone ne subissent pas le même changement de couleur. Pour le premier un éclaircissement ainsi qu'une désaturation est observée alors que le second voit sa couleur s'assombrir et ses valeurs de a^* et b^* augmenter. Ce comportement peut être attribué à la différence de composition chimique entre les deux zones : le duramen dispose de composés phénoliques parmi ces extractibles avec lesquels l'ozone pourrait interagir préférentiellement. L'aubier ne possédant pas ces composés, l'oxydant va réagir avec la lignine et induire le jaunissement et l'assombrissement observé. Une homogénéisation a lieu, aussi bien pour le bois vert que pour le bois sec, cependant, les valeurs restent assez élevées par rapport au traitement au peroxyde d'hydrogène. Par exemple, pour le bois vert, le $\Delta E_{\text{aubier/duramen}}$ est de 3,2 pour l'ozonation contre 1,2 pour le traitement par le système H_2O_2 / NaOH. Les analyses ATR ne montrent aucune différence significative entre les poudres ozonées et celles non traitées. Les taux en extractibles des bois ozonés sont plus faibles que ceux des bois non traités en raison d'une solubilisation des composés hydrosolubles.
- Ozonation de bois humidifié : dans cette étude, l'influence de la teneur en eau sur la modification de couleur par ozonation a été étudiée. Les valeurs des paramètres colorimétriques suivent une tendance identique à ce qui a pu être observé dans le cadre de l'ozonation en solution : désaturation pour le duramen, assombrissement et jaunissement pour l'aubier.
Cependant, des modifications chimiques ont pu être mises en évidence grâce aux analyses infrarouge, notamment de la délignification et de la dépolymérisation de la cellulose.

Conclusion Générale

La teneur en eau ne semble pas avoir d'influence sur l'homogénéisation de la couleur, les ΔE obtenus étant très proches quels que soient les taux.

Pour compléter cette étude et améliorer la compréhension des phénomènes ayant lieu au cours de l'ozonation, différentes expériences devront être mises en place : développement d'une méthode de dosage de l'ozone au cours de la réaction, influence de la variation de pH et de température sur la modification de la couleur par ozonation, analyses de modifications chimiques.

En résumé, les différents systèmes testés pour la modification de la couleur des poudres de duramen et d'aubier sont présentés dans le **tableau 1**. Les techniques ont été classées de la moins (-) à la plus (++) efficace en fonction de leurs valeurs de ΔE .

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des traitements réalisés sur les poudres de bois de pin maritime

Système	Changement de couleur	ΔE	Meilleur ΔE / Système	Bilan
NaOH + Na ₂ SiO ₃	Brunissement	4,0-6,2	4,0 4 %m NaOH / 0,4 % Na ₂ SiO ₃	-
H ₂ O ₂ /NaOH	Blanchiment	1,2-4,5	1,2 4 %v H ₂ O ₂ / 1 %m NaOH	++
H ₂ O ₂ /NaOH/Mg(OH) ₂	Blanchiment	1,9-4,3	1,9 4 %v H ₂ O ₂ / 0,5 %m NaOH / 0,5 %m Mg(OH) ₂	+
Ozone (en solution)	Brunissement	3,2 ± 1,2 (Bois vert) 5,4 ± 0,4 (Bois sec)	/	-
Ozone (Humidification)	Brunissement	5,7-7,6	5,7 Teneur en eau : 70%	--

Enfin **dans le dernier chapitre**, en vue d'un développement pré-industriel, une étude sur l'homogénéisation de la couleur de bois massif a été menée. D'après les résultats présentés dans le **tableau 1**, les traitements basés sur la chimie du peroxyde d'hydrogène (systèmes H₂O₂ / NaOH et H₂O₂ / NaOH / Mg(OH)₂) sont les plus efficaces et ont donc été employés ici. Le bois a été prélevé après séchage, en sortie de ligne de seconde transformation, et présente donc un taux d'humidité relativement bas (compris entre 8 et 9 %). Deux types d'échantillons ont été testés : des plaquettes et de carrelets plaqués

- Homogénéisation de la couleur des plaquettes : deux méthodes ont été envisagées pour la modification de la couleur de ces échantillons. La première s'inspire des études menées dans les chapitres précédents dans lequel le bois est immergé dans la solution de traitement.

Conclusion Générale

La seconde est basée sur les méthodes d'applications de couche de finition sur les produits finis et, dans le cadre de ces travaux, la solution a été déposée à la surface du bois à l'aide d'un pinceau. Dans les deux cas, une évolution similaire de la couleur est observée quelle que soit la zone (duramen ou aubier), c'est-à-dire un éclaircissement et une désaturation. Il existe cependant une différence entre les deux méthodes : le phénomène d'extraction n'a pas lieu lorsque la solution est appliquée au pinceau, et par conséquent les valeurs de a^* sont plus élevées. Ceci explique que les échantillons traités par cette méthode semblent plus rouges que ceux immergés dans la solution. La rétention des extractibles dans ces plaquettes va également avoir un effet lors de l'irradiation UV puisqu'elles vont présenter des valeurs de a^* et b^* plus importantes en fin de vieillissement accéléré. Une homogénéisation de la couleur est observée pour les plaquettes ayant été plongées dans la solution de traitement. Le ΔE reste néanmoins élevé par rapport à ceux observés pour les poudres de bois traitées ce qui pourrait s'expliquer par l'inhomogénéité entre les cernes d'été et de printemps.

- Homogénéisation de la couleur de carrelots plaqués (**figure 2**) : la méthode par immersion ayant donné les meilleurs résultats, elle a été retenue pour cette partie. L'influence de la substitution de la soude par l'hydroxyde de magnésium a été étudiée. Un remplacement partiel (ratio 0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH)₂) permet d'augmenter la blancheur de l'échantillon en réduisant l'occurrence des réactions secondaires responsables du jaunissement. En revanche, une substitution totale entraine une augmentation des valeurs de a^* et b^* , ce qui est attribué à la présence des extractibles qui persistent dans le bois en raison de l'alcalinité plus faible de la solution. Le système 4 % H₂O₂ / 0,5 % NaOH / 0,5 % Mg(OH)₂ permet d'homogénéiser la couleur des placages constitués de duramen et d'aubier ($\Delta E = 1,5$). Les valeurs de ΔE des carrelots restent stables au cours du vieillissement.

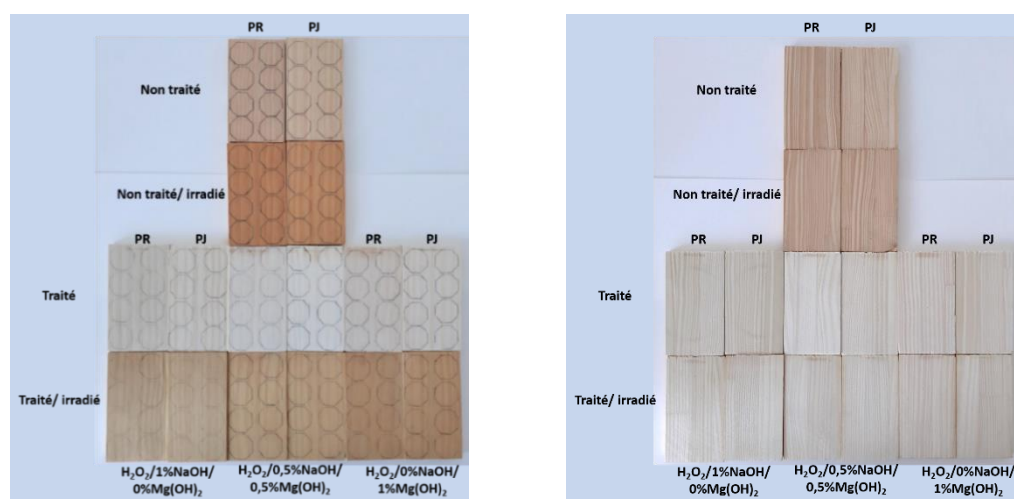


Figure 2 : Clichés des carrelots plaqués et évolution de la couleur en fonction du traitement (PR : placage rouge, PJ : placage jaune; gauche : face plaquée, droite : face non plaquée)

Conclusion Générale

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des traitements réalisés sur les échantillons de bois massif (plaquettes et carrelets plaqués ; classement en fonction des valeurs de ΔE)

Système	Echantillon	Méthode	Avantages	Limites possibles	ΔE	Bilan
$H_2O_2/NaOH$	Plaquettes	Trempage	- Ce procédé est déjà une réalité industrielle (blanchiment des pâtes à papiers) - Possibilité de réaliser le traitement en autoclave pour augmenter l'épaisseur de la surface traitée	- Pour éviter un double séchage, le traitement doit être réalisé sur bois vert - Pour un traitement hors autoclave, risque de détérioration de la couleur pendant le rabotage	5,5	-
$H_2O_2/NaOH$	Plaquettes	Brossage	- Faibles quantités de solvant donc peut être appliqué sur bois sec - Pas d'effluents de réaction	Résultats moins performant que pour le trempage	6,8	-
Plasma	Plaquettes	Irradiation	- Peut facilement s'inclure dans une ligne de finition - Aucun solvant utilisé	- Nécessite un temps d'exposition long qui peut se révéler coûteux et endommager le matériau (élévation de température) - Nécessite la mise en place d'un stockage d'air ou de dioxygène	Pas d'homogénéisation de couleur	-
$H_2O_2/NaOH$	Carrelets plaqués	Trempage	- Ce procédé est déjà une réalité industrielle (blanchiment des pâtes à papiers) - Possibilité de réaliser le traitement en autoclave pour augmenter l'épaisseur de la surface traitée	- Temps de trempage long pour une application industrielle (1h contre quelques minutes pour un trempage classique sur une ligne de finition) - Risque de relevées de fibres et nécessitant la mise en place d'un rabotage	1,4-4,6	+
$H_2O_2/NaOH/Mg(OH)_2$	Carrelets plaqués	Trempage	L'insolubilité du $Mg(OH)_2$ permet de faciliter l'étape de neutralisation du pH (un simple rinçage suffit)	- Temps de trempage long pour une application industrielle (1h contre quelques minutes pour un trempage classique sur une ligne de finition) - Risque de relevées de fibres et nécessitant la mise en place d'un rabotage	1,5-4,5 Meilleur résultat pour le système 4 % H_2O_2 / 0,5 % $NaOH$ / 0,5 % $Mg(OH)_2$	+

Conclusion Générale

Le **tableau 2** présente l'ensemble des expériences réalisées sur les plaquettes et les carrelets plaqués.

L'immersion du bois implique de réaliser un séchage après le procédé, ce qui peut représenter un frein pour la modification de bois sec. Il serait judicieux de mettre en place le traitement sur des planches de bois directement après le sciage.

La technique d'application par brossage est, d'un point de vue industriel, la méthode pouvant s'insérer le plus facilement dans une chaîne de finition. La faible quantité de solvant utilisée permet d'éviter la mise en place d'un séchage post traitement ce qui permet à la fois un gain de temps et d'énergie. Cependant, d'un point de vue chimique, elle reste la moins efficace car elle ne permet pas de retirer les extractibles, en particulier ceux du duramen, la différence de couleur reste donc marquée.

Un développement à plus grande échelle pourrait être envisagé pour les procédés par trempage de carrelets plaqués (voire de placages) dont les résultats d'homogénéisation de couleur sont les plus prometteurs.

Pour compléter cette étude, et avant de passer à l'étape industrielle, de nouveaux essais pourraient être mis en place :

- L'immersion des plaquettes dans la solution de traitement ne permet de modifier le bois que sur une faible épaisseur (quelques μm), ce qui veut dire qu'actuellement, le moindre traitement abrasif altérerait la couleur. Il serait intéressant de traiter les plaquettes plus en profondeur par des méthodes d'imprégnation et d'étudier leur propriétés mécaniques (la délignification pourrait induire une fragilité du matériau).
- Le traitement de blanchiment induit un phénomène d'extraction qui pourrait diminuer la durabilité naturelle du duramen, il serait pertinent de réaliser des tests biologiques des échantillons traités.

Différence de couleur entre duramen et aubier du bois de Pin

Maritime : Identification moléculaire, homogénéisation et évolution

Le pin maritime est l'une des espèces de conifères les plus communes retrouvées dans le Sud-Ouest de la France, couvrant plus de 10% de la surface forestière totale du territoire. A ce jour, il est surtout utilisé pour son bois, qui est transformé par les industriels en produits finis de différentes qualités, allant de l'emballage (palettes) à du matériel plus technique, pour la construction par exemple. Cependant, le retour des consommateurs ainsi que les cahiers des charges des opérateurs ont permis d'identifier une problématique majeure : la différence de couleur entre le duramen et l'aubier.

Cette essence possède un duramen de couleur caractéristique allant du rosé au rouge sang et un aubier ayant une teinte plus claire, jaune-beige. Cette différence est à l'origine d'inhomogénéités esthétiques qui vont dévaloriser la valeur commerciale du bois, notamment celle des produits finis techniques. Afin de palier à cette problématique, les industriels s'intéressent aux différentes méthodes existantes pour réduire cet écart de coloration.

L'objectif de cette thèse est, après avoir identifié les différences de composition chimique entre duramen et aubier, de pouvoir diminuer cette différence de couleur par l'utilisation de traitements issus des procédés papetiers, en particulier ceux basés sur la chimie du peroxyde d'hydrogène.

Mots clés : Pin maritime, duramen, aubier, différence de couleur, extractibles

Color difference between maritime pine heartwood and sapwood:

chromophores identification, color homogenisation and evolution

Maritime pine is one of the most common softwood found in South West of France, covering more than 10% of the total forestry area of the country. With the development of the petroleum-based chemistry, maritime pine has been mostly used for its wood that possesses some good mechanical properties, for the elaboration of materials for packaging purposes (ex: wood pallet) or engineered wood products for structural applications. Nevertheless, due to consumers' feedbacks and to requirements specifications, the industries identified a major issue: the color difference between heartwood and sapwood.

Heartwood is known to have a brown reddish color contrary to sapwood, which have a pale yellow tint. This coloration difference results in a depreciation of the commercial value of the finished material. Thus, industrials are looking for treatments to homogenize the color and to valorize all their products

The purpose of this PhD is firstly to identify the chromophores that are responsible of this color differences between the two wood structures and then to develop an homogenisation treatment based on the paper industry processes, particularly using alkaline hydrogen peroxide chemistry.

Keywords : Maritime pine, heartwood, sapwood, color difference, extractives

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629,
16 Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex, France

