Sommaire

1 Introduction générale 1

2 État de l'art sur le bois, sa préservation et les enjeux enviromentaux associés 4

2.1 Rappels sur le matériau bois 4

2.1.1 Structure anatomique 4

2.1.1.1 De l'arbre à la cellule 4

2.1.1.2 L'ultra- structure du bois 7

2.1.2 Composition chimique du bois 8

2.1.2.1 Les substances macromoléculaires du bois 9

2.1.2.2 Les substances de faible poids moléculaire 12

2.2 Agents biologiques de la dégradation du bois et méthodes de préservation 13

2.2.1 Les organismes de dégradation du bois 13

2.2.1.1 Les bactéries 14

2.2.1.2 Les champignons 15

2.2.1.3 Les insectes 17

2.2.1.4 Les térébrants marins 20

2.2.2 La durabilité naturelle et la durabilité conférée 20

2.2.3 Les méthodes préservation du bois par imprégnation 23

2.2.4 Imprégnation du bois par des produits de préservation 24

2.2.4.1 Les goudrons et les huiles 24

2.2.4.2 Les composés organiques 24

2.2.4.3 Les produits hydrosolubles 25

2.3 Les nouvelles alternatives 37

2.3.1 Développement de nouveaux biocides 37

2.3.2 Préservation par modification structurelle du bois 38

2.3.2.1 Les modifications par traitements chimiques 38

2.3.2.2 Les traitements thermiques du bois 43

2.4 Les termites et la résistance du bois traite thermiquement 58

3 Résultats et discussion 61

3.1 Effets de différents additifs sur la fixation du bore 65

3.2 Effets de différents traitements développés sur la durabilité du bois et ses propriétés mécaniques 79

3.2.1 Traitements à base de borax et méthacrylate de polyglycérol..... 79

3.2.2 Traitements à base de borax et de l'adduit du polyglycérol sur l'anhydride maléique 88

3.2.3 Traitements impliquant modification chimique et traitement thermique sans borax……..... 107

3.3 Fixation du bore à l'aide d'une résine phénol formaldéhyde 127

4 Conclusion générale et perspectives..... 147

5 Références bibliographiques 150

Table des figures

Figure 1. La structure anatomique du bois et les différentes directions (A) plan transversal, (B) plan radial et (C) plan tangentiel (Candelier, 2013)..... 4
Figure 2. Observation microscopique de coupes transversales de bois de chêne (droite) et de. 5
Figure 3. Organisation cellulaire des résineux (Detienne, 2011)..... 6
Figure 4. Organisation cellulaire des feuillus (Detienne, 2011)..... 6
Figure 5. Structure des parois cellulaires (Candelier, 2013)..... 8
Figure 6. Structure moléculaire de la cellulose (Borredon et al., 2009) 9
Figure 7. Structure amorphe et cristalline de la cellulose (Visakh and Thomas, 2010)..... 10
Figure 8. Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses (Borredon et al., 2009) 11
Figure 9. Structure de la lignine (Rowell , 2005)..... 12
Figure 10. Réaction d'acétylation du bois par l'anhydride acétique..... 39
Figure 11. Réaction d'estérification par un chlorure d'acide carboxylique..... 40
Figure 12. Réaction de l'alcool furfurylique sur une unité guaïacyle de la lignine 40
Figure 13 Valeurs moyennes des pertes de masse des bois traités thermiquement soumis à *Coptotermes formosanus* (Doi et al.2005). 60
Figure 14 Dérivés envisagés comme additifs pour fixer le bore..... 63

Liste des tableaux

Tableau 1. Composition chimique moyenne du bois de la zone tempérée 9
Tableau 2. Récapitulatif des Classes d'emplois et des agents agents biologiques attaquant le bois selon la norme NF EN 335 (2013)..... 14
Tableau 3. Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores 22
Tableau 4. Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des termites..... 22

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le bois est un matériau composite naturel, utilisé depuis longtemps pour de multiples applications. Malgré de nombreux avantages (légèreté, propriétés isolantes, facilité d'emploi, esthétisme, caractère renouvelable), ce dernier présente l'inconvénient d'être facilement dégradé sous l'action de différents facteurs climatiques et biologiques tels que les micro-organismes et les insectes. Les polymères lignocellulosiques constitutifs du bois sont responsables de la plupart des propriétés de ce matériau et leurs dégradations entraîneront une altération de ces propriétés à des degrés divers.

Il existe une forte variabilité entre les essences de bois en ce qui concerne leur durabilité naturelle. Dans le cas de certains emplois ou en fonction des besoins énoncés dans le cahier des charges établi pour un usage donné, l'utilisation d'une essence naturellement durable présentant les caractéristiques requises pour l'emploi donné peut être envisageable. Ceci représente souvent un coût généralement plus élevé et implique souvent l'utilisation d'essences tropicales. Or, on estime que l'énergie liée au transport représente 50% de l'énergie consommée pour la mise en œuvre et la production du bois, et contribue donc significativement aux émissions de gaz à effet de serre incitant à utiliser des essences locales moins durables et souvent difficilement valorisables. C'est pourquoi il convient d'appliquer un traitement de préservation permettant d'améliorer leur durabilité (durabilité conférée). Plusieurs techniques de préservation basées sur l'utilisation de biocides sont possibles mais font l'objet de restrictions de plus en plus importantes voire d'interdiction pour certain prouduits. C'est dans ce contexte que sont apparues de nouvelles alternatives pour la protection du bois comme le développement de produits plus respectueux de l'environnement, la modification thermique ou la chimique du matériau.

Le traitement thermique est une méthode appropriée pour améliorer la résistance biologique des bois présentant une faible durabilité naturelle. Les modifications structurelles des constituants pariétaux générées suite au traitement thermique confèrent au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure durabilité face aux champignons Basidiomycètes mais se montrent inefficaces pour les applications en présence de termites ou en contact avec le sol.

Par ailleurs, le bore sous forme d'acide borique ou de borates constitue un produit de préservation efficace contre les termites et les champignons. De plus, les dérivés du bore sont parmi les produits utlisés dans le demaine de la préservation du bois qui présentent les

impacts relativement de l'environnement les plus faibles. Cependant ces produits présenent l'inconvient d'être très lessivables et ainsi peu efficaces pour des applications dans des conditions extérieures.

Dans ce contexte, l'objectif de mon travail est de développer de nouveaux traitements du bois basés sur l'utilisation combinée de deux types de protection: un traitement thermique pour augmenter la stabilité dimensionnelle et la durabilité du bois vis-à-vis des champignons, et un traitement à base de borax pour conférer au bois une résistance vis-à-vis des termites en améliorant également sa résistance aux champignons lignivores dont les pourritures molles. Pour assurer la résistance du bore au lessivage, nous avons envisagé d'incorporer différents additifs afin de former un réseau polymère lors du chauffage nécessaire au traitement thermique permettant de limiter la mobilité du bore incorporé dans ce réseau. Dans tous les cas, nous avons cherché à développer des traitements les plus respectueux de l'environnement en utilisant des additifs bio-sourcés ne faisant pas appel à l'utilisation de carbone fossile. L'efficacité de ces traitements a été évaluée sur leurs aptitudes à retenir le bore et à protéger le bois des attaques biologiques causées par des termites ainsi que différents agents de pourritures. L'évaluation de la durabilité conférée a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Préservation des Bois du CIRAD à Montpellier. Parallèlement à la durabilité biologique, nous nous sommes également intéressés à l'effet de ces traitements sur la résistance mécanique du bois. Ces traitements, s'ils s'avèrent efficaces, pourraient permettre d'élargir les application des bois traités thermiquement, leur offrant des possibilités d'utilisation pour des classes d'usage 4 ainsi que pour des applications dans des régions où le risque termites est important, notamment dans les pays du Sud de l'Europe.

Ce travail réalisé est présenté de la maniére suivante:

Une première partie concernant l'introduction générale et le positionnement au projet dans son contexte social

Une deuxième partiee concernant l'état de l'art sur le bois et ses caractéristiques, les agents de sa dégradation et les différents types de traitements utilisés pour sa préservation. Les méthodes de modifications chimiques et thermiques sont décrites, puis les avantages et les inconvénients du traitement thermique sont présentés ainsi que son effet sur la résistance biologique du bois, et sur ses propriétés mécaniques. Pour finir, nous présentons les transformations chimiques du bois suite au traitement thermique.

Les principaux résultats expérimentaux sont exposés dans une troisième partie sous forme de 5 articles: Deux sont publiés dans European Journal of Wood and Wood Products, un article est acceptée après corrections mineures en cours de révision à MADERAS: Ciencia y Tecnología et deux prête à être soumise dans un journal à comité de lecture.

Pour finir, une conclusion générale fait la synthèse de l'ensemble des travauxs.

Rapport-Gratuit.com

2 ÉTAT DE L'ART SUR LE BOIS, SA PRÉSERVATION ET LES ENJEUX ENVIROMENTAUX ASSOCIÉS

2.1 RAPPELS SUR LE MATÉRIAU BOIS

L'arbre est un organisme végétal qui appartient à l'embranchement des spermaphytes. Cette branche est répartie en deux grandes catégories: les gymnospermes (résineux ou conifères) et les angiospermes (feuillus). Le bois constitue le volume principal de l'arbre. Le bois est défini comme un ensemble de tissus secondaires résistants de soutien, de conduction et de stockage de réserves qui forment les troncs, les branches et les racines des plantes ligneuses.

2.1.1 Structure anatomique

Le bois est un matériau anisotrope, c'est-à-dire que ses caractéristiques physiques, technologiques et mécaniques changent selon l'orientation des plans ligneux que l'on considère. Les caractéristiques morphologiques des cellules et leurs dispositions les unes par rapport aux autres déterminent le plan ligneux d'une espèce.

2.1.1.1 De l'arbre à la cellule

L'anatomie des bois est étudiée selon trois plans perpendiculaires: transversal, tangentiel et radial correspondant aux trois directions d'anisotropie du bois pour la majorité de ses propriétés. Ces trois plans sont indiqués sur la Figure 1, ci-dessous.

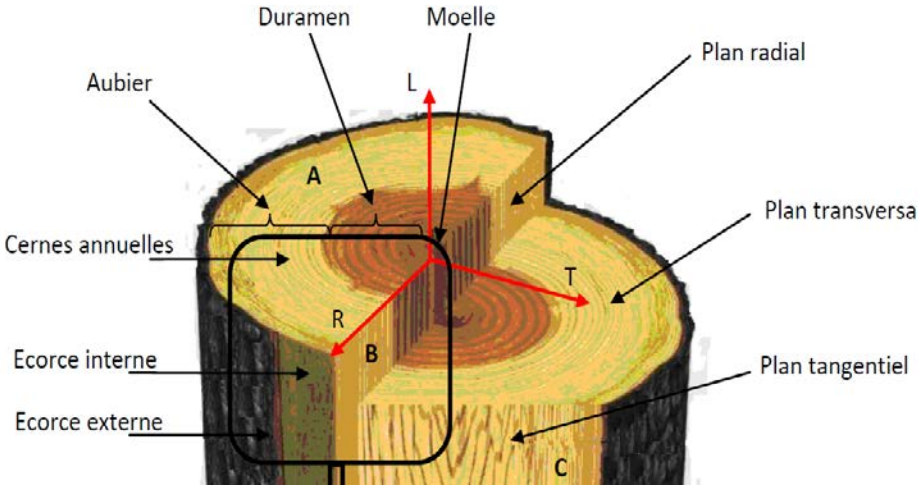
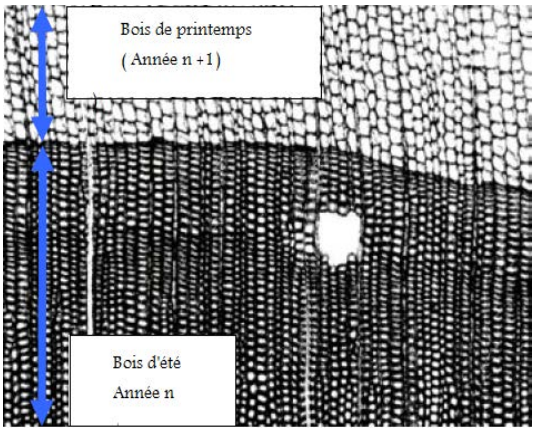


Figure 1. La structure anatomique du bois et les différentes directions (A) plan transversal, (B) plan radial et (C) plan tangentiel (Candelier, 2013)

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Le plan tangentiel est parallèle à l'axe de la tige et tangent aux cernes annuels d'accroissement, le plan transversal est perpendiculaire à l'axe de la tige et le plan radial passe par l'axe de la tige. Les trois directions radiale (R), tangentielle (T) et longitudinale (L) sont les directions d'anisotropie du bois. Les études microscopiques dans les plans définis ci-dessus permettent de définir les caractéristiques des cellules du bois et de distinguer une essence de bois d'une autre en effet, pour une espèce précise, le plan ligneux étant similaire dans l'ensemble de la structure des branches et du tronc.

L'observation microscopique de coupe transversale de résineux et de feuillus provenant de zones tempérées (Figure 2) réalisée au niveau des cernes montre la présence de deux zones anatomiques claires. Elles correspondent au bois final (bois d'été) et au bois initial (bois de printemps) qui se différencient par une variation des dimensions et des épaisseurs des parois. Le bois initial se caractérise par des trachéides de fort diamètre chez les résineux et par des vaisseaux de gros diamètre chez les feuillus. A la fin de l'été, les parois des cellules du bois deviennent plus épaisses et dures, et la conduction de sève réduit. A l'inverse, au printemps, les parois des cellules sont fines.



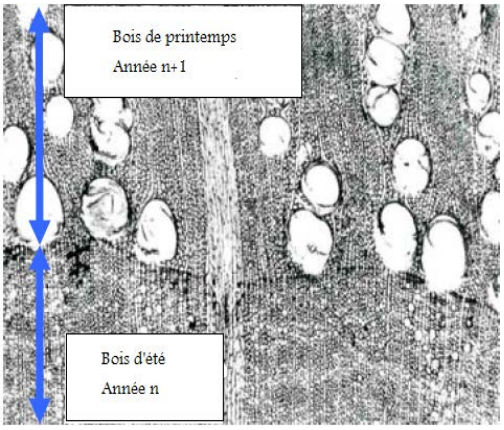


Figure 2. Observation microscopique de coupes transversales de bois de chêne (droite) et de Pin sylvestre (gauche) (Pignolet, 2008)

Le bois des résineux est généralement constitué de trachéides réparties de façon homogène, de rayons et de canaux résinifères axiaux Figure 3). Ces trachéides sont obliques à leur extrémité et sont reliées entre elles par des ponctuations. Les rayons ligneux sont des éléments horizontaux associés aux canaux résinifères horizontaux communiquent avec les trachéides par des ponctuations au niveau des champs de croisement. L'anatomie des feuillus est plus complexe que celle des résineux. Le bois des feuillus est constitué de vaisseaux et de fibres

très épaisses et de lumen presque inexistant. Les vaisseaux de gros diamètre sont reliés entre eux par de nombreuses ponctuations et construisent avec les fibres un réseau complexe vertical (Figure 4). De même pour les résineux, le parenchyme axial est inclus dans ce réseau. Les rayons ligneux des feuillus sont constitués soit d'une simple rangée de cellules ou bien de plusieurs rangées selon l'essence.

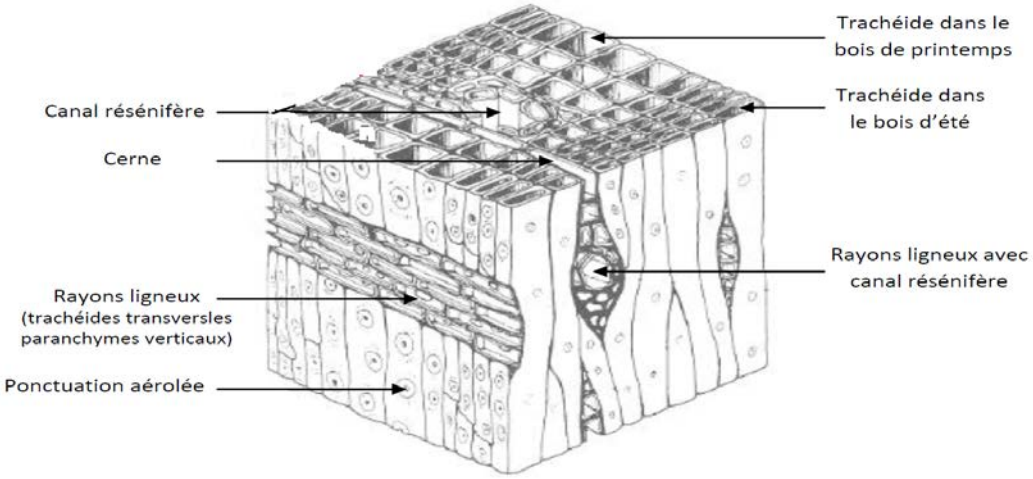


Figure 3. Organisation cellulaire des résineux (Detienne, 2011)

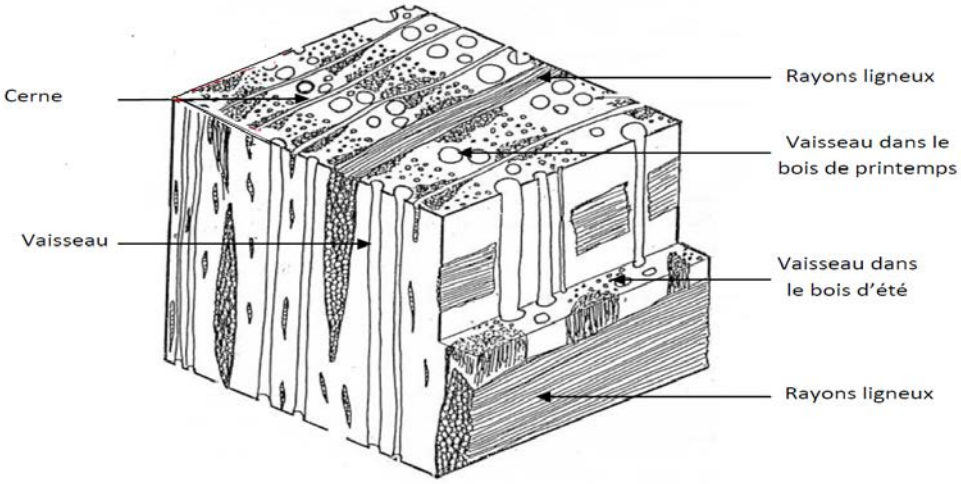


Figure 4. Organisation cellulaire des feuillus (Detienne, 2011)

L'arbre est défini macroscopiquement comme un ensemble de couches concentriques. Elles sont présentées de l'intérieur vers l'extérieur du tronc (Figure 1):

- La moelle est le centre du tronc, constituée d'un tissu spongieux formant du xylème primaire, c'est une partie importante quand l'arbre est jeune.

- Le bois parfait (duramen) est la partie interne correspondant aux couches les plus anciennes, constituée de cellules mortes et lignifiées. Quand l'aubier d'une essence se transforme en bois parfait (duramisation), on obtient une essence à aubier différencié. La duraminisation engendre généralement une diminution de l'imprégnabilité et une résistance aux organismes de dégradation.
- L'aubier est la partie externe située entre le bois parfait et l'écorce (les couches les plus récemment formées). Il se compose des cellules vivantes et faiblement lignifiées et il contient les vaisseaux de conduction de la sève brute. L'aubier est plus imprégnable que le duramen mais présente une grande sensibilité face aux organismes de dégradation.
- Le cambium est une fine couche vivante qui assure la croissance de l'arbre. Les cellules du cambium se divisent et produisent vers l'intérieur des cellules qui se différencient en cellules de xylème secondaire (ou bois) et vers l'extérieur des cellules qui se différencient en cellules de phloème secondaire (ou liber).
- Le phloème est le tissu conducteur de la sève élaborée. Il a aussi un rôle de réserve avec les parenchymes et un rôle de soutien avec les fibres libériennes. Dans les troncs des arbres, le phloème peut faire partie de l'écorce.
- L'écorce est une couche protectrice périphérique, constituée de l'ensemble des tissus dits corticaux produits vers l'extérieur de la tige par le fonctionnement du phellogène ou assise génératrice suberophellodermique sur les branches, le tronc, mais aussi les racines des arbres. L'écorce consiste également de cellules génératrices, méristème secondaire, qui produit du liège (ou suber ou phellème) vers l'extérieur, et du phelloderme (écorce vivante) vers l'intérieur. L'écorce est souvent riche en toxines (phénols) et (tanins) ce qui la rend plus protectrice, mais en fait aussi une source de principes médicinaux.

2.1.1.2 L'ultra- structure du bois

La paroi cellulaire du bois est multicouche. Elle est constituée de la couche intercellulaire, de la paroi primaire et de la paroi secondaire Figure 5. Chaque couche est un milieu composite formée de micro-fibrilles de cellulose scellées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine.
- La couche intercellulaire (la lamelle mitoyenne) apparaît après la division de la cellule mère. Cette couche, dite aussi lamelle mitoyenne, permet de lier les cellules les unes aux autres: elle est constituée de lignine et de pectines. Sa teneur en cellulose peut être considérée comme négligeable.

- La paroi primaire est formée de lignine mais contient également des micro- fibrilles de cellulose, formant un réseau poreux. Du fait de sa faible épaisseur, il n'est pas facile de différencier la paroi primaire de la lamelle mitoyenne.

-La paroi secondaire est principalement constituée de micro-fibrilles de cellulose. Selon l'orientation de ces micro-fibrilles, trois sous-couches fibreuses (S1, S2, S3) peuvent être distinguées. En effet, ces micro-fibrilles sont liés grâce aux hémicelluloses et à la lignine; la paroi secondaire est donc la partie structurelle de la paroi cellulaire

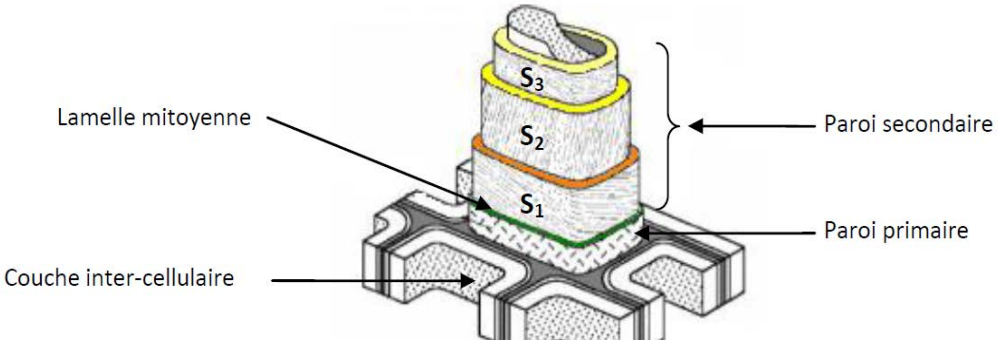


Figure 5. Structure des parois cellulaires (Candelier, 2013)

2.1.2 Composition chimique du bois

Le bois est constitué de trois polymères: les hémicelluloses, la cellulose et la lignine, auxquels s'ajoutent les extractibles (terpènes, cires, graisses, flavonoides, lignanes, stilbènes, tanins principalement présents dans le duramen). Ces produits sont classés en deux groupes:

- Les constituants macromoléculaires comprenant les hémicelluloses, la cellulose et la lignine présents en grande quantité dans le bois.
- Les extractibles comprenant des extraits organiques et autres composés minéraux comme le calcium et le magnésium sont des composés de faible poids moléculaire; ils sont présents en faible quantité et varient suivant les essences.

Les substances macromoléculaires représentent généralement 95% de la composition chimique du bois. Elles ne sont pas réparties uniformément au sein des parois cellulaires.Leurs proportions changent selon la nature de l'essence et la localisation dans l'arbre. Ces constituants sont responsables de plusieurs propriétés physico-chimiques du bois, telles que la durabilité, les propriétés mécaniques pour la cellulose, l'odeur et la couleur pour les extractibles. La distribution de ces trois polymères et les teneurs en extractibles suivant la nature de l'essence de bois sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Composition chimique moyenne du bois de la zone tempérée d'après Perrin et Stevanovic.

Constituants	Feuillus(%)	Résineux(%)
Hémicelluloses	30 ± 5	27 ± 2
Cellulose	45 ± 2	42 ± 2
Lignine	20 ± 4	28 ± 3
Extractible	5 ± 2	3 ± 3

2.1.2.1 Les substances macromoléculaires du bois

2.1.2.1.1 La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur la Terre. La cellulose constitue 40 à 50% des parois cellulaires du bois. Elle est composée de monomères de β-D-glucopyranose alternativement inversés afin de former des dimères de cellobiose. Les liaisons entre ces monomères sont des liaisons glycosidiques β-(1−4). La structure moléculaire de la cellulose est présentée sur la Figure 6 ci-dessous.

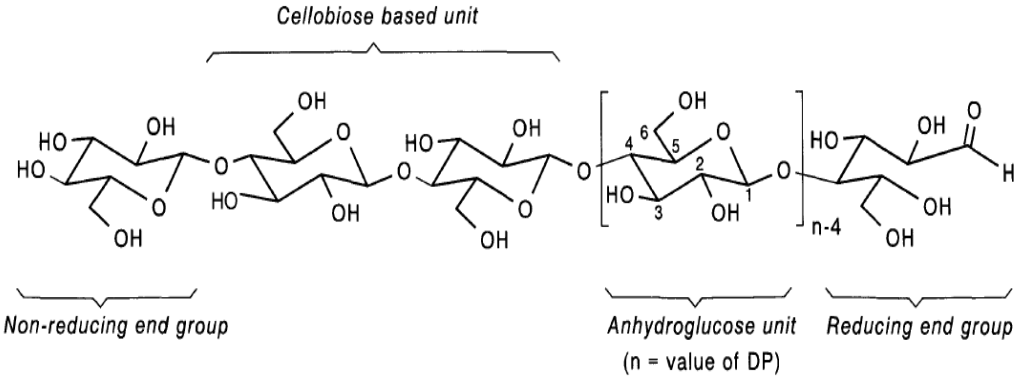


Figure 6. Structure moléculaire de la cellulose (Borredon et al., 2009)

En comparaison avec d'autres polysaccharides, les substituants des unités anhydroglucopyranoses sont en position équatoriale contribuant à la stabilité à la molécule notamment une stabilité thermique. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose varie largement, selon l'origine de l'échantillon de 5000 à 10 000. La littérature indique également que la cellulose avec un DP de plus de 1500 est résistant au raccourcissement des fibres dans le processus de broyage, et les fibres de cellulose avec un DP d'environ la moitié de cette valeur sont facilement raccourcies. La cellulose est présente sous forme de faisceaux de micro-fibrilles. Une partie de ces micro-fibrilles est composée de cellulose amorphe, alors

qu'une seconde partie est constituée de cellulose cristalline (on dit d'un polymère qu'il est amorphe lorsque ses chaînes ne sont pas ordonées, alors qu'un polymère dont les chaînes sont alignées en cristaux ordonnés est dit cristallin) Figure 7.

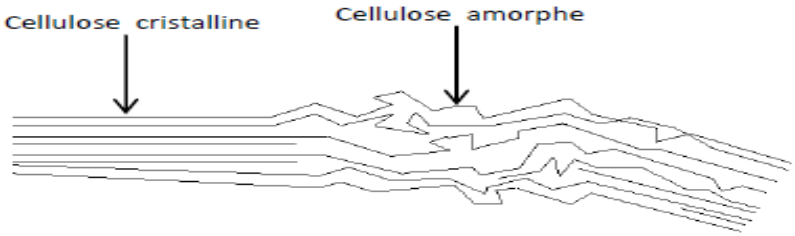


Figure 7. Structure amorphe et cristalline de la cellulose (Visakh and Thomas, 2010)

2.1.2.1.2 Les hémicelluloses et les pectines

Ce sont des polysaccharides consistant en la réunion de nombreux hétéro- saccharides. Les chaînes moléculaires sont en général plus courtes et ramifiées que pour la cellulose. Leur degré moyen de polymérisation varie entre 200 et 300. En général, les hémicelluloses sont des composants structuraux amorphes des parois qui représentent 25 à 40% de ces parois. Leur teneur et leur composition varient en fonction des essences. Les hémicelluloses contiennent plus d'un type de sucre monomère et sont appelées en fonction du monomère de sucre constitutif. Les quatre types d'hémicelluloses les plus importants dans les parois cellulaires végétales sont:

- les glucanes, polymères du glucose (cycle à 6 carbones);
- les xylanes, polymères du xylose (cycle à 5 carbones);
- les mannanes, polymères du mannose;
- les galactanes polymères du galactose.

Les structures des sucres simples présents dans les hémicelluloses sont présentées sur la Figure 8.

Les xylanes sont majoritaires chez les feuillus, tandis que les mannanes sont présents chez les résineux. Les arabinogalactanes se trouvent dans certains bois parfois en très faible quantité. Les hémicelluloses des feuillus sont plus hétérogènes que celles des résineux. En général la réactivité chimique des hémicelluloses est importante ce qui explique leur vitesse de dégradation élevée lors de la pyrolyse douce du bois. Les pectines sont localisées dans les tissus jeunes et dans les parois primaires. Les homogalacturonanes sont la principale chaîne

qui compose les pectines (représentant plus de 60% des pectines). Ce sont des polymères d'acide α-D-galacturonique liés en (1→4).

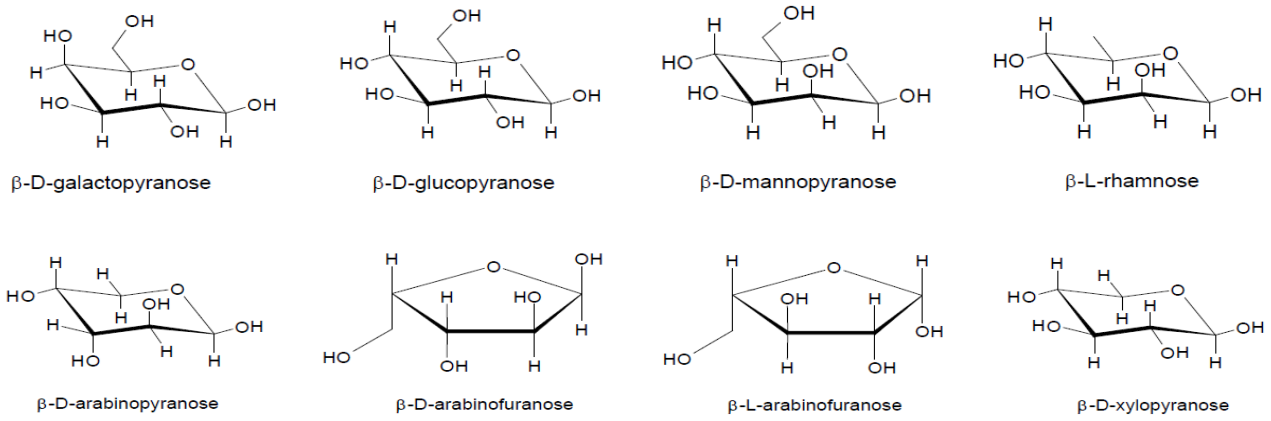


Figure 8. Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses (Borredon et al., 2009)

2.1.2.1.3 La lignine

La lignine est le polymère le plus abondant sur la Terre après la cellulose. C'est une substance organique complexe, non linéaire, tridimensionnelle, amorphe et de nature phénolique fortement hydroxylée. Elle est synthétisée à partir de trois alcools phénoliques: les alcools coniférylique, coumarylique et sinapylique. La polymérisation de ces trois alcools engendre trois types d'unités dans la lignine: G pour guaïacyle, H pour parahydroxyphényle et S pour syringyle. Ces fonctions alcools sont à la base de sa réactivité et impliquent d'autres groupes fonctionnels comme des noyaux aromatiques ou des groupements carbonyles. La lignine représente 20 à 35% du bois selon les essences. Sa teneur change au sein de la paroi, elle se trouve abondamment au niveau de la lamelle mitoyenne. La lignine est aussi située dans les parois secondaires, la forte réticulation de la lignine contribue à la rigidité du matériau bois.

La structure des lignines ne peut pas être précisément déterminée, elle est très complexe car les unités constitutives sont liées entre elles par de nombreux types de liaisons et de manière désordonnée. De plus, elles sont liées aux autres constituants du bois par des liaisons de typebenzyléther ou benzylester ce qui rend leur analyse difficile. Les lignines des résineux et des feuillus se différencient alors par leur teneur en unités G, S et H. La composition des lignines de feuillus est plus hétérogène, (unités syringyles et guaïacyles) par rapport aux lignines des résineux (unités guaïacyles). La lignine des feuillus ayant plus de groupements

méthoxy, elle présente moins de liaisons intermoléculaires ou de liaisons hydrogènes et par conséquent, elle est plus facile à solubiliser.

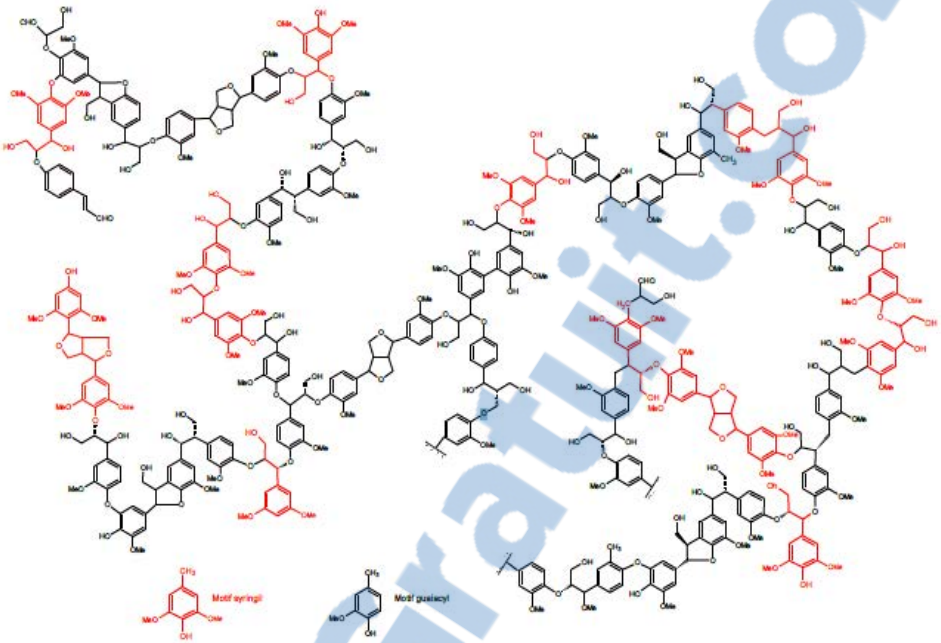


Figure 9. Structure de la lignine (Rowell , 2005)

2.1.2.2 Les substances de faible poids moléculaire

2.1.2.2.1 Les extractibles

Les extractibles sont des petites molécules se trouvant dans le bois (duramen) ; elles peuvent être extraites du bois par des solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, cyclohexane, dichlorométhane). Les extractibles représentent jusqu'à 10% de la masse anhydre du bois. La composition et la teneur des extractibles changent d'une essence à l'autre. En général, les bois tropicaux contiennent des taux d'extraits plus élevés que les bois tempérés. Les extractibles jouent un rôle déterminant pour le bois: ils lui confèrent son odeur, sa couleur, sa durabilité ainsi, que des propriétés esthétiques et mécaniques (Nicholas et al., 2000; Aloui et al., 2004; Amusant et al., 2006). Ils peuvent également un rôle toxique et/ou répulsif contre les attaques bactériennes, fongiques et d'insectes. La composition et la teneur en extraits varient selon les espèces, les parties de bois, l'âge de l'arbre, la saison, le site géographique. Il existe différentes types d'extractibles: les terpénoides (monoterpènes, sequiterpènes, diterpènes, polyterpènes, tropolones), les composés phénoliques et polyphénols (phénols simples, tannins hydrolysables et condensés, flavonoïdes, tropolones, stilbènes,

Rapport-Gratuit.com

quinones...) et les composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés, triglycérides...). Leur extraction réduit la durabilité naturelle du bois (Saha Tchinda, 2015).

2.1.2.2.2 Les cendres

Les composés minéraux obtenus après combustion du bois à haute température ont une teneur inférieure à 1% de la masse sèche du bois. Les minéraux les plus abondants (potassium, calcium et magnésium) sont liés aux groupements carboxyles présents dans le xylène. Le manganèse et le fer sont aussi présents en quantité très limitée. La teneur en minéraux est plus importante dans l'aubier et dans l'écorce, comparativement au bois de coeur.

2.2 AGENTS BIOLOGIQUES DE LA DÉGRADATION DU BOIS ET MÉTHODES DE PRÉSERVATION

Protéger le bois contre les dégradations biologiques (insectes ou les champignons) est une problématique incontournable lors de la mise en œuvre du bois, que ce soit dans la construction ou dans l'aménagement extérieur. Pour pérenniser les ouvrages en bois, un système de préservation adapté, doit être mis en œuvre lorsque la durabilité naturelle du bois n'est pas suffisante vis-à-vis des risques biologiques encourus. En ce sens, toute construction en bois intégrée dans une situation de service est soumise à des risques biologiques. La norme européenne NF EN 335(2013) « Durabilité du bois et des matériaux à base de bois - Classes d'emploi: définitions, application au bois massif et aux matériaux à base de bois » définit les cinq classes d'emploi (Tableau 2). Ces classes d'emploi définissent différentes situations de mise en œuvre des bois correspondant à une exposition plus ou moins importante aux agents de dégradation biologiques.

2.2.1 Les organismes de dégradation du bois

Le bois est un matériau très sensible aux organismes de dégradation tels que les insectes xylophages et les champignons, qui dégradent la cellulose, les hémicelluloses et la lignine pour se nourrir. Les dommages se traduisent par une perte des propriétés mécaniques et esthétiques ou par une dégradation totale du bois infesté. Il est très important de connaitre les mécanismes mis en jeu par ces organismes afin d'adapter au mieux les traitements de préservation existant ou d'en développer de nouveaux. Nous présenterons ci-après les différents agents de dégradation et nous décrirons leur mode d'action.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Tableau 2. Récapitulatif des Classes d'emplois et des agents agents biologiques attaquant le bois selon la norme NF EN 335 (2013)

Classe d'emploi	Usage général [a]	Occurrence des agents biologiques [b]				
		Champignons de coloration	Champignons lignivores	Coléoptères	Termites	Térébrants marins
1	A l'intérieur, au sec	_	_	U	L	_
2	A l'intérieur ou sous abri, non exposé aux intempéries. Possibilité de condensation d'eau	U	U	U	L	_
3	A l'extérieur, au-dessus du sol, exposé aux intempéries Si subdivisée: 3.1 conditions d'humidifications courtes, 3.2 conditions d'humidifications prolongées	U	U	U	L	_
4	A l'extérieur en contact avec le sol et/ou l'eau douce	U	U	U	L	_
5	Immergé dans l'eau salée de manière régulière ou permanente	U [d]	U [d]	U [d]	L [d]	U
U = omniprésent en Europe et au sein de l'UE			L = présent localement en Europe et au sein de l'UE			

[a] Il existe des cas limites et des cas extrêmes d'utilisation du bois et des matériaux à base de bois. Il peut en résulter l'affectation d'une classe d'emploi différente de celle définie dans la présente norme. [b] Il n'est pas nécessaire de protéger le bois contre tous les agents biologiques énumérés, car ceux-ci peuvent ne pas être présents ou ne pas avoir d'importance économique dans toutes les conditions de service de toutes les régions géographiques, ou encore ne pas pouvoir attaquer certains matériaux à base de bois en raison de leur constitution spécifique. [d] La partie de certains éléments d'ouvrage située au-dessus de l'eau peut être exposée à tous les agents biologiques mentionnés ci-dessus.

2.2.1.1 Les bactéries

Les bactéries anaérobies sont parmi les premiers microorganismes à coloniser le bois. Elles se développent dans les bois gorgés d'eau ou en contact avec le sol. Les bactéries sont capables de dégrader le bois avec de forts taux d'extractibles et se nourrissent des réserves de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

parenchyme. Par contre, le rôle des bactéries dans la dégradation du bois reste très limité comparativement aux champignons. Elles n'ont qu'un effet très faible sur les propriétés mécaniques du bois, sauf après un temps de colonisation très long. On distingue différents types des bactéries, dont certaines qui peuvent creuser des galeries dans la paroi secondaire du bois, d'où leur appellation de « tunnelling bacteria ».

2.2.1.2 Les champignons

2.2.1.2.1 Moisissures et champignons de discoloration

Les moisissures (Ascomycètes, Deutéromycétes) se développent exclusivement à la surface du bois humide se traduisant par des taches colorées généralement de couleur noir. L'Aspergillus niger est un exemple de ce type de moisissure qui est capable de se développer dans les zones légèrement chaudes et humides, les sols glacés, les forêts et dans les environnements marins. Les moisissures se nourrissent principalement des substances de réserves tel que l'amidon et ils ne dégradent pas les constituants lignocellulosiques du bois; donc les propriétés mécaniques sont maintenues. Généralement, le simple séchage de la surface du bois suffit à les supprimer totalement.

Les champignons de discoloration sont représentés par les champignons du bleuissement comme Aureobasidium pullulans. Ce sont des Ascomycètes qui colonisent de manière préférentielle les résineux et ils se nourrissent des sucres simples et de l'amidon sans pour autant en modifier les propriétés mécaniques du matériau. Ces champignons provoquent l'apparition d'une coloration bleu/gris à la surface du bois.

2.2.1.2.2 Basidiomycètes

Les Basidiomycètes représentent le risque le plus élevé pour le bois car elles dégradent les polymères structuraux du bois pour se nourrir ce qui aboutit à une diminution des propriétés mécaniques et à un changement d'odeur et de couleur du bois. Ces champignons sécrètent des enzymes dépolymérisant les constituants lignocellulosiques du bois en molécules simples afin qu'ils puissent être absorbés par la membrane de leurs hyphes. Ce mode de nutrition est général à l'ensemble des basidiomycètes, ils le réalisent de façon plus ou moins quantitative selon les espèces. Les Basidiomycètes regroupent les pourritures brunes ou cubiques et les pourritures blanches ou fibreuses qui se distinguent par leurs modes de dégradation du bois et leurs substrats de prédilection (Rowell , 2005; Lyon, 2007).

Les pourritures brunes telles que *Coniophora puteana* attaquent préférentiellement les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) grâce à un système complexe d'enzymes réductases. Elles dégradent les résineux et plus rarement les feuillus. Les bois attaqués présentent un aspect poudreux avec une coloration brun foncée et des fractures en quadrillage d'où son nom de «pourriture cubique». Différents mécanismes interviennent dans la dégradation du bois par les pourritures brunes: des systèmes enzymatiques, avec des enzymes hydrolytiques extracellulaires, et des systèmes non enzymatiques. Les parties cristallines de la cellulose sont dépolymérisées par des systèmes non enzymatiques oxydatifs mettant en jeu le système H_2O_2/Fe^{2+} lors d'un cycle connu sous le nom de réaction de Fenton. Les pourritures brunes sécrètent des endo-glucanases qui participent aussi à la dégradation de la cellulose. La décristallinisation de la cellulose augmente sa sensibilité aux exo- et endo-glucanases. Les hémicelluloses sont amorphes par rapport aux celluloses cristallines, elles sont dégradées avant les celluloses en raison de leur grande accessibilité. Les pourritures brunes ne peuvent pas dégrader la lignine ce qui entraine des pertes de masse maximales de 70% dans le cas des attaques par des pourritures brunes uniquement (Ringman et al., 2014).

Contrairement aux pourritures brunes, les pourritures blanches telles que *Coriolus versicolor* sont capables de dégrader l'ensemble des polymères structuraux du bois pour se nourrir. Ils se développent préférentiellement sur les feuillus qui ont une forte teneur en lignines de type syringyle, et plus rarement sur les résineux qui ont une forte teneur en lignines de type guaïacyle (Rayzal, 2002) Les mécanismes de dégradation du bois par les champignons de pourritures blanches sont complexes .Ils contiennent des systèmes enzymatiques et non enzymatiques. Les processus non enzymatiques impliquent des agents oxydants de faible poids moléculaire qui participent à la l'initiation dégradation des lignines. Les pourritures blanches sécrètent différentes enzymes: des endo-glucanases qui attaquent la cellulose de façon aléatoire, des exo-glucanases qui attaquent les unités cellobiose et le glucose ainsi que des glucosidases spécifiques des oligosaccharides (Eriksson, 1978). La dégradation de la lignine met en jeu des enzymes de type phénol peroxydases comme la lignine peroxydase ou des lacases. Certaines pourritures blanches comme *Coriolus versicolor* dégradent les celluloses, les hémicelluloses et la lignine dans des proportions similaires, et d'autres plus sélectives, dégradent préférentiellement les hémicelluloses et la lignine. Dans tous les cas, la lignine est dégradée plus rapidement que la cellulose laissant pendant un temps un enchevêtrement de fibres de cellulose blanchâtres, d'où l'appellation de ces pourritures (Kirk

and Higuchi, 2014). Les pourritures blanches sont parfois utilisées par l'industrie de la pâte à papier afin de débarrasser le bois de la lignine et de ne garder que la cellulose (Rowell, 2005).

2.2.1.2.3 Pourritures molles

Les pourritures molles attaquent plutôt de manière préférentielle la cellulose des feuillus mais elles peuvent également affecter les résineux. Elles dégradent les bois très humides en contact avec le sol ou dans les milieux aquatiques. Les bois attaqués présentent un aspect gris noirâtre et mou. Ces champignons peuvent être des Ascomycètes comme *Chaetomium globosum* et *Hypocrea rufa* ou des Deutéromycètes comme *Trichoderma harzianum* et *Cladosporium cladosporioides*. Les pourritures molles consomment principalement des polysaccharides des zones de lyse dans la couche S2 de la paroi secondaire uniquement. La couche S3 de la paroi secondaire des cellules et la lamelle moyenne, qui sont riches en lignine, restent intactes après une attaque de pourritures molles (Eriksson et al., 1990).

2.2.1.3 Les insectes

2.2.1.3.1 Insectes du bois frais

Les insectes du bois frais vivent dans des arbres fraîchement abattus dont le taux d'humidité est élevé. Ils peuvent également se trouver sur les arbres sur pied présentant une pathologie. Il s'agit des scolytes, des sirex, et plus rarement, des abeilles ou des fourmis charpentières qui menassent les grumes de feuillus et de résineux. Enfin, les bostryches s'attaquent préférentiellement aux feuillus. Ces insectes sont incapables de se développer dans le bois sec, mais ils peuvent transporter des champignons qui sont capable d'attaquer des arbres sains.

2.2.1.3.2 Insectes du bois d'œuvre

Certains insectes du bois d'œuvre comme les charpentières creusent des cavités dans le bois servant à leur reproduction sans s'en nourrir. D'autres tels que les coléoptères et les termites sont xylophages. Les coléoptères ne dégradent le bois que pendant leur état larvaire. Ils se nourrissent uniquement des réserves en amidon du parenchyme dans l'aubier qui constitue également leur habitation. C'est le cas des vrillettes s'attaquant aux résineux et aux feuillus ou du capricorne des maisons qui attaque les résineux (Déglise and Dirol 2001). Les termites sont également des insectes xylophages qui dégradent les bois d'œuvre. Nous étudierons les termites plus en détail.

Généralités sur les termites

Les termites sont classés au rang taxonomique de l'ordre des isoptères. Ils sont organisés en colonies composées de plusieurs castes: ouvriers, soldats, nymphes, reproducteurs, roi, reine et larves cohabitent entre eux via des systèmes de communication complexes. Chaque membre de cette colonie a un rôle à jouer pour pouvoir faire survivre la colonie. Les ouvriers, qui représentent la majorité de la colonie (environ 90 à 95% des individus), sont chargés de satisfaire les besoins alimentaires de la colonie, d'apporter les soins aux larves et de la construction de la termitière. Les soldats représentent un peu moins de 10 % de la population et sont responsables de la protection de la colonie. Les reproducteurs sont les plus faiblement représentés dans la colonie et ils ont pour unique fonction la reproduction. On en distingue deux types: les reproducteurs primaires et les reproducteurs secondaires (néoténiques). Ils peuvent rester dans la colonie en tant que reproducteurs, ou la quitter pour disséminer l'espèce par marcottage ou bouturage. Si l'un des deux sexués fondateurs meurt, il est très rapidement remplacé par un néoténiques (Pascal , 2004; Fouquet et al., 2009).

Ces ravageurs sont une menace sérieuse pour les plantes et les structures. Ils représentent une grande problématique économique dans le monde, en particulier dans la région méditerranéenne et dans les régions tropicales. Les termites attaquent généralement toutes les essences du bois (aubier et duramen) à l'exception du duramen de quelques essences tropicales denses. Ils se nourrissent du bois de printemps (plus riche en amidon). Le bois dégradé par des termites est feuilleté et cimenté. Leur mode de propagation les amène à dégrader également d'autres matériaux que le bois d'œuvre tels que le carton, le papier, les panneaux de bois, mais aussi des matériaux tendres tels que le polystyrène, le plastique, les matériaux isolants pour atteindre une source de nourriture (Pascal, 2014).

Régime alimentaire

Les termites se nourrissent de matières végétales et plus particulièrement de bois mort. On distingue trois grands types de termites selon les modes nutritifs: les termites supérieurs, les termites inférieurs et les termites champignonnistes. La cellulose est un polymère complexe difficile à digérer et il n'est complètement dégradé que par les micro-organismes et les champignons. Pour que les termites puissent digérer la cellulose, ils disposent dans leur tube digestif de micro-organismes unicellulaires: des protozoaires flagellés et des bactéries (les termites inférieurs). Les cellules du tube digestif des termites fabriquent aussi des enzymes cellulitiques ou des cellulases (les termites supérieurs). La dégradation de la cellulose aboutit

à des molécules de glucose simples et assimilables par l'organisme. En plus de la cellulose, les termites peuvent se nourrir d'autres sucres complexes comme les hémicelluloses et l'amidon. En revanche, la lignine que l'on retrouve dans leurs excréments n'est que partiellement digérée. Ces excréments sont utilisés pour la construction des termitières, des cordonnets et des galeries.

Les termites préfèrent souvent les bois prédigérés par les champignons (les termites champignonnistes). Les relations entre les champignons et les termites peuvent être simples ou complexes. Certaines espèces de basidiomycètes (des pourritures fibreuses) participent à la décomposition du bois en s'attaquant surtout à la lignine. La cellulose libérée devient accessible aux termites qui reconnaissent l'odeur des composants des mycéliums qui servent d'attractif (Zaremski , 2009).

Répartition mondiale

Les termites se trouvent dans les régions tropicales d'Afrique, des Caraïbes, d'Amérique centrale et du Sud ainsi d'Extrême Orient. On les trouve également dans des zones plus tempérées comme les États-Unis, le Japon, l'Afrique du Sud, l'Australie et l'Europe. Leur répartition géographique s'étend du sud du Canada au sud de l'Australie (Kutnik, 2004; Verma et al., 2009). En Europe, les termites se trouvent dans les forêts de la moitié sud du continent (Espagne, Portugal, Andorre, Gibraltar, France, Italie, Balkans). Leur répartition urbaine est bien plus large: des colonies de termites sont installées dans de nombreuses villes françaises situées au nord de la Loire (Tours, Paris, Rouen, Le Mans), et plusieurs cas étant également connus en Allemagne (Hambourg) et en Angleterre (Clément et al., 2001; Luchetti et al., 2007; Leniaud et al., 2010; Austin et al., 2012).

Parmi les 2750 espèces de termites présentes dans le monde, seules six sont recensées en France (cinq espèces de termites souterraines et une espèce de termites de bois sec). Toutes les espèces de termites souterraines appartiennent au genre Reticulitermes de la famille des Rhinotermitidae. Ce sont les responsables de la majorité des sinistres et l'impact économique de leurs dégâts est en progression constante:

_Reticulitermes flavipes (ex Reticulitermes santonensis) est présente dans tout le Grand-Ouest jusqu'à Paris;

_Reticulitermes grassei est présente dans le Sud-Ouest de la France;

_Reticulitermes banyulensisdans se trouve en Roussillon dans la région de Banyuls;

_Reticulitermes lucifugus se trouve en Corse;

_Reticulitermes urbis se trouve à Marseille et à Grenoble.

Les termites de bois sec en France appartiennent à l'espèce Kalotermes flavicollis. Elle est présente essentiellement dans le pourtour méditerranéen.
Reticulitermes flavipes est l'espèce de Reticulitermes la plus répandue sur terre. Cette espèce est originaire d'Amérique du Nord. Les analyses phylogéographiques des populations natives et introduites de R. flavipes ont révélé que la grande majorité des populations introduites proviennent du Sud-Est des États-Unis et plus précisément de la Louisiane (Ripa and Castro, 2000 ; Austin et al., 2012). En France, cette espèce est le plus grand destructeur, en s'attaquant aux structures en bois dans les grandes villes telles que Paris et Bordeaux (Clément et al., 2001).

2.2.1.4 Les térébrants marins

On appelle térébrants marins les mollusques et les crustacés foreurs du bois car ils peuvent à échelle macroscopique percer, creuser et dégrader les bois immergés dans l'eau salée. On trouve généralement des mollusques dits les tarets et des mollusques dites pholades et des crustacés, Limnoria et Chelura sur les pieds de pontons et les coques de bateaux (Dirol and Deglise, 2001).

2.2.2 La durabilité naturelle et la durabilité conférée

La durabilité naturelle des bois est définie par la norme NFX 40-002 (1983): il s'agit de la durabilité que présente un bois dans des conditions données, en absence de tout traitement de préservation.
Les variations observées dans la durabilité des essences dépendent du potentiel génétique de l'arbre et des conditions environnementales de croissance. Le principal facteur de variabilité au sein d'une même essence vis-à-vis d'un agent biologique concerne son état biologique. Cet état résulte de la différenciation immédiate et dans le temps des cellules ligneuses issues chaque année du cambium pendant la phase de végétation ou la matière bois est produite.
Exemples de duramen sur quelques essences couramment employées;
- Essences résineuse: pin, douglas, mélèze, western red cedar.
- Essences tempères: chêne, châtaignier, robinier.
- Essences tropicales: padouk, okoumé, sapelli.

Exemples d'essence à bois parfait non duraminisé

- Essences résineuse: sapin, épicia, hemlock.
- Essences tempères: hêtre, peuplier.
- Essences tropicales: samba, ako, ilomba.

L'aubier est toujours périssable même pour des essences à duramen très durable. Le bois parfait non duraminisé a une durabilité semblable à celle de l'aubier. Ainsi l'épicéa sans duramen est attaquable dans tout son volume par le capricorne des maisons, alors que celui-ci ne dégrade que l'aubier des pins. Par contre, le duramen possède une certaine durabilité mais avec des variations importantes ; ainsi, le duramen du western red cedar est bien plus durable que celui du mélèze ou pin. Il existe une gradation de la durabilité naturelle au sein même du duramen: les couches externes du duramen sont toujours plus résistantes que les couches internes, la zone centrale de bois juvénile plus ou moins large a la durabilité de l'aubier.

Certain bois tropicaux présentent une zone est dite « intermédiaire » entre l'aubier et le bois parfait. La durabilité de cette zone est supérieure à celle de l'aubier, mais inférieure à celle du duramen (comme pour l'azobé). Partant du principe que tout l'aubier est périssable, c'est la durabilité du bois parfait qui est prise en compte. En général, il est impossible de définir une durabilité globale: c'est donc une notion purement relative. Selon Rayzal (2002), la présence de molécules nutritives (amidon dans l'aubier), la nature des différents éléments anatomiques du bois ainsi que leur forme, la densité du bois et la capacité d'absorption de l'eau influencent directement la susceptibilité de l'essence à être biodégradée.

La durabilité des essences comportant un duramen différencié est liée à la présence et à la quantité de substances extractibles toxiques pour les agents biologiques. Ces extractibles du fonctionnent comme des biocides naturels.

La norme NF EN 350 (2016) donne des informations sur la durabilité naturelle de nombreuses essences de bois résineux, feuillus, tempérés et tropicaux, sélectionnés pour leur utilisation en Europe. Il existe cinq classes de durabilité naturelle des champignons lignivores et trois classes de durabilité naturelle vis-à-vis des termites: ils sont présentés dans les (Tableau 3) et (Tableau 4), ci-dessous. Il y a aussi la durabilité face aux autres insectes coléoptères et face aux térébrants marins dans cette norme mais elle ne est pas présenté ici (Rayzal, 2002).

Tableau 3. Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores

Classe de durabilité naturelle	Description	Exemples
1	Très durable	Robinier, doussié, padouk
2	Durable	Chêne, châtaignier
3	Moyennement durable	Douglas, mélèze, sapelli
4	Faiblement durable	Sapin, okoumé, épicéa
5	Non durable	Hêtre, peuplier, frêne, charme

Tableau 4. Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des termites

Classe de durabilité naturelle	Description	Exemples
D	Durable	Robinier, ipé, doussié
M	Moyennement durable	Douglas, épicéa, pins, sapin
S	Sensible	hêtre, mélèze, peuplier

En cas de durabilité naturelle insuffisante d'une essence par rapport à l'emploi prévu et aux risques biologique associés, le recours aux traitements de préservation est fondé sur la nature et les dimensions des pièces de bois à traiter. Cette protection correspond avant tout à une exigence de pénétration d'un produit caractérisé par son spectre d'efficacité et la quantité à laquelle il présente cette efficacité.

L'imprégnabilité du bois varie selon les essences, certaines sont très bien imprégnables tandis que d'autres sont réfractaires à l'imprégnation. L'aubier est plus facilement imprégnable que le bois parfait, ce dernier étant peu ou non imprégnable pour la plupart des essences où il est différencié. La norme EN 350 définit les essences imprégnables comme étant celles pouvant être imprégnées en totalité. Répondent à cette définition:

-Les essences à aubier et bois parfait non différenciés et dont les deux sont imprégnables dans tout leur volume. On peut citer ici le hêtre, le charme et l'érable.

-Les essences à aubier et bois parfait distincts ou à duramen et dont l'aubier au moins est imprégnable. On peut citer ici chêne, orme, robinier et surtout tous les pins, qui sont largement utilisés comme bois traités. Ces essences permettent d'accéder à tous les niveaux de traitement, pour autant que le procédé soit adapté.

Les essences réfractaires sont toutes celles qui ne sont pas imprenables au sens de la définition soit en totalité soit dans leur aubier.

Rapport-Gratuit.com

2.2.3 Les méthodes préservation du bois par imprégnation

Il y a deux méthodes principales pour appliquer un produit d'imprégnation, la première est l'application en surface et la deuxième est l'imprégnation à cœur (dans la masse).

- L'application en surface (le trempage, le badigeonnage….) est un procédés où le produit pénètre dans le bois en fonction de sa capacité d'adsorption naturelle. Cette capacité dépend de l'essence et de la qualité de la surface (bois raboté ou bois brut). Ces méthodes sont utilisées principalement pour des classes de d'emploi 1 et 2 et plus rarement pour la classe de d'emploi 3.
- L'imprégnation à cœur (dans la masse) est réalisée par différents traitements en par autoclave. Ceci permet de forcer la pénétration du produit par l'application de pression positive ou négative (vide ou pression), ou une combinaison des deux. Le but est de réaliser des taux de rétention très importants pour les exigences de pénétration des classes d'emploi 3 et 4. Avec ces procédés, il est possible de perfectionner le traitement par modification des paramètres influant sur la pénétration et les taux de rétention. Il existe différentes variantes de ces procédés:

1. Le procédé de traitement par autoclave (Bethell). Le principe de ce traitement est la saturation des cellules du bois d'où son nom « procédé à cellules pleines ». Par la suite, le bois est soumis à un vide puis on remplit le bac avec le produit de traitement sous pression. Enfin, le produit est évacué et un vide final est appliqué pour rééquilibrer les pressions dans le bois, éviter le dégoulinement ultérieur et obtenir une surface ressuyée. Ce procédé de traitement conduit à l'obtention de forts taux de rétention.

2. Lorsque le taux de rétention doit être limité, le procédé Rüping est préférentiellement employé dans le cas des essences facilement imprégnables. Ce procédé consiste à appliquer une pression initiale d'air puis d'injecter la solution en maintenant la pression puis de l'augmenter. Le remplissage des vides cellulaire est minimisé d'où son nom « procédé à cellules vides ».

3. Le procédé Lowry diffère du procédé Rüping par le fait que la pression d'air initiale n'est pas appliquée. D'autres variantes de ces procédés, faisant appel à des cycles vide/pression différents, existent dans l'industrie comme notamment les procédés double vide (Pignolet, 2008).

2.2.4 Imprégnation du bois par des produits de préservation

Historiquement, les produits de préservation étaient classés en trois familles: les goudrons et

Historiquement, les produits de préservation étaient classés en trois familles: les goudrons et les huiles, les produits organiques et les produits hydrosolubles. Actuellement, la limitation de l'emploi de solvants organiques pour limiter les émissions de composés organiques volatils et les risques qui y sont associés conduit les fournisseurs de produits de préservation à proposer principalement des produits en phase aqueuse sous forme de produits hydrosolubles ou hydro-dispersables.

2.2.4.1 Les goudrons et les huiles

Dans cette catégorie, on rencontre principalement les créosotes obtenues par distillation de matière organique ou par chauffage du charbon à haute température. Bien qu'elles aient été très utilisées depuis la fin du 19ème siècle jusque dans les années 1960, la créosote est un produit huileux complexe constitué d'hydrocarbures aromatiques et de composés phénoliques. Utilisée dès les débuts de la préservation industrielle pour sa bonne efficacité contre les organismes de dégradation du bois, la créosote a depuis montré ses limites d'utilisation, du fait de son fort impact négatif sur l'environnement et la santé humaine, et de l'aspect inesthétique suite au traitement (odeur, couleur…). La créosote est classée parmi les produits toxiques pour les utilisateurs. Ce produit est lessivable et contamine les sols et les milieux aquatiques ou il se montre fortement toxique pour la plupart des organismes. Les bois créosotés en fin de vie sont considérés comme des déchets dangereux et leur combustion ou leur retraitement reste problématique (Engwall et al., 1999).

2.2.4.2 Les composés organiques

Ils sont constitués de produits de familles chimiques très différentes:

- Le pentachlorophénol (PCP) a été un des biocides organiques les plus utilisés. Il possédait une efficacité semblable à celle de la créosote de par ses propriétés fongicides et insecticides. Son caractère « très toxique » pour l'homme et pour l'environnement a conduit à l'interdiction de la mise sur le marché de produits qui en contenait plus de 0,1% dès 1994 (Brignon, and Soleille, 2005).

- Les triazoles notamment le propiconazole ou le tébuconazole présentent des propriétés fongicides. Ils sont très sélectifs des basidiomycètes et leur toxicité contre les mammifères est relativement faible.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

- Les carbamates, comme le butylcarbamate d'iodopropynyle (IPBC) manifestent des propriétés fongicides. Ils peuvent être associés au propiconazole pour éviter le développement des champignons de bleuissement. En revanche, ils ne sont pas actifs contre les termites.
- Les sels d'ammonium quaternaires comme le chlorure de didecyldiméthylammonium ou le chlorure de benzalkonium présentent des propriétés fongicides et insecticides.
- Les pyréthroïdes comme la cyperméthrine ou la perméthrine, ont des propriétés insecticides. Ils présentent une faible toxicité vis-à-vis des animaux à sang chaud.
- Les dérivés de l'imidaclopride possèdent des propriétés termicides et plus largement insecticides.

Cependant, la tendance actuelle est plutôt une limitation des substances actives utilisées pour la protection du bois du fait des coûts, importants, liés aux autorisations de mise sur le marché (AMM), générés par la mise en place de la directive « Biocides » et « REACH ».

Les produits organiques ont été depuis longtemps utilisés sous forme de solution dans des solvants organiques mélangés ou non à des additifs de fixation. Ces produits restent dans le bois tandis que les solvants sont évaporés après la pénétration dans le bois, laissant le produit organique à la surface des parois cellulaires. En raison des nouvelles réglementations visant à baisser les émissions de composés organiques volatiles, les produits organiques sont utilisés sous forme d'émulsion ou de microémulsion (Cui and Preston, 2006; Hyvönen et al., 2006).

2.2.4.3 Les produits hydrosolubles

Les formulations multi-sels hydrosolubles ont été beaucoup utilisées par le passé dans le domaine de la préservation du bois, mais le sont de moins en moins utilisés actuellement. Un traitement du bois par des multi-sels à base de cuivre, de chrome, et d'arsenic (CCA) a été appliqué pendant longtemps pour des classes de risque 4 (Nicholas et al., 2000). Ces multi-sels présentent une grande toxicité contre les champignons et les insectes. Ashaari et al. (2003) ont trouvé que les panneaux de particules traités avec 2% de CCA présentent une meilleure résistance contre les termites par rapport aux autres composites non traités. Les multi-sels à base de cuivre, de chrome, et d'arsenic (CCA) assurent une protection du bois mis en service dans les classes d'emploi 4 et 5. Alors que, ces multi-sels induisent des pathologies chez les êtres vivants, tous le pays européens ont décidé d'interdire leur utilisation en 2004. Il existe également d'autres multi-sels comme les produits contenant de l'ammoniac. De plus, les multi-sels sans arsenic, tels que le mélange cuivre ammonium quaternaire (ACQ) qui se compose d'oxyde de cuivre, de chlorure de didecyldiméthylammonium et d'ammoniaque, se

fixe moins bien dans le bois, et est moins stable que les CCA. Différentes alternatives ont également été proposées en substituant l'arsenic considéré comme trop toxique par du bore dans le cadre des produits de type CCB. Bien que relativement efficaces ces produits restent toutefois moins efficaces que les CCA d'origine.

Les dérivés du bore sont aussi regroupés dans une famille de produits hydrosolubles. Ce principe actif (le bore) entre déjà dans la composition de certains produits contrôlant la biodégradation causée par les micro-organismes et les insectes. Il imprègne facilement le bois même dans le cas d'essences réfractaires. Ainsi, lorsqu'il est utilisé seul, sa déplétion limite ses utilisations où l'humidité n'est jamais un facteur prédominant. Cependant, cet élément ne reste pas fixé aux parois cellulaires si ce dernier est soumis à une forte humidité et en ressort tout aussi aisément lors du lessivage. Les dérivés du bore sont considérés depuis longtemps comme guère plus toxiques que le sel de cuisine. En 2011, l'Institut National de Recherche et de Sécurité a déclaré que l'acide borique est classé reprotoxique de catégorie 1B, c'est à dire qu'il est présumé toxique pour la reproduction. À ce jour, un seul test de détection de l'environnement a montré des résultats négatifs des borates sur la santé et cette étude indique que les niveaux d'ingestion élevés de borates de sodium solubles dans l'eau peuvent conduire à une atrophie testiculaire chez certains mammifères, mais pas le cancer ou l'interruption de l'ADN. Le bore étant le biocide que nous souhaitons utiliser dans ce travail pour améliorer la durabilité du bois traité thermiquement aux termites; un état de l'art plus détaillé sur ses utilisations est présenté ci-après.

2.2.4.3.1 Composés borés en préservation du bois et toxicité du bore

La recherche en préservation du bois se tourne à présent vers des produits à faibles impacts environnementaux. Les composés borés les plus utilisés dans ce demaine sont: l'acide borique (H_3BO_3), le borax ou disodium tétraborate décahydrate ($Na_2B_4O_7$, 10 H_2O), et le disodium octaborate tétrahydrate (DOT) ($Na_2B_8O_{13}$, $4H_2O$) (Baysal et al., 2007). Ces composés sont capables d'entrer facilement dans le bois et d'y diffuser. Ils servent aux traitements curatifs et préventifs du bois. Lorsque le bois est utilisé dans des bâtiments, les produits doivent lui conserver son aspect d'origine et ne pas être toxiques pour les organismes non-ciblés. Les composés borés deviennent alors des candidats parfaits pour ce type d'usage: ils sont inodores, incolores et relativement peu toxiques. Ils assurent une protection efficace contre les

champignons et les insectes (Freeman et al., 2009; Mohareb et al., 2010 a; Simsek et al., 2010).

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

Le Kg/m^3 BAE (Boric Acid Equivalent) est la masse d'acide borique équivalente à la masse de produit de traitement en termes de mass de bore par m^3 de bois.

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

Le fait d'exprimer les seuils d'efficacité des produits borés par rapport à l'acide borique permet de comparer leurs effets en tant que produit de préservation du bois (Lyon, 2007).

2.2.4.3.2 Propriétés insecticides du bore

L'effet insecticide et notamment termicide du bore est à présent reconnu. En fait, ces produits sont efficaces contre tous les insectes xylophages, y compris les termites (Lloyd, 1998). Les produits borés agissent comme un poison de l'estomac des termites, Ils influencent aux protozoaires intestinaux digérant la cellulose, conduisant à la famine des termites ainsi qu'ils ont des effets systémiques. Les ouvriers des termites transfèrent les aliments contaminés par le bore à d'autres membres de la colonie entraînant à l'élimination de la colonie.

La détermination du seuil d'efficacité minimum des produits borés n'est pas cessée au centre des recherches. Aux États-Unis, la rétention recommandée des borates (DOT) pour assurer une bonne protection contre les termites *Formosan subterranean* est généralement supérieur à 1% BAE égale 4.5 kg/m^3 BAE (selon la densité du bois), en revanche la rétention de 2.7 kg/m^3 BAE est nécessaire pour les coléoptères et les termites. Au Royaume-Uni où les risques des termites sont considérablement plus faibles, il nécessite une rétention minimum de 1.8 kg/m^3 BAE, tandis qu'en Allemagne, le niveau de rétention de 1 kg/m^3 BAE a été utilisé avec succès pendant de nombreuses années(Kartal et al., 2007).

Ahmed et al. (2004) ont indiqué que le traitement minimum nécessaire pour protéger les bois contre les attaques des termites était supérieur à 1.0% BAE. Selon Drysdale (1994), les termites *Nasititermes exitiosus* sont plus tolérants aux borates que les espèces Coptotermes. Les rétentions de 1.09 %, 0.11% et 0.56% BAE étaient suffisante pour éliminer les termites *Nasititermes exitiosus*, *Coptotermes lacteus* et *Coptotermes acinaciformis* respectivement. En revanche, (Williams and Amburgey 1987) ont rapporté que le seuil d'efficacité de 0.3% et 0.54% BAE étais efficace contre les termites *Reticulitermes flavipes* et *Coptotermes*

formosanus respectivement (Kartal and Green, 2003). Selon Lloyd (1998), en Afrique du Sud, les rétentions de 5 kg/m^3 BAE sont recommandées contre *Coptotermes formosanus*.

Le seuil d'efficacité 0.24% BAE entraîne une grand mortalité des termites, cependant les termites ne sont pas dissuadés d'attaquer le bois, même la rétention supérieure à 2.0% BAE, parce que le bore n'est pas répulsif et n'est efficace qu'après ingestion par les termites, ce qui laisse parfois la possibilité aux termites de créer de petites scarifications en surface, préjudiciables d'un point de vue esthétique mais qui n'engendrent que de très légères dégradations structurelles du bois (Grace, 1997; Grace, 2003). L'efficacité répulsive augmente avec le pourcentage de bore incorporé au bois.

Freeman (2009) a indiqué que les borates (DOT) sont considérés comme des insecticides efficaces contre une grande variété des insectes xylophages du bois, y compris: les coléoptères (Williams, 1996); les vrillettes; les termites souterrains (*Reticulitermes*, *Coptotermes* , *Heterotermes*) (Tokoro et Su 1993; Kartal et al., 2003) et les termites de bois sec (*Kalotermes*, *Incisitermes*). En l'Europe, les premières recherches montrant la performance de borates se préoccupait principalement de problèmes causés par *Hylotrupes bajulus* et *Anobium punctatum*.

En Nouvelle Zélande, il est recommandé un seuil d'efficacité minimum de 0.1% BAE pour protéger les résineux et 0.2% BAE pour protéger les feuillus contre *Anobiids*. En revanche, le double de ce niveau est nécessaire pour le contrôle de Lyctus (Schoeman et Lloyd 1998). Le seuil de toxicité de l'acide borique pour les larves de *Hylotrupes bajulus* est 0.3-0.4 kg/m^3 mais les valeurs sont légèrement plus faibles dans le cas des larves d'*Anobium punctatum*. Les composés borés ont un effet très lent sur les larves des deux espèces de coléoptères parce que les larves sont capables de survivre à une période de quatre semaines sans aucune prise alimentaire (Freeman, 2009).

2.2.4.3.3 Propriétés anti-fongiques du bore

Les premières expériences sur les borates montent à 1920, ils furent initialement utilisés pour le contrôle du bleuissement ; un grand nombre d'études ont prouvé leur efficacité protectrice contre les champignons xylophages. Selon plusieurs études bibliographiques, on estime qu'un seuil de 1.5 kg/m^3 BAE est suffisant pour protéger efficacement le bois contre les champignons Basidiomycètes (Kartal et al., 2009). Les borates ne présentent, en revanche, qu'un intérêt limité dans la lutte contre des moisissures. En fait, dans des conditions appropriées pour ces champignons, le bois vert ou humide contient de grandes quantités de

glucose et de fructose qui forment des complexes avec le l'acide borique rendant indisponible pour faire un complexe avec les polyols ces champignons (Lloyd et al., 1990). Les seuils de bore à incorporer étant bien plus élevés, supérieurs à 10% BAE, les borates sont dans ce cas associés à des co-biocides (Barnes et al., 1989).

Plusieurs études ont suggéré différents niveaux de rétention du DOT contre les champignons. Kartal et al. (2007) ont trouvé que les seuils d'efficacité de DOT 0.76, 0.59, 0.32 et 0.30 kg/m^3 sont requis en Europe pour protéger les bois contre *Trametes versicolor*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana* et *Poria placenta*, respectivement. Abbot et al. (2000) ont déclaré que des rétentions de 0.8 et 1.1 kg/m^3 DOT étaient nécessaires pour protéger le bois contre les *Coniophora puteana* et *Poria placenta* respectivement tandis que les rétentions les plus élevées de DOT (1.8-2.9 et 1.3- 1.9 kg/m^3) étaient nécessaires contre *Trametes versicolor* et *Gloeophyllum trabeum*, respectivement. Tsunoda (2001) a montré que des concentrations d'acide borique de 0.8 et de 0.9-1.8 kg/m^3 BAE confèrent une protection de l'aubier de Sugi contre *Trametes versicolor* et *Fomitopsis palustris* respectivement. Murphy et al. (1993) ont constaté que des bois composites traités avec trimethylborate 0.5% BAE résistent aux champignons lignivores. Akbulut et al. (2004) ont constaté que la perte de masse des échantillons MDF traités avec 0,1% BAE de borax étais inferieur de 3% pour la *Trametes versicolor* et *Fomitopsis palustris*.

Selon Findlay (1956), un seuil de toxicité de 0.1-0.3% BAE (0.5-1.6 kg/m^3) permet d'assurer une bonne protection contre certain nombre d'espèces fongiques, tandis que Baechler et Roth (1956) ont montré que un seuil toxique de 0.17 à 0.27% BAE (<1.28 kg/m^3) est nécessaire pour protéger le pin contre les champignons Basidiomycètes. Jacquoit et al. (1960) ont rapporté que les rétentions de 0.2 à 0.37% BAE préviennent les champignons de dégrader des éprouvettes de pin sylvestre.

Les borates se comportent comme des fongi-statiques et non pas des fongicides. Ils inhibent la croissance des champignons sans pour autant les détruire directement, ils peuvent cependant éradiquer les champignons du bois par ce mode d'action. Les mécanismes d'action du bore sur les champignons sont de mieux en mieux connus comme par exemple l'action sur le coenzyme métabolique NAD^+. Le bore forme des liaisons esters avec les polyols de NAD^+ rendant ainsi le coenzyme inactif (Lloyd, 1990).

2.2.4.3.4 Méthodes de fixation du bore

La lessivabilité des composés borés hydrosolubles ne permet pas leur utilisation dans le cadre des classes d'emplois 3, 4 et 5. Ce problème a donné lieu à un grand nombre d'études sur les modes de fixation du bore dans le bois.

Combinaisons du bore avec les métaux inorganique (Metallo borates):

Les combinaisons de bore et de métaux inorganiques (plusieurs types de sels métalliques) ont montré de bons résultats contre le lessivage du bore. Les borates de zinc et de calcium ont montré leur efficacité contre les champignons et les termites avec des seuils d'efficacité aux alentours de 0.5 – 1% BAE (Wu et al., 2003). Cette efficacité est en grande partie du aux bon taux de rétention de bore fournis par ce sels. Le borate de zinc est classé comme résistant au lessivage du fait de sa très faible solubilité dans l'eau ainsi qu'à son hydrolyse lente au cours du lessivage .Ces formulations confèrent de meilleures propriétés contre le lessivage que l'acide borique ou le DOT pur (Kartal et al., 2005). Des expériences de combinaisons de borate de sodium et le borate de calcium se sont révélés être les plus efficace contre les organismes xylophages à taux de rétention égaux (Simonsen et al., 2005).

Ester de borates et d'autres complexes:

Plusieurs études ont abouti au développement d'un mélange d'esters de borates à partir de l'acide borique et d'un alcool comme le glycérol ou le glyoxal pour améliorer la résistance du bore au lessivage (Mohareb et al., 2002). Ils sont réactifs à la transestérification et sensibles à l'alcoolyse comme à l'hydrolyse, ce qui explique leur faible résistance au lessivage.

Mohareb et al., (2010a) ont été utilisées les mono-glycérides comme agent fixateur du bore dans le bois pour réduire son lessivage par un procédé d'imprégnation double sous vide, une première imprégnation avec le disodium octaborate tétrahydrate (DOT) suivie d'une seconde imprégnation avec l'agent fixateur. Les résultats de cette étude ont indiqué que les mono-glycérides pourraient être un additif efficace pour limiter la mobilité du bore, permettant leur utilisation dans des conditions extérieures. Les éprouvettes de pin sylvestre traitées par le DOT et les mono-glycérides présentent bonne résistance à la pourriture que les éprouvettes traitées avec le DOT seul. L'efficacité du traitement est cependant insuffisante pour assurer la protection complète après 12 semaines d'exposition à la pourriture brune *Poria placenta* tandis que la résistance aux termites *Reticulitermes santonensis* est fortement améliorée dans

le cas des éprouvettes traitées par les mono-glycérides en présence du DOT, et les pertes de masse sont faibles.

Mohareb et al. (2010b) ont montré que le complexe obtenu par la réaction de l'alcool polyvinylique et du DOT dans le bois après l'imprégnation diminue le lessivage du bore par rapport au DOT seul et en présentant une bonne efficacité contre les termites et les champignons.

Mohareb et al. (2004) ont trouvé que la longueur de chaîne est un facteur important permettant de limiter le lessivage de bore. Des esters de borates obtenus par réaction d'huiles végétales ou d'acides gras comme l'acide ricin-oléique présentent une légère amélioration de lessivage par rapport aux borates seuls et une efficacité convenable face aux champignons.

Polymérisation in situ

La polymérisation des monomères de (méthyle méthacrylate MMA) contribue à améliorer la stabilité dimensionnelle du bois, les propriétés mécaniques et l'immobilisation du bore. Kartal et al. (2004) ont imprégné le bois de Sugi (*Cryptomeria japonica*) avec du DOT; ensuite l'allyl glycidyl ether (AGE) a été utilisé en mélange avec le MMA afin de polymériser in situ en utilisant un chauffage à 100°C pendant 4 heures pour initier la polymérisation. Les résultats ont montré que le mélange AGE/MMA peut améliorer les propriétés du bois, permettant de diminuer le lessivage du bore et d'augmenter la résistance aux champignons et aux termites.

Ozaki et al. (2001) ont utilisé un mélange de l'alcool furfurylique et des composés borés (l'acide borique, borate d'ammonium ou biborate d'ammonium). La combinaison de l'alcool furfurylique avec l'acide borique n'améliore pas le lessivage du bore et tout le bore a été lessivé après dix cycles de lessivage par rapport la combinaison de l'alcool furfurylique avec le borate d'ammonium ou le biborate d'ammonium qui améliorent la rétention de bore même après lessivage, indiquant la formation de composés plus stables. Dans une étude similaire, Baysal et al.(2004) ont confirmé ces résultats. L'alcool furfurylique est une molécule polaire et après l'imprégnation dans le bois, il polymérise in situ sous l'effet de la chaleur en utilisant un catalyseur et un gonflement des parois cellulaires est observé, qui pourrait être responsable de la diminution de l' hygroscopicité du bois imprégné.

Yalinkilic et al., (1999) ont montré que un traitement du bois avec des polymères de vinyle améliore les propriétés mécaniques et limite la mobilité du bore. L'acide borique réagit avec

un mélange vinylique de styrène et de méthacrylate et résiste deux fois mieux au lessivage que l'acide borique seul tout en présentant une bonne efficacité contre les termites *Coptotermes formosanus* et les champignons *Fomitopsis palustris* et *Trametes versicolor* ; le bois modifié par ce mélange acquiert une parfaite stabilité dimensionnelle.

Weining et al. (1999) ont synthétisé un polyester de borate à partir de polyéthylène glycol de faible masse moléculaire (PEG-400) avec l'acide borique. Ce polyester stable a été dissous dans 4,40-méthylène diphényl isocyanate (MDI) comme catalyseur ou agent de gonflement pour traiter du bois de pin sous pression. Le taux de lessivage du bore était négligeable. L'isocyanate peut réagir avec les fonctions hydroxyle du bois en formant des liaisons uréthane résistantes à l'hydrolyse, présentant donc des propriétés meilleures que le polyester de borate qui s'hydrolyse dans l'eau. Le bois traité a également montré une bonne efficacité contre les champignons de pourriture *Gloeophyllum trabeum* et *Poria placenta* ((Lyon, 2007; Obanda et al. 2008).

Borate et dérivés azotés

D'autres formulations comportant des amines agissent avec des modes d'actions différents. Le N'-N-(1,8 Nehtaly1) hydroxylamine (NHA-Na) utilisé en formulation avec le borate de calcium favorise la précipitation du calcium et perturbe le métabolisme des champignons. Le précipité bouche les ponctuations des trachéides et les lumens du parenchyme des rayons, rendant le taux de lessivage du bore inférieur à 30% et bloquant mécaniquement la pénétration des champignons (Kartal and Green, 2003; Kartal and Imamura, 2004; Lyon, 2007). La forme protonée hydroxynaphtalimide (NHA-H) présente une efficacité plus restreinte car elle ne réagit pas avec les ions calcium (Kartal et al., 2005).

-L'utilisation de sels d'ammonium quaternaires a été expérimentée en formulation avec le bore afin d'améliorer sa rétention ou en tant que co-biocide. Le didecyldimethyl-ammonium chlorate (DDAC) a ainsi été utilisé avec succès comme agent de rétention et co-biocide du DOT pour la prévention contre les champignons et contre le termite souterrain *Coptotermes formosanus*. Malgré sa tendance à réagir avec la cellulose ou la lignine, le DDAC est considéré comme très lessivable (Hwang et al., 2006; Lyon , 2007). L'utilisation du DDAC couplé à un traitement à la vapeur améliore la pénétration et la rétention du DOT (Byrne and Morris, 1997). Un autre sel d'ammonium quaternaire qui a été utilisé en tant que produit de

préservation est le didecyldimethylammonium tetrafluoro-borate (DBF). Ce sel comportant du bore, connu pour sa stabilité à l'air et à l'eau, est nettement moins lessivable que le DDAC.

Ces deux sels présentent une efficacité non négligeable en tant que co-biocides du bore et permettent d'éviter le risque d'attaque par des champignons de bleuissement et de décoloration en inhibant la croissance de champignons tels que *Aspergillus niger*, *Ceratocystis pilifera*, ou encore *Aureobasidium pullulans*, *Gliocladium virens* et *Penicillium funicullum*. Cette efficacité est une véritable valeur ajoutée pour les formulations au bore, qui sont le plus souvent inefficaces vis-à-vis de ces organismes (Hwang et al., 2006; Lyon, 2007).

Kartal et al. (2004) ont étudié l'effet de l'imprégnation du bois avec 2% de DBF incorporé dans l'émulsion de résine "acrylique/silicium" sur la résistance à la pourriture fongique et aux termites. L'émulsion anionique contient des groupes de silicium stables et des groupes carboxyliques terminaux qui la rendent aussi stable dans l'eau. Le bois traité présente une résistance contre *Fomitopsis palustris* et *Trametes versicolor* même après lessivage. L'utilisation le DBF sans la résine "acrylique/silicium" présente également une protection adéquate contre le *Coptoterines formosanus* même après lessivage ce qui permet leur utilisation pour des applications extérieures (Kartal et al., 2005).

Borate de protéines

Des formulations à base d'acide borique et de protéines ont montré de bonnes propriétés de rétention du bore. Le bore réagit avec les protéines en formant un sel ou des complexes de borates de protéines. Le mélange est introduit par un traitement de vide-pression puis les protéines sont dénaturées de façon à former un réseau réticulé insoluble dans l'eau. Ces formulations présentent des efficacités variables selon les protéines utilisées. Ainsi, l'albumine a montré la meilleure efficacité de rétention du bore, meilleure que celle des protéines de soja, de la gélatine ou encore de la caséine (Thevenon et al., 1997; Thévenon et al., 1999). L'efficacité de rétention dépend du mode de dénaturation des protéines. La dénaturation par la chaleur permet la fixation du bore et sa libération progressive, ce qui confère au bois une bonne résistance contre les champignons *Poria placenta, Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum* (Thevenon et al., 1997 ;Thevenon and Pizzi, 2003) La dénaturation des protéines par simple séchage s'est montrée moins efficace que l'ajout d'acide tannique pour lequel on atteint jusqu'à 95% de rétention du bore initial. Cette efficacité ne serait pas entièrement à cause de la dénaturation des protéines, l'ajout d'acide tannique est capable de retenir jusqu'à 60% de l'acide borique introduit en l'absence de protéines. La dénaturation par

séchage présenterait l'inconvénient de fixer le bore sans possibilité de libération, ce que l'acide tannique permettrait au contraire (Mazela et al., 2005; Ratajczak and Mazela, 2007). L'utilisation d'hexaméthylènediamine comme agent dénaturant a ainsi engendré une rétention du bore assez élevée du fait de sa basicité (Thévenon et al. 1999; Lyon, 2007).

Réseaux réticulés de tanins

Le bore peut se fixer sur les tanins condensés d'une part et sur le bois d'autre part par liaisons mono ou di-esters. L'efficacité de rétention du bore par les tanins est due au fait que les tanins forment entre eux et avec la paroi cellulaire un réseau réticulé qui retient le bore mécaniquement. La rétention dépend du type de tanin utilisé. Ainsi, les tanins de noix de Pécan forment des liaisons radicalaires plus résistantes que les associations ioniques des tanins de pin (Thevenon et al., 1998;Thévenon,1999). Les formulations acides borique - tanins retiennent 70% du bore initial (Tondi et al., 2012). Les tests biologiques ont montré une résistance extrêmement élevée, même après lessivage contre les champignons *Coriolus versicolor* et *Coniophora puteana* et les termites *Reticulitermes santonensis* (Lyon, 2007; Thevenon et al., 2008).

Les Combinaisons borates/tanins/hexamine ont ralenti le lessivage du bore par formation d'un réseau polymère. Ces mélanges confèrent une bonne résistance à la pourriture fongique même après lessivage. L'ajout d'huile végétale à ce traitement n'améliore pas la durabilité parce que le réseau tannin-hexamine est également imperméable à l'eau. Pour cette raison, l'imperméabilisation par un procédé supplémentaire d'immersion dans une huile insaturée a été abandonnée (Thévenon and Pizzi 2009 et 2010; Thévenon et al., 2011).

Complexes borate-silicium ou silicates

Plusieurs composés à base de silice peuvent avoir la capacité d'augmenter la répulsion de l'eau et de réagir avec les composants de la paroi cellulaire en limitant la libération du bore. Un traitement incluant l'imprégnation du silicate de sodium dans la première étape suivi du bore dans la seconde étape, améliore la rétention du borax, de l'acide borique ou encore du trioxyde de bore grâce à la formation de complexes bore-silice insolubles et d'un réseau très encombré de silice. Ces complexes assurent une protection efficace contre les termites *Coptoterines formosanus* et les champignons *Trametes versicolor* et *Fomitopsis palustris* (Furono and Imamura, 1998 ; Lyon, 2007; Kartal et al., 2009).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Le traitement du bois par de l'acide silicique sous forme de monomère ou en solution colloïdale et de l'acide borique dans une seule étape a montré de bons résultats de rétention. La polymérisation des composés siliceux à l'intérieur du bois fixe le bore. Un élément de silicium est substitué et un élément de bore est incorporé dans le réseau cristallin d'acide silicique empêchant le lessivage du bore et conférant une bonne résistance face aux termites *Coptotermes formosanus* et aux champignons de pourriture brune (Yamaguchi, 2003).

Kartal et al. (2007) ont imprégné le bois avec des émulsions de silicones. Dans cette étude, l'émulsion de silicone engendre une réduction de la taille des pores et les espaces à l'intérieur de la paroi cellulaire et certaines parties de Na-borate pourraient réagir avec l'émulsion de silicone après durcissement induit par la chaleur, limitant la mobilité du bore (environ 1 kg/m^3 du bore restant dans les échantillons après lessivage). Les résultats ont montré une résistance contre la pourriture blanche *Trametes versicolor* et les termites souterrains *Coptotermes formosanus*.

Agents hydrophobes

Limiter la pénétration de l'eau dans l'éprouvette du bois lors du lessivage a été envisagé pour accroître la rétention du bore. Cette action est réalisée par l'ajout d'agents hydrophobes lors du traitement initial. L'ajout d'un agent hydrophobe commercial à 0.5 % dans une solution de traitement de DOT permet une amélioration de 25% de la rétention du bore après lessivage (Mohareb et al., 2002).

Le sel d'ammonium borate-oléate (ABO) est l'une des premières molécules développée pour la préservation du bois en incluant la molécule hydrofuge et le biocide au même temps. ABO a été synthétisé comme agent de préservation du bois, la formulation (1: 1: 4) qui contient une mole de l'acide borique, une mole d'ammoniac et quatre moles d'acide oléique a montré la meilleure efficacité et environ 52% du bore initial reste après le lessivage. Le seuil d'efficacité déterminé est de 2 kg/m^3 de BAE, ce qui est inférieur à celui du borax classique ou de l'acide borique. La combinaison de l'hydrofuge et du biocide indique qu'il y a un effet positif sur la résistance aux termites *Coptotermes formosanus*. L'observation microscopique et la mortalité des termites indiquent que le mécanisme d'action de l'ABO fournit un revêtement intérieur résistant à l'eau (Lyon, 2007; Lyon et al., 2007a).

Lyon et al. (2007b) ont étudié aussi l'opportunité d'associer les borates et les huiles végétales pour améliorer la rétention du bore ainsi que la résistance aux termites et aux champignons xylophages. Ils ont trouvé que les combinaisons bore/huiles végétales diminuent le lessivage

du bore et les rétentions comprises entre 30 à 40% du bore initial obtenues par traitement classique à l'acide borique puis à l'huile. La durabilité d'éprouvettes de *Cryptomeria japonica* et *Fagus crenata* est améliorée par l'ajout d'huile de lin, mais cet ajout n'est pas efficace contre les termites *Coptotermes formosanus*. D'ailleurs, l'imprégnation par une solution d'acide borique à 1 % suivie d'un traitement à l'huile assure une protection contre les termites et les champignons mais ils sont inefficaces contre la moisissure *Aspergillus niger*. L'efficacité de ce traitement contre les termites est due à la présence du bore, mais le rôle de l'huile est la formation d'une barrière efficace contre la pénétration des champignons.

L'efficacité d'un traitement oléo-thermique sur la rétention du bore a été constatée par (Tomak et al., 2011). Les huiles retenaient 20 % du bore initial selon leurs propriétés de séchage, ce qui peut avoir un effet sur la création d'une couche hydrophobe sur la surface du bois, empêchant l'absorption de l'eau. Ces combinaisons permettent d'atteindre une bonne efficacité vis-à-vis des basidiomycètes et la perte de masse est inférieure à 3%.

Sels de bore et hydrogels

Le mélange du bore avec deux hydrogels thermoréversibles (un tripeptide amphiphile et un dérivé de carbamate de glycérol) permet de former un réseau supramoléculaire qui incorpore du bore et de l'eau lors la gélification de la solution lorsque la température diminue. Les hydrogels obtenus à partir de ces gélifiants ont été imprégnés dans les éprouvettes de pin en utilisant un traitement vide/ pression. Les résultats ont indiqué que l'incorporation de sels de bore dans le réseau hydrogel présente une protection efficace du bois contre la pourriture brune *Poria placenta* et les termites, même après lessivage. Ces hydrogels remplissent les trachéides et les lumens cellulaires, limitant le lessivage de bore lorsque le bois est humidifié (Obounou-Akong et al., 2015).

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

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.3 LES NOUVELLES ALTERNATIVES

Dans un souci de diminuer les nuisances dues à l'utilisation de biocides, la directive européenne biocide mise en place en 1998 en Europe a conduit à une remise en question des produits de préservation utilisés à ce jour. Certains produits jugés trop toxiques pour l'environnement, ont été abandonnés par les industriels qui les utilisent jusqu' alors au profit de produits plus respectueux. D'autres réglementations, comme REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals), contribuent également largement à la diminution des risques pour l'environnement des produits de traitements actuels.

Face à ces réglementations, des initiatives faisant appel à des technologies propres, plus respectueuses de l'environnement, ont vu ces dernières années. Ces méthodes dites « non biocides », sont basées sur la réactivité chimique du bois impliquant des modifications structurelles des constituants pariétaux soit par des traitements thermiques (Viitaniemi et al., 1997; Militz, 2002; Chaouch, 2011; Candelier et al., 2013), soit par des traitements chimiques; le greffage ou densification du bois (Kartal et al., 2004; Hill, 2006; Mohareb et al., 2010b). D'autres alternatives mettant en jeu de l'utilisation de différents additifs visant à augmenter l'efficacité des biocides permettant de diminuer les quantités nécessaires pour protéger le bois et leur déplétion dans l'environnement (Dumarçay et al., 2005; Kartal et al., 2007).

2.3.1 Développement de nouveaux biocides

Ces nouvelles formulations contiennent des quantités limitées de biocides organiques sans métaux. Leur développement dépend de la compréhension de la biologie et des mécanismes de la colonisation du bois par les microorganismes de dégradation. La combinaison des substances organiques biocides avec un additif non biocide engendre des synergies qui permettent d'obtenir une efficacité contre les champignons et les insectes. L'effet protecteur sur le bois traité n'est pas visible lorsqu'il est utilisé seul. Ces additifs peuvent aussi être des agents antioxydants (HydroxyToluène Butylé BHT) qui sont mélangés à des biocides organiques comme le propiconazole ou le chlorotalonyl pour protéger le bois contre les champignons pour des applications en classe 3 (Schultz and Nicholas, 2002; Dumarçay et al., 2005).

D'autres additifs qui empêchent les champignons et les insectes de métaboliser certains éléments nécessaires à leur développement (azote, phosphore ou calcium) sont des chélateurs

d'ions métalliques tels que le Na-N', N-naphtalodroxamine (Kartal and Imamura, 2004; Green and Clausen, 2005).

2.3.2 Préservation par modification structurelle du bois

La plupart des inconvénients de compatibilité environnementale sont liés à la nature des produits chimiques lessivables. Il semble donc possible de limiter ces inconvénients en modifiant directement la structure chimique des polymères constituants des parois cellulaires. Des fonctionnalités inédites peuvent être introduites durablement à l'intérieur du matériau bois grâce à un certain nombre de réactions chimiques.

2.3.2.1 Les modifications par traitements chimiques

Les modifications chimiques font intervenir un réactif chimique qui va réagir dans le bois, conduisant soit à la formation de liaisons covalentes entre les réactifs et certains composés du bois, soit à la formation d'un composite bois/polymère après polymérisation du réactif à l'intérieur du matériau. De telles modifications permettent d'améliorer certaines propriétés du bois, comme sa stabilité dimensionnelle et sa résistance aux micro-organismes et aux insectes.

L'acétylation

L'acétylation du bois est une modification chimique très connue, (Figure 10). Généralement, elle est réalisée à partir d'anhydride acétique. La réaction de l'anhydride acétique sur le bois résulte l'estérification des groupements hydroxylesles plus accessibles de différents constituants de la paroi cellulaire avec production d'acide acétique comme sous-produit. Le gain de masse du bois obtenu peut atteindre 20%. Cette technique a été utilisée depuis les années 1950 (Hill, 2006; Rowell, 2006) Les travaux sur l'acétylation du bois ont donné lieu au développement industriel et commercial de l'Accoya Wood®. Ce procédé de traitement est réalisé en autoclave ; le bois et l'anhydride acétique sont chauffés à la température adaptée sous pression pour une durée limitée. La pression est ensuite détendue et la réaction refroidi. Le bois Accoya montre une amélioration de la stabilité dimensionnelle d'environ 75%, une durée de vie supérieure à 50 ans pour une utilisation hors-sol et de 25 ans pour une utilisation au contact avec le sol (Papadopoulos and Hill, 2002 ; Bongers et al.2010).

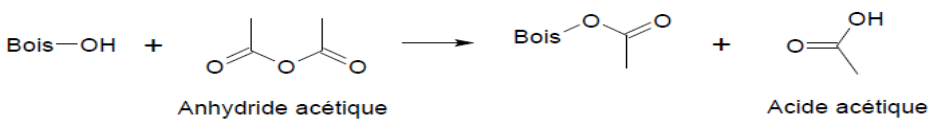


Figure 10. Réaction d'acétylation du bois par l'anhydride acétique

L'acétylation du bois réduit son caractère hydrophile et le rend répulsif pour les insectes xylophages et les champignons, car ils ne disposent pas des enzymes nécessaires. Hill (2006) a montré que les mécanismes de résistance des bois acétylés sont complexes et liés à la nature anatomique et physico-chimique de l'essence utilisée. Le pin et le hêtre exposés à *Coniophora puteana* ont des comportements différents. Le blocage physique (une diminution de l'humidité) ou le blocage des micropores au niveau des parois cellulaires sont à l'origine de sa résistance dans le cas du pin. Dans le cas du hêtre, sa résistance pourrait être expliquée par un blocage des micropores (mécanismes physiques) qui empêche la progression des agents de faible poids moléculaire dans la paroi ou par un blocage chimique; la substitution des groupements hydroxyles par les groupements acétyles liés pourraient interdire aux enzymes de dégradation d'entrer dans la paroi cellulaire (cellulases, hémicellulases et ligninases). Le caractère hydrophobe du bois acétylé confère une stabilité dimensionnelle améliorée. Les propriétés mécaniques ne sont que légèrement affectées, excepté la dureté qui peut être augmentée de 30%. Par ailleurs, le gaz cétène peut être employé pour l'acétylation du bois. La durée du traitement est de six à huit heures, à une température comprise entre 55°C et 60°C. Dans ce cas, l'estérification des constituants pariétaux a bien lieu, mais il n'y a pas production d'acide acétique (Karlson and Svalbe, 1977). Le gaz réactif ne pénètre pas le bois en profondeur, d'où des propriétés moins appréciables que pour les bois acétylés en utilisant l'anhydride acétique.

L'estérfication

L'estérification du bois peut être réalisée, avec des anhydrides (maléique, succinique, propionique, phtalique), ce qui conduit à une bonne stabilité dimensionnelle grâce à leur polymérisation dans le bois. Les anhydrides mixtes (aliphatique/acétique) peuvent aussi réagir à chaud sur le bois, en libérant de l'acide acétique et des acides gras. Ce procédé appelé « WoodProtect » présente une protection efficace contre les champignons. Tout d'abord le bois est imprégné en autoclave selon un procédé vide/pression, puis trempé dans un bain d'anhydride et chauffé à 140°C, ce qui permet le greffage du produit sur le bois (Hill, 2006). Selon Pignolet et al (2008), les anhydrides alkényles succiniques ont également été utilisés

pour la modification chimique du bois. Ces produits permettent une utilisation du bois en classe d'emploi 3. Cette réaction est présentée sur la Figure 11.

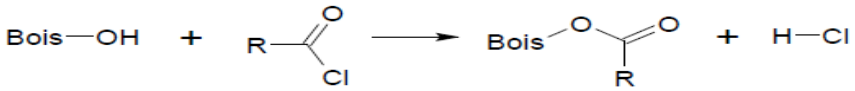


Figure 11. Réaction d'estérification par un chlorure d'acide carboxylique

La furfurylation

La première étude de modification chimique du bois avec l'alcool furfurylique date des années 1950. La furfurylation du bois se définit comme une réaction de l'alcool furfurylique dans le bois; l'alcool furfurylique étant obtenu par réduction du furfural qui lui-même est issu de la conversion des sucres en C5 (arabinose et xylose) présents dans les hémicelluloses de différents résidus agricoles tels que les pailles de céréales, les déchets de maïs, les anas de lin et la bagasse de canne à sucre et d'autre part de feuillus tels que le chêne, le hêtre et le peuplier (Yemiş and Mazza, 2011). L'alcool furfurylique est donc considéré comme un réactif d'origine renouvelable. Il peut être dilué dans des solvants tels que l'acétone, le dichlorométhane, l'eau, l'éthanol et le méthanol afin de contrôler la charge de produit dans le bois et d'améliorer la pénétration dans les parois cellulaires. La polymérisation peut être conduite en présence de différents catalyseurs, dont l'anhydride maléique rapporté pour être un catalyseur permettant de fort taux de polymérisation.

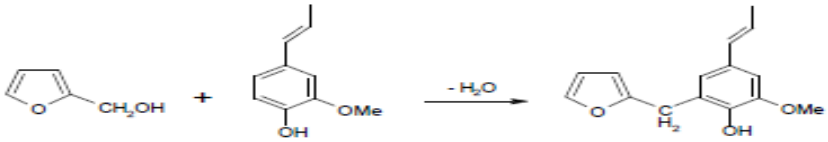


Figure 12. Réaction de l'alcool furfurylique sur une unité guaïacyle de la lignine

Plusieurs essences de bois ont été utilisées pour la furfuylation : le hêtre (*Fagus sylvatica*), le pin maritime (*Pinus pinaster*), le pin sylvestre (*Pinus sylvestris*), le frêne (*Fraxinus excelsior*) et le pin radiata (*Pinus radiata*). Le bois est imprégné en autoclave à température ambiante, puis séché 4 heures avec une augmentation de la température de 20°C à 40°C , ensuite le bois est soumis pendant 16 heures à la vapeur d'eau dans une gamme de température de 70°C à 100°C, afin de polymériser et de greffer les réactifs (Lande et al., 2004a). Le greffage est possible entre l'alcool furfurylique et une unité guaïacyle des lignines. Il se fait de manière plus modérée sur la cellulose en utilisant des catalyseurs spécifiques, tels que des sels

ferriques (Figure 12). Les gains de masse des bois furfurylés sont compris entre 20% et 100% selon les méthodes de traitements employées et la concentration en alcool furfurylique dans la solution d'imprégnation. La pénétration de l'alcool furfurylique dans les parois cellulaires est nécessaire pour conférer de nouvelles propriétés au bois (une amélioration de la stabilité dimensionnelle) (Esteves et al., 2010).

Selon Lande et al. (2004a), l'efficacité Anti Gonflement (ASE) est de 50% environ pour un gain de masse de 32%, et un coefficient ASE de 70% environ pour un gain de masse de 47%. La durabilité du bois furfurylé a aussi été étudiée par (Lande et al., 2004b) ce bois est résistant à la pourriture blanche (*Phanerochaete chrysosporium*) et les pertes de masse sont inférieures à 5% dès 23% de WPG. Il est résistant à la pourriture brune (*Poria placenta*) mais uniquement pour des gains de masse de 120%. Dans ces conditions, la perte de masse est inférieure à 2,4%. Ces résultats sont confirmés par Esteves et al. 2010, les essais de biodégradation réalisés avec les pourritures cubiques (*Poria placenta* et *Coniophora puteana*) conduisent à une diminution de la perte de masse de l'ordre de 90% par rapport aux témoins non traités. De même Treu et al. (2009) ont étudié la dégradation de trois essences de bois furfurylées (*Fagus sylvatica*, *Pinus spec.* et *Pinus sylvestris*) suite à l'attaque fongique par cinq champignons lignivores (*Coriolus versicolor, Coniophora puteana, Gloeophyllum trabeum, Poria placenta, Irpex lacteus*). La perte de masse des bois furfurylés est faible dans tous les cas. Cette durabilité n'est pas liée à la présence d'alcool furfurylique qui pourrait jouer le rôle d'antifongique, mais à la modification chimique des parois cellulaires empêchant la reconnaissance du substrat par les enzymes fongiques et le remplissage des volumes libres, en bloquant les actions mécaniques.
Le bois furfurylé présente une durabilité améliorée aux attaques des termites souterrains *Coptotermes formosanus* (Hadi et al., 2005). De même, Gascón-Garrido et al.(2013) ont montré que la furfurylation améliore significativement la résistance du bois contre les termites *Reticulitermes banyulensis*, mais seulement sans lessivage.

Les résines

Les résines thermodurcissables sont capables de protéger le bois des attaques biologiques et leur durcissement permet de le rendre plus stable dimensionnellement. De nombreuses études ont été réalisées pour utiliser ce type de méthode de préservation du bois. Les premières formulations de résines ont été développées pour des traitements d'imprégnation et des applications en surface. Les performances de ces produits sont limitées dans la durée,

restreignant l'usage à certaines classes d'emploi. Parmi ces résines, on peut distinguer : les résines urée/ formaldéhyde (UF), mélamine/formaldéhyde (MF), phénol/formaldéhyde (PF), les résines alkydes, les résines époxy et les isocyanates. La pénétration des résines dans la structure du bois dépend de leur masse moléculaire et de la polarité du mélange d'imprégnation. D'après Furuno et al. (2003), les résines de faible poids moléculaire pénètrent dans la paroi cellulaire, ce qui améliore la stabilité dimensionnelle du bois, tandis que les résines de poids moléculaire élevé sont localisées dans les lumens, ce qui n'entraîne pas les mêmes propriétés de stabilisation. Une autre étude sur les résines phénoliques de fort et faible poids moléculaires réalisée par Gabrielli and Kamke (2009) contredit les résultats précédents. Il montre que les résines de fort poids moléculaire confèrent une meilleure stabilité dimensionnelle que les résines de faible poids moléculaire: l'ASE obtenue avec les premières est comprise entre 70% et 86%, tandis que l'ASE se trouve entre 50% et 66% avec les résines de faible poids moléculaire pour les mêmes concentrations. Selon Hermawan et al. (2013), le bois de Cryptomeria du Japon a été imprégné de résine phénolique de faible poids moléculaire; le gonflement des parois cellulaires et l'interaction de la résine avec les groupements hydroxyles pourrait être responsable de la diminution de l'hygroscopicité du bois imprégné.

Les résines dérivées des N-méthylols (Résines N-méthylols – 1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée (DMDHEU) sont prometteuses du fait de leur coût faible, de leur faible toxicité et de leur potentiel à améliorer certains propriétés du bois. Le DMDHEU est un agent de réticulation de la cellulose qui polymérise au sein du bois pour former un composite bois massif/résine. Sa polymérisation peut être catalysée par le chlorure de magnésium. Son utilisation à une échelle industrielle est limitée au bois de hêtre. Le bois est imprégné par un procédé de vide pression; suivi d'une période de séchage permet à l'humidité du bois de baisser en dessous du point de saturation des fibres (PSF), puis un chauffage (90°C à 130°C) pour conduire au durcissement de la résine. Le DMDHEU peut polymériser seul ou réticuler avec les fonctions hydroxyles des macromolécules du bois (Krause et al., 2003). La modification du bois par le DMDHEU entraîne un effet de gonflement dans les espaces vides du bois ce qui entraîne une réduction des phénomènes de retrait et gonflement et augmente la stabilité dimensionnelle. Le bois modifié est résistant aux champignons; cependant, ce traitement ne semble pas avoir un effet biocid, du fait de la diminution de contenu en eau dans le bois, par la modification chimique des polymères pariétaux alors méconnaissables pour les enzymes, et par la microporosité réduite dans les parois cellulaires (Pfeffer et al., 2011).

Rapport-Gratuit.com

Les polyglycérols

Les polyglycérols sont des polyéthers. Ils peuvent imprégner les parois cellulaires et maintenir le bois dans un état gonflement permanent gonflé, ce qui améliore sa stabilité dimensionnelle. Les polyglycérols ont été employés par Roussel et al. (2001) en mélange avec l'anhydride maléique pour le traitement des bois de hêtre et de sapin. Ces produits sont imprégnés en solution aqueuse par un procédé de vide/pression et des catalyseurs, tels que le peroxyde de méthyle-éthyle-cétone ou le naphthénate de cobalt qui peuvent être ajoutés pour initier la polymérisation, qui est obtenue en chauffant le bois imprégné. Certaines propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle du bois modifié obtenu sont nettement améliorées par rapport au bois natif ; ainsi, l'ASE atteint 54% pour des gains de masse de l'ordre de 30%. De plus, les essais biologiques ont été réalisés contre deux champignons *Coriolus versicolor* et *Poria placenta* afin de mesurer les pertes de masse. Les échantillons de bois contenant des additifs de polyglycérols/anhydride maléique sont plus résistants à l'attaque fongique, comparés aux témoins. Souloungangа et al. (2004) ont utilisé du méthacrylate de polyglycérols, obtenu à partir de polyglycérols et de méthacrylate de glycidyle pour imprégner du pin et du hêtre. Les gains de masse obtenus sont compris entre 10 et 70%, l'ASE augmente avec le gain de masse, ce qui montre que le polymère est localisé dans les parois cellulaires. Ce traitement améliore considérablement la résistance du bois vis-à-vis des champignons de pourriture, notamment *Coriolus versicolor* et *Poria placenta*

2.3.2.2 Les traitements thermiques du bois

2.3.2.2.1 Historique et généralités sur les traitements thermiques du bois

L'origine du traitement thermique du bois remonte aux origines de la chasse, puisque dans un lointain passé, les hommes ont utilisé le traitement des pointes de flèches par le feu pour leur conférer dureté et durabilité. Les premiers travaux scientifiques sur cette thématique ont été réalisés aux États-Unis par Stamm dès 1937 avec le procédé Staybwood qui consiste à mettre le bois en contact avec un métal en fusion, puis par White en 1944. En Allemagne, des initiatives similaires étaient poursuivies par Bavendan (1944), Runkel (1951) et Büro (1954-1955). Les recherches ont été reprises à partir de 1985 à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, au laboratoire du professeur Guyonnet, pour premier objectif l'obtention de bois torréfié à des fin métallurgiques, étendues par la suite au bois thermo-modifié selon le procédé de rétification® propre à ce laboratoire (Vernois, 2001).

Récemment, plusieurs études similaires se sont développées aux Pays-Bas, en Allemagne et en Finlande.

Dans un premier temps, les bois modifiés thermiquement ont soufferts d'un manque de données scientifiques concernant la thermo-dégradation du bois, lié à la multitude des procédés de traitement, de la difficulté de maîtriser le procédé conduisant à un produit final pas toujours homogène. Il en a résulté un déficit d'image du matériau et une prudence quant à sa mise en œuvre.

Les volumes traités ne dépassent pas à quelques centaines de milliers de mètres cubes en Europe du Nord, la Finlande étant le producteur le plus important de par le nombre d'installations en service. On peut toutefois considérer que le bois modifié thermiquement demeure actuellement un marché de niche, même si les considérations environnementales lui sont à priori favorables par rapport aux traitements classiques d'imprégnation qui font appel à des produits biocides.

On peut selon les températures de traitement distinguer différentes applications:

- de 60°C à 160°C: le séchage artificiel du bois ;
- de 160°C à 280°C: le bois modifié thermiquement (pyrolyse ménagée en absence d'oxygène) ;
- de 280°C à 1100°C: la valorisation énergétique (bois torréfié, charbon de bois, combustibles gazeux...).

Nos travaux concerneront plus particulièrement la plage intermédiaire qui est détaillée dans la suite du document.

2.3.2.2.2 Définition et paramètres influant le traitement thermique

Le TMT (Thermally Modified Timber, ou bois modifié thermiquement) est défini comme un bois dont la composition de la paroi cellulaire et les propriétés physiques sont modifiées par l'exposition à une température supérieure à 160°C dans des conditions appauvries en oxygène. Le bois est altéré et certaines de ses propriétés sont modifiées de manière permanente dans l'ensemble du matériau (à cœur). Le principe du traitement consiste en une montée en température progressive du bois sous atmosphère contrôlée, pauvre en oxygène (vapeur d'eau, azote, huile et vide), aucun produit chimique n'est ajouté. La durée du

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

traitement peut varier de quelques heures pour les pièces de faibles épaisseurs et jusqu'à plus d'une journée pour un traitement à cœur de pièces de plus fortes épaisseurs. Ce temps de séjour dans le réacteur est fortement corrélé aux caractéristiques visées. De très nombreux paramètres dans la conduite du traitement thermique influencent le résultat attendu en particulier en matière d'hydrophobie, de propriétés mécaniques, de durabilité et de couleur. Ces paramètres sont le taux d'humidité initial du bois, la nature de l'essence, la proportion relative d'aubier et de bois de cœur, la section ainsi que la géométrie des pièces à traiter, l'empilement dans le four et le taux de remplissage, la géométrie du four, la nature de l'atmosphère appauvrie en oxygène, le temps de séjour et la conduite du traitement (paliers, cinétique de montée en température), la température maximale de traitement et la pression dans le four.

2.3.2.2.3 Avantages et inconvénients du traitement thermique

Les bois traités thermiquement présentent plusieurs avantages: une meilleure stabilité dimensionnelle; une diminution de l'affinité pour l'eau, une amélioration de la durabilité naturelle, un accroissement de la dureté de surface et de la résistance en compression ; une homogénéisation de la couleur dans la masse (aubier, bois de cœur} et un aspect esthétique généralement bien perçu du consommateur par accentuation du veinage du bois. Cependant, ils présentent certains inconvénients: l'absence de résistance aux termites, une diminution de certaines propriétés mécaniques comme la flexion et la résistance au cisaillement et un grisaillement du produit aux rayons ultraviolets.

2.3.2.2.4 Description des principales technologies de modification thermique du bois

Il existe de nombreux procédés de traitement thermique actuellement utilisés industriellement développés pour la plupart depuis les vingt dernières années. Les technologies diffèrent soit par leur finalité (traitement de surface ou à cœur du matériau), soit par la nature du milieu caloporteur et de la manière de réduire la teneur en oxygène du four Tous les procédés visent à conférer de nouvelles propriétés (durabilité, stabilité dimensionnelle, couleur) au matériau traité thermiquement. La différence essentielle d'un procédé à l'autre est l'atmosphère utilisée pour la chauffe du bois (azote, vapeur d'eau ou vide partiel, huile, fumées). En règle générale, le bois est préalablement séché jusqu'à obtention d'une humidité résiduelle proche de 12%, avant de l'introduire dans le réacteur. Dans quelques cas, les bois verts, uniquement ressuyés,

sont traités directement nécessitant une opération de séchage de procéder au traitement thermique. Tous les procédés utilisant un fluide gazeux comme vecteur thermique sont délicats à maitriser et de faibles variations, tant sur la qualité de la matière première que sur la conduite du processus de traitement, peuvent induire une forte dispersion des résultats. Seules des procédures sévères de conduite du traitement mettant en œuvre de nombreux capteurs de température disposés dans le réacteur, permettent d'espérer des produits traités présentant des caractéristiques fiables et reproductibles.

La rétification®

Ce procédé français issu des recherches menées à l'École des Mines de Saint-Étienne (Duchez and Guyonnet, 1998), consiste en une pyrolyse ménagée du bois sous convection d'azote. La rétification® met en œuvre trois phases. La première phase est le séchage entre 20°C et 120°C, l'atmosphère créée lors du séchage est enrichie d'eau et de dioxyde de carbone. La seconde étape est une phase de relaxation entre 150°C et 200°C qui s'accompagne d'une dépolymérisation des polysaccharides; l'azote est alors introduit quand la température atteint à 160°C. Ensuite, une phase de dégradation des hémicelluloses et de modification de la lignine se produit entre 200°C et 250°C. La durée moyenne de ce procédé est supérieure à 25 heures. Au cours du traitement, les gaz CO_2 et N_2 produits pendant le séchage et la pyrolys sont dégagés et les condensables comme l'eau et méthanol assemblés par le condenseur permettent de refroidir le four et de récupérer les jus de pyrolyse. La rétification permet d'améliorer la durabilité et les propriétés physiques, mais elle présente l'inconvénient d'abaisser les propriétés mécaniques du bois sauf que la dureté de surface qui est améliorée (Mouras et al., 2002) et de changer sa couleur, ce qui limite son champ d'application. Les propriétés mécaniques et hygroscopiques du bois rétifié dépendent de l'essence, de la température et du temps de traitement.

Le procédé Perdure®

Le bois Perdure® pour la France et Pluricap Inc. pour le Canada résulte du traitement sous forme d'une pyrolyse ménagée sous convection de fumée. Ce traitement consiste à chauffer le bois sous air à l'aide de brûleurs au gaz naturel. Les gaz dégagés par la décomposition du bois sont réutilisés pour maîtriser l'atmosphère du four et réduire l'énergie utilisée pour chauffer le bois.

Le procédé VTT

La technologie Thermowood issue des travaux conduits par l'organisme de recherches Finlandais VTT est une pyrolyse ménagée sous vapeur d'eau. Elle consiste en un traitement thermique à une température supérieure à 180°C sous vapeur d'eau. La présence de l'eau garantit le transfert thermique dans le four et réduit la différence de température entre le four et le bois. Ce procédé consiste en trois phases. La première phase est le séchage. La température augmente rapidement jusqu'à 100°C sous vapeur d'eau puis lentement jusqu'à 130°C ce qui rend le matériau anhydre (humidité proche de zéro). La deuxième phase correspond au traitement thermique qui a lieu entre 185 et 215°C; pour une durée de 2 ou 3 heures, le four est saturé en gaz de pyrolyse et en vapeur d'eau. Enfin, le refroidissement fait appel à une pulvérisation d'eau froide afin d'abaisser la température du bois.

Les procédé sous vide

Le procédé Prodéo® est un procédé plus récent consistant à chauffer le bois par conduction sous vide permettant d'obtenir des bois homogènes, durables et stables dimensionnellement. Il assure le transfert de la chaleur au bois par l'intermédiaire de plaques métalliques chauffées par l'huile végétale (Ropp et al. 2008). Les planches sont placées dans une enceinte isolée thermiquement et elles sont empilées alternativement avec des plaques métalliques. Ce procédé consiste en une pyrolyse ménagée réalisée sous vide partiel permettant de limiter la teneur en oxygène. Le procédé comporte une phase de séchage jusqu'à stabilisation de la masse du bois, suivie d'un traitement thermique à une température comprise entre 200°C et 240°C et finalement une phase de refroidissement. La durée totale de ce type de traitement est d'environ 30h. Les produits de dégradation peuvent être condensés et récupéré. Suite à la fermeture de la société suisse Prodéo, le procédé et les équipements ont été rachetés par la société allemande Timura qui le développe actuellement.

Le traitement en bain huile

Les technologies dites « à bain d'huile » se différencient des autres procédés par la présence d'une certaine quantité d'huile résiduelle dans le produit fini, ce qui peut lui conférer des propriétés spécifiques. Le procédé d'origine allemande OHT-Menz Holz, nécessite un autoclave et une huile végétale permettant de chauffer directement le matériau plongée dans cette dernière. Le bois sec (humidité proche de 6%) est placé dans un cylindre qui se remplit de l'huile chauffée à une température comprise entre 180 et 200°C selon l'application. Ces technologies permettent un transfert de chaleur vers le bois rapide et homogène et une

absence totale de contact avec l'oxygène de l'air. Après évacuation de l'huile, il est préférable de mettre le bois à sécher à l'air, ce qui permet le durcissement de l'huile. Ce procédé est destiné au bois résineux peu imprégnable (Chanrion and Schreiber, 2002).

Le procédé de l'oléo-thermie a été développé par le CIRAD. Le bois à l'état vert est plongé dans un premier bain d'huile chaude (température <150°C)), générant de la vapeur d'eau au sein du matériau pendant l'opération de chauffage et de la surpression à l'intérieur du matériau. Le bois est ensuite transféré rapidement dans un second bain comportant un liquide froid approprié qui peut être une huile de nature différente, maintenue à une température inferieur à 100°C. La vapeur d'eau est condensée lors de cette phase de refroidissement, créant une dépression à l'intérieur du matériau. Il en résulte une migration par aspiration du fluide environnant. La phase de séchage à l'air finalise l'imprégnation et permet d'obtenir rapidement un aspect sec. Ce procédé présent l'avantage d'avoir besoin d'un équipement simple et son utilisation est facile. Dans un certain nombre de cas, l'huile joue le rôle de plastifiant pour le bois traité et on peut y incorporer des additifs pour accroître certaines propriétés spécifiques, telles la durabilité et les propriétés mécaniques (Grenier, 2006).

2.3.2.2.5 Effet du traitement thermique sur le bois

Les données bibliographiques sont variables car, elles dépendent des essences, des températures et des durées de traitement. Les résultats sont différents selon les auteurs. Toutefois, on trouve des propriétés générales que nous détaillons ici.

a) Modification de la composition chimique du bois suite à la thermodégradation

Il s'agit d'une modification irréversible de la composition chimique du bois, par chauffage à une certaine température conduisant à une modification chimique des constituants pariétaux du bois. Des pontages interviennent entre les constituants du bois selon des processus chimiques complexes. Fengel et Wegener (1989) ont montré que le bois perd sa teneur en eau libre à basse température inferieure à 150°C (phase de séchage) provoquant des déformations mécaniques. A plus haute température, entre 180°C et 250°C (phase de thermo dégradation), Tjeerdsma et al.(1998) ont observé une déshydratation, une dépolymérisation, et une désacétylation des hémicelluloses. Fengel et Wegener (1989), Hakkou et al.(2006) ont montré une réticulation de la lignine et une augmentation de la cristallinité de la cellulose. A une température plus élevée (supérieure à 250°C), le bois commence à se transformer lentement en produits de carbonisation.

Modification des hémicelluloses

Le traitement thermique du bois engendre une dégradation des hémicelluloses à une température comprise entre 120 et 260°C et dégage de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'acide acétique, du méthanol, et du furfural (Weiland and Guyonnet, 2001). Les hémicelluloses sont les premiers polymères structurels de la paroi cellulaire qui sont affectés et elles sont également les plus hydrophiles. Leur dégradation implique une diminution de l'hygroscopie du bois traité thermiquement (Chaouch, 2011). Repellin and Guyonnet (2005) ont constaté aussi la diminution des teneurs en hémicelluloses du pin maritime et du hêtre par le traitement thermique. En effet, la dégradation des hémicelluloses commence par une désacétylation libérant de l'acide acétique, qui joue par la suite le rôle de catalyseur pour la dépolymérisation des polysaccharides (Sivonen et al., 2005 ; Candelier et al., 2013).

Joseleau (2000) a constaté grâce à la RMN que les xylanes de l'épicéa; du peuplier et du pin maritime sont dégradés conduisant à une grande partie des produits volatils formés au cours du traitement. Kotilanen (2000) montré que les xylanes étaient les molécules les plus réactives et les plus sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation. Inari et al. (2006); Mohareb et al. (2012) ont montré que le rapport O/C diminue du bois traité thermiquement par rapport au bois non traité. Cette diminution n'est pas seulement due à la dégradation des hémicelluloses mais aussi à la création de produits non oxygénés obtenus lors de la déshydratation des polymères constituant le bois, et à la création de nouveaux composants carbonés obtenus lors de la condensation de sous-produits volatils.

D'après Tjeerdsma (1998) et Candelier (2013), la dégradation des hémicelluloses entraîne une production de formaldéhyde, de furfural, et d'autres aldéhydes. Le furfural est issu de la dégradation des pentoses alors que l'hydroxyméthylfurfural est issu de la dégradation des hexoses. Peters et al. (2009) ont trouvé que la forte dégradation des hémicelluloses lors du traitement thermique conduisait simultanément à la formation de furfural, d'hydroxyméthylfurfural et d'autres produits. La thermodégradation du bois se différencie selon le type des hémicelluloses qu'il contient, ces dernières différant entre les espèces feuillues et résineuses (Candelier et al., 2011). Repellin (2006) a confirmé que les xylanes sont très sensibles à la thermodégradation du bois, ils se trouvent chez les feuillus plus que chez les résineux, expliquant la thermodégradation plus rapide des feuillus. Zaman et al. (2000) ont obtenu des résultats similaires montrant que les polysaccharides des feuillus sont plus sensibles à la thermodégradation que les polysaccharides des résineux. La diminution de la teneur en polysaccharides dépend de la sévérité du traitement et de l'essence de bois.

Inari et al.(2007) et Esteves et al.(2008)c ont déterminé les taux de sucres résiduels dans le bois traité thermiquement par hydrolyse acide. Le résultat obtenu confirme que les taux de sucres (xylose, arabinose, mannose et galactose) baissent suite au traitement thermique, confirmant que les hémicelluloses sont les premiers composants dégradés par le traitement.

Modification des lignines

Le traitement thermique a une influence non négligeable sur les lignines. Inari (2007) et Candelier (2011) ont rapporté que la lignine subit des réactions de thermoréticulation au cours du traitement thermique. Le bois traité thermiquement contient une teneur en lignine plus élevée que le bois non traité et parallèlement une quantité plus faible d'hémicelluloses (Bourgois and Guyonnet, 1988; Zaman et al., 2000; Esteves and Pereira, 2008). Brosse et al. (2010) ont trouvé également que le traitement thermique produit des réactions de recondensation et de dépolymérisation de la lignine. Des réactions de polycondensation avec d'autres substances de la paroi cellulaire participent également à l'augmentation relative de la teneur en lignine (Tjeerdsma and Militz, 2005; Boonstra and Tjeerdsma, 2006; Mohareb et al., 2012). Windeisen et al. (2007) ont observé que la lignine se transformait dès le début du traitement avec un taux de dégradation inférieur à celui des polysaccharides. Nuopponen et al. (2005) ont montré une augmentation des fonctions carbonyles et des fonctions éthers dans la lignine après traitement thermique à la température de 240°C. Cette augmentation peut être expliquée par les réactions d'éthérification élaborées au cours du traitement thermique et ces esters formés sont liés à la complexité de lignine (Tjeerdsma and Militz, 2005) ce qui permet de dire que cette augmentation ne peut être due qu'à la lignine.

Modification de la cellulose

La cellulose est moins dégradée par le traitement thermique que les hémicelluloses, en raison de sa cristallinité et de son degré de polymérisation. Selon Ramiah (1970), la modification thermique de la cellulose est effectuée à une température généralement comprise entre 170°C et 400°C. Cette modification produite en cours de traitement thermique possède un effet marqué sur la cristallinité de la cellulose. Fengel and Wegener (1989) ont montré que la cristallinité de la cellulose varie selon la température de traitement. A une température de 200°C, le rapport cellulose cristalline/ celulose augmente en raison de la dégradation partielle des parties amorphes de la cellulose (moins ordonnées), provoquant une inaccessibilité des groupes hydroxyles aux molécules d'eau (Bhuiyan and Hirai, 2005). Roffael and Schaller (1971) ont observé également une augmentation de la cristallinité de la cellulose au cours du

premier stade du traitement thermique à une température comprise entre 120 et 160°C, puis une diminution avec le temps. En revanche, Dwianto et al.(1996) ont obtenu des résultats différents en ce que concerne la cristallinité montrant que la cristallinité diminuait avec la température. Bhuiyan and Hirai (2005) ont montré que l'humidité initiale du bois à une influence sur la cristallinité finale de la cellulose, l'augmentation de cristallinité étant plus élevée pour une humidité de départ plus haute. En revanche, le traitement thermique du pin à 260°C sous atmosphère inerte n'a pas d'influence sur la cristallinité (Bourgois and Guyonnet 1988). Plusieurs auteurs expliquent la stabilité thermique de la cellulose par le caractère structuré des fibrilles (Yildiz et al., 2006).

Modification des extractibles

La majorité des extractibles disparaissent par volatilisation ou bien se dégradent au cours du traitement thermique. Bourgois et al. (1989) ont extrait un mélange de cires, de tanins et de résines du bois traité thermiquement. González-Peña et al. (2004) ont étudié l'effet des extractibles lors de la dégradation du bois traité thermiquement et n'ont trouvé aucune relation significative. La teneur en extraits dans le bois après traitement thermique augmente en fonction de l'intensité du traitement et de la perte de masse du bois, causée par sa dégradation à une température supérieure à 180°C (Hakkou et al., 2005). En effet, les réactions de thermodégradation engendrent des composés polaires, comme l'hydroxymethylfurfural ou la vanilline (Poncsak et al., 2009). La thermodégradation des principaux constituants structurels de la paroi cellulaire du bois est à l'origine de la formation de sous-produits au sein du bois, donc de l'augmentation de la teneur en extractibles (Esteves et al., 2008).

Modification chimique de la composition élémentaire

Du fait de l'importance des réactions de déshydratation au cours du traitement thermique, (Alén et al., 2000) ont montré que la proportion de carbone augmente tandis que le pourcentage d'oxygène et d'hydrogène diminue en fonction l'intensité du traitement. Par ailleurs, la teneur en carbone peut être utilisée pour étudier la durabilité conférée au bois par le traitement thermique. Chaouch et al. (2010) ont trouvé que le rapport O/C est corrélé avec la perte de masse due aux attaques fongiques. La corrélation entre le rapport O/C et la perte de masse due au traitement thermique a été étudiée par Šušteršic et al. (2010) et Candelier (2013). Ces auteurs ont trouvé que la teneur en carbone augmente alors que la teneur en oxygène diminue lorsque la perte de masse due au traitement thermique augmente. De plus, pour des bois traités thermiquement avec des pertes de masse similaires, les feuillus

contiennent une teneur en carbone plus élevée que les résineux. Le pH des bois non traités est supérieur à celui des bois traités, ce qui est dû à l'augmentation du pourcentage d'acide; il est inférieur à 4, indépendamment de l'essence de bois (Windeisen and Wegener, 2009).

b) Modification physique du bois suite à la thermodégradation

Propriétés hygroscopiques du bois

Le traitement à haute température rend le bois moins sensible à l'eau en retardant la cinétique de reprise d'humidité atmosphérique et en modifiant le caractère hydrophile de la surface du bois. Une déshydratation complète du bois est possible et son eau (libre et liée) est perdue au cours du traitement. L'humidité d'équilibre du bois traité se stabilise à une valeur inférieure à 5%. Le point de saturation des fibres est abaissé, il passe en moyenne de 30% pour le châtaigner non traité à 10-15% pour le châtaigner traité (Weiland and Guyonnet, 2001).

Le bois traité a un caractère plus inerte face à l'environnement. La majorité des sites hydrophiles dans le bois non traité laissent après traitement thermique place à des groupements hydrophobes bloquant la fixation de la molécule d'eau ultérieurement. L'humidité d'équilibre du bois traité dépend de l'essence de bois, de l'intensité et du type de traitement. (Kollmann and Schneider ,1963) ont réalisé des essais sur différentes espèces (hêtre, chêne, pin) traitées à une température comprise entre 70°C et 200°C et une durée variant de 6 à 24 heures. Ils ont constaté que l'adsorption d'eau diminue en augmentant la température et la durée de traitement. Epmeier et al. (2001) ont obtenu des résultats proches; le bois d'épicéa traité selon le procédé OHT à une température comprise entre 160°C et 190°C présente une diminution de l'humidité d'équilibre. Par ailleurs le bois d'épicéa traité de 200°C à 260°C par le procédé français montre également une diminution de l'humidité d'équilibre et une baisse de la perte de masse (Kamdem et al., 2002). En effet, une perte de masse de 4 à 6% réduit l'humidité d'équilibre du bois, qui reste constante avec des pertes de masse plus élevées (Esteves et al., 2007a, 2007b).

En raison de la présence de plusieurs facteurs influant la variation de l'humidité d'équilibre, il est vraiment très compliqué de comparer les résultats bibliographiques. Edvardsen and Sandland, (1999) ont trouvé que la diminution de l'humidité d'équilibre entre le bois traité et le bois natif reste toujours la même en cas de modification de l'humidité de l'air; les

Rapport-Gratuit.com

éprouvettes ont été soumises à 5 cycles différents de température et d'humidité relative variant entre 30% et 85%. Les conditions de traitement thermique jouent un rôle très important sur la reprise d'humidité, tandis qu'il n'existe aucune relation entre la diminution de l'humidité d'équilibre et les conditions avant le traitement thermique.

La dégradation des hémicelluloses peut être la raison de la diminution de l'humidité d'équilibre (Nakano and Miyazaki, 2003). En effet, une baisse de l'eau adsorbée par les parois cellulaires, du fait de la transformation chimique du bois après traitement thermique, provoque une diminution du nombre de groupes hydroxyles (Bakar et al., 2013). Par la suite, la réduction du gonflement du bois traité n'est pas seulement due à la disparition des sites d'adsorption au cours de la dégradation des hémicelluloses (Repellin and Guyonnet, 2005), mais la fermeture des ponctuations pourrait être une autre raison de la réduction de l'humidité, et donc de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle (Telkki et al. 2010).

La mouillabilité du bois traité thermiquement est réduite quand la température de traitement est supérieure à 135°C (Hakkou et al. 2005). Pétrissans et al. (2005) ont observé que le changement de mouillabilité n'est pas lié à la perte de masse ni à la présence des extractibles mais à une réorganisation des polysaccharides suite à la perte d'eau liée lors du séchage à haute température. Par contre, Hakkou et al. (2005) ont montré que la réduction de la mouillabilité du bois traité est due à l'augmentation de la cristallinité de la cellulose. Bakara et al. (2013) ont montré récemment des résultats similaires ; ils ont rapporté que la teneur en acide acétique libéré pendant la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose était liée à la diminution de la mouillabilité du bois. En fait, cette quantité d'acide acétique libérée est corrélée à la diminution du nombre de groupes hydroxyles suite à la dégradation des hémicelluloses (Kocaefe et al., 2007), entrainant une meilleure stabilité du bois.

Une autre propriété hygroscopique du bois traité thermiquement est l'amélioration de la stabilité dimensionnelle.

La diminution de l'humidité d' équilibre du bois après traitement thermique entraîne une amélioration de sa stabilité dimensionnelle (Tjeerdsma et al. 1998). Afin de bien déterminer la stabilité dimensionnelle du bois traité, nous utilisons le coefficient anti-gonflement (ASE) qui rend compte de la différence entre le gonflement du bois traité et celui du bois naturel. Cette détermination est généralement réalisée sous atmosphère humide comprise entre 30 et 90%. Militz et al. (2002) ont montré que la stabilité dimensionnelle ne dépend pas uniquement de l'espèce du bois mais aussi de la direction envisagée (longitudinale, radiale et tangentielle). Le châtaignier traité à 180°C pendant 4 heures présente une diminution du gonflement de

35%, 32% et 30%, respectivement pour les directions longitudinale, radiale et tangentielle alors qu'elle est de 25%, 15%, et 10% pour le frêne(L,R,T) (Korkut et al., 2008). D'après Sailer et al.(2000) et Yildiz (2002), le coefficient ASE est amélioré en augmentant l'intensité du traitement, il atteint 50% pour le hêtre traité à 200°C. En fait, la diminution du gonflement entraîne une amélioration de la stabilité dimensionnelle, qui est due à la diminution de l'hygroscopicité du bois du fait des modifications chimiques.

Plusieurs auteurs ont expliqué les raisons principales de l'amélioration de cette stabilité. Dirol and Guyonnet (1993) ont trouvé que la formation des polymères à partir de sucres rend le bois traité thermiquement moins hygroscopique et plus stable dimensionnellement. De plus, la perte des radicaux méthyles de certaines unités syringyles et guaïacyles de la lignine (qui conduit à une augmentation des groupes phénoliques) est l'une des raisons possibles de l'augmentation de la stabilité dimensionnelle (Tjeerdsma et al. 1998). Ces modifications induisent une grande réactivité de la lignine à former des liaisons de réticulation, la rigidité du bois réticulé serait donc à l'origine de cette stabilité (Korkut and Hiziroglu, 2009). Au contraire, Weiland et Guyonnet (2003) ont rapporté que la réticulation de la lignine n'améliore pas la stabilité dimensionnelle du bois traité thermiquement parce que, le gonflement du bois traité est similaire au bois non traité dans les solvants organiques comme la pyridine. Ils ont considéré que la perte de plusieurs groupes hydroxyles était la raison essentielle de l'amélioration de la stabilité dimensionnelle.

Propriétés mécaniques

Les constituants du bois se dégradent pendant le traitement à haute température, ce qui fait varier les propriétés mécaniques du bois. Le traitement thermique du bois diminue généralement sa résistance mécanique en limitant son utilisation (Kamdem et al. 2002). Le bois traité perd son élasticité et devient plus cassant; il peut être sujet à des phénomènes de fissuration qui se propagent sous contraintes (Yildiz et al. 2002). De plus, le bois présentant de multiples hétérogénéités (nœuds non adhérents) peut devenir très sensible aux chocs ou à une contrainte en flexion dynamique après avoir été porté à une température élevée proche de 220-230°C. Dans la plupart des études, il y a un manque d'information concernant les conditions de cuisson, l'humidité d'équilibre du bois pendant les essais mécaniques, la masse volumique du bois avant traitement et les pertes de masse pendant le traitement.Pour cette raison, nous ne pouvons pas prédire les propriétés mécaniques du bois précisément suivant le traitement et l'essence. En effet, le bois traité thermiquement perd son élasticité MOE

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

(module d'élasticité) et sa résistance à la rupture MOR (module de rupture) (Chanrion and Schreiber, 2002; Kocaefe et al., 2010). Ces affaiblissements de MOR et MOE sont liés avec la sévérité et le temps du traitement utilisé (Bekhta and Niemz, 2005), et avec l'essence de bois (Korkut and Hiziroglu, 2009).

Esteves et al. (2007b) ont constaté que les propriétés mécaniques du bois diminuent quand les pertes de masse augmentent. Pétrissans et al. (2003) ont trouvé qu'une perte de masse de 30% entraîne une diminution des propriétés mécaniques à cause de l'augmentation de la porosité de 30 à 50% suivant les essences. En revanche, les propriétés mécaniques du bois s'améliorent avec une augmentation de la masse volumique, qui dépend de la proportion entre les fibres et les éléments cellulaires, ainsi que de l'épaisseur de leur paroi (Jodin 1994).

Leclercq (1981) a été opposé à ces résultats, il a considéré que les propriétés mécaniques du bois ne sont pas affectées par la masse volumique. En effet des échantillons ayant la même masse volumique, mais qui diffèrent par leur structure anatomique peuvent présenter des propriétés différentes. La résistance à la compression baisse en fonction de l'intensité du traitement: elle diminue quand l'intensité augmente (Gunduz et al., 2009). Cette baisse de la résistance diffère selon la nature du bois: les feuillus présentent une résistance à la compression moindre que les résineux (Yildiz et al. 2002). Par la suite, le traitement thermique du bois à haute température entraîne un durcissement du matériau à cause de la réticulation de la lignine, donc la dureté du bois augmente (Chanrion and Schreiber 2002). Dilik and Hiziroglu (2012) ont montré que la dureté du bois diminue suivant la sévérité de traitement. La dégradation de la paroi cellulaire du bois peut être la raison principale pour cette diminution de la dureté.

Yildiz et al. (2002) ont constaté que la densité du bois diminue quand la température augmente et que la densité du pin diminue d'environ 5% après trois heures de traitement thermique entre 160°C et 240°C. Todorovic et al. (2012) ont montré que le bois perd de sa masse pendant le traitement thermique ainsi qu'il subit des retraits dimensionnels (qui sont généralement plus faibles que la perte de masse due au traitement thermique). En général, l'augmentation de la dimension des pores du bois traité à haute température explique la perte de la masse volumique du bois traité (Hietala et al., 2005).

Couleur et odeur

Le traitement thermique à une température de 190 à 200°C est suffisant pour obtenir une coloration foncée. Ces caractéristiques visuelles sont généralement appréciées et

correspondent aux demandes des marchés. D'ailleurs, le traitement thermique permet d'employer des essences de bois à faible valeur, telle que le peuplier pour les transformer visuellement en bois noble, avec la couleur du teck. Selon Esteves et al. (2007a), le bois commence à changer sa couleur quand sa perte de masse varie de 2 à 4%, ce changement dépend de la sévérité du traitement et de la composition chimique du bois traité. En effet, la couleur foncée du bois traité peut être expliquée par une formation de produits colorés, d'extraits et de produits d'oxydation issue de sa dégradation (Bekhta and Niemz, 2005; Mehrotra et al., 2010).

L'odeur spéciale du bois traité thermiquement est due à la formation de furfural au cours du traitement; cette odeur diminue avec le temps d'utilisation (Militz, 2002; Peters et al., 2008).

Résistance à la biodégradation

Une autre conséquence du traitement thermique du bois est la résistance à la biodégradation. Des nombreuses essences connues pour être très sensibles vis-à-vis des champignons comme le hêtre et le peuplier, deviennent très durables (Tjeerdsma et al., 2000; Hakkou et al., 2006).

Plusieurs auteurs ont constaté une amélioration de la résistance fongique de différentes essences de bois traitées thermiquement vis-à-vis de champignons basidiomycètes lignivores (Momohara et al., 2003; Mohareb et al., 2012). L'effet du traitement sur la durabilité de trois essences de bois (épicéa, sapin, peuplier) traitées thermiquement à des températures comprises entre 200 et 260°C contre les champignons de pourriture blanche et brune; a été étudié par Dirol and Guyonnet (1993). Ils ont observé que la perte de masse due aux attaques fongiques du bois traité était inférieure à 1%, en comparaison avec le bois non traité qui a une perte de masse de 40%. L'amélioration de la durabilité du bois contre différents agents de pourriture blanche et brune dépend du type de traitement utilisé, des essences du bois et l'intensité du traitement (Sailer et al., 2000; Kamdem et al., 2002; Yilgor and Kartal, 2010; Sivrikaya et al., 2015). Quel que soit le type de traitement utilisé (OHT, Thermowood, PLATO, Rétification), la durabilité du bois traité thermiquement augmente face aux différents champignons de pourriture (Welzbacher et al., 2007). De plus, Kamdem et al. (2002) ont rapporté que le traitement thermique n'améliore pas la résistance du bois aux champignons de pourriture molle (classes d'emploi 4 et 5) lorsque le bois est en contact direct avec le sol. Par la suite, l'amélioration de la durabilité du bois traité thermiquement peut être expliquée par quatre théories selon Weiland et Guyonnet (2003).

- L'augmentation de l'hydrophobicité du bois traité, réduit la capillarité de l'eau dans le matériau et réduit donc le développement des champignons par manque d'eau. De plus, le point de saturation des fibres du bois traité est inférieur à celui du bois natifs, ce qui incite à l'amélioration de la résistance face aux champignons (Hakkou et al.2006).
- La formation pendant le traitement thermique de molécules libres (goudrons extractibles), qui possèdent un caractère toxique empêche le développement des champignons. En fait, Peters et al. (2009) ont constaté que certains extrais provenant du peuplier, du pin maritime et du hêtre modifiés thermiquement possèdent des propriétés fongicides .La différence de résistance entre le bois traité et extrait avec de l'eau et l'acétone et le bois non extrait est très petite. Par conséquent, la durabilité du bois traité n'est pas due à des substances formées pendant le traitement et cette théorie n'est pas cependant suffisante (Kamdem et al.2002, Hakkou et al. 2006).
- La modification d'un des polymères constituants du bois au cours du traitement thermique bloque le système enzymatique de dégradation des champignons et l'empêche de recognizer le polymère à dégrader (Lekounougou et al., 2009). D'après Weiland et Guyonnet (2003), l'amélioration de la durabilité est principalement due à plusieurs molécules provenant de la dégradation du bois pendant le traitement thermique, comme le furfural, qui réagit avec la lignine. Par conséquence, le système enzymatique des champignons n'est pas capable de retrouver le substrat, il ne dégrade pas le bois. De plus, l'estérification de la cellulose due à l'acide acétique libéré après dégradation des hémicelluloses modifie les constituants du bois et améliore sa résistance.
- La forte dégradation thermique des hémicelluloses provoque une disparation de la source de nourriture des champignons (de pourriture blanche) et empêche son développement. La résistance du bois traité augmente quand les hémicelluloses sont dégradées et la composition chimique du bois est changée (Hakkou et al. 2006). De plus, l'amélioration de la durabilité du bois peut être due à la modification chimique des polysaccharides du bois traité. Donc, la dégradation des hémicelluloses ne serait pas la principale raison pour expliquer la durabilité du bois traité thermiquement. La lignine restante est considérée comme un autre important nutriment des champignons. Pour cela, cette hypothèse n'est pas la seule explication à la durabilité conférée par le traitement (Lekounougou et al. 2009).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

En ce qui concerne les insectes, Militz et al. (2002) ont constaté que la résistance du bois traité thermiquement contre *Hylotrupes bajulus*, *Annobium punctatum* et *Lyctus brunneus* est améliorée par rapport au bois natif. En revanche, la durabilité du bois traité contre les térébrants marins n'a montré aucune amélioration. D'ailleurs, Doi et al. (2005) ont trouvé que le bois traité thermiquement n'était ni toxique ni répulsif vis-à-vis des termites.

2.4 LES TERMITES ET LA RÉSISTANCE DU BOIS TRAITE THERMIQUEMENT

La résistance du bois aux attaques de termites dépend à la fois de l'essence de bois et des espèces de termites. La résistance naturelle aux termites peut être le résultat du bois ou de la présence de substances chimiques naturelles qui sont toxiques et répulsives pour les termites. Si l'espèce du bois est considérée comme étant insuffisamment résistante pour un type spécifique d'utilisation, des mesures préventives, telle que l'imprégnation du bois par des produits chimique par exemples doivent être prises. La méthode d'imprégnation est la plus populaire et efficace contre les termites, mais son effet délétère sur notre environnement ne peut être ignoré. La disponibilité des bois tropicaux résistant aux termites devient de plus en plus limitée. D'autre part, les biocides employés se caractérisent par une forte toxicité. Il est alors nécessaire de développer des alternatives non chimiques écologiquement sûres, comme par exemple la modification thermique et chimique du bois (Hill, 2006; Gascón-Garrido et al., 2013).

Le traitement thermique est souvent appliqué pour le séchage, l'amélioration de la pénétrabilité et l'amélioration de la couleur du matériau bois. Ce traitement dégrade les composants du bois par oxydation et/ou hydrolyse. En conséquence, le bois peut changer de composition et être facilement attaqué par des insectes (Doi et al., 2005). En général, l'effet du traitement thermique sur la résistance du bois aux termites est faible; c'est pour cette raison que très peu d'études sont réalisées sur ce sujet aujourd'hui.

Oliver-Villanueva et al. (2013) ont constaté qu'il existe des différences de résistance aux termites *Reticulitermes banyulensis* selon les essences de bois traités thermiquement dans la région méditerranéenne. Après 8 semaines d'exposition aux termites, les résultats ont montré que la durabilité du hêtre (*Fagus sylvatica*) traité thermiquement à 200°C pendant 24h a été légèrement améliorée, ce qui permet de le classer comme modérément durable, avec un niveau d'attaque de 1,8. En revanche, le frêne (*Fraxinus excelsior*) traité thermiquement a été fortement dégradé par les termites; il ne présente aucune amélioration de la durabilité, il est

non durable, avec un niveau moyen d'attaque de 3,5. En conséquence, le frêne n'est pas recommandé pour les applications en extérieur dans la région méditerranéenne. En effet, la modification thermique du bois crée des substances attractives pour les termites, ce qui peut expliquer ces résultats. La dégradation des polysaccharides produit un sucre de faible poids moléculaire qui est disponible et peut être ingéré facilement par les termites. En comparaison avec les résultats précédents, sept espèces différentes de bois traités thermiquement à la vapeur sont fortement attaquées par les termites *Coptotermes formosanus* et *Reticulitermes speratus* (Doi et al. 2005). Ces résultats sont également confirmés par (Surini et al., 2011) pour le pin maritime traité thermiquement sous un vide de 120 mbars dans un test non choix. Les éprouvettes traitées étaient rapidement dégradées par les termites *Reticulitermes santonensis*. Le grand taux de mortalité des termites peut s'expliquer par une toxicité des composants produits pendant le traitement thermique, puis consommés par les termites. Cette mortalité montre un effet positif du traitement sur la protection du bois. Lorsque les bois traité et non traité sont mis ensemble, les termites choisissent le bois non traité.

Nunes et al.(2004) ont montré que le pin sylvestre, L'épicéa et l'eucalyptus traités thermiquement ne présentent aucune différence significative dans le niveau d'attaque ou de perte de masse par rapport au bois non traité, après l'exposition à *Reticulitermes grassei*. Des résultats similaires ont également été signalés par Shi et al.(2007) avec *pinus sylvestris*, *Pinus banksiana* et *Liriodendron tulipifera* modifiés thermiquement puis exposés aux *Reticulitermes flavipes*. D'autre côté, Mburu et al.(2007) ont rapporté que la résistance aux termites du bois de Grevillea robusta modifié thermiquement peut varier en raison de plusieurs facteurs tels que la température, le temps de traitement, les espèces de termites auxquels le bois est exposé, les essences de bois et les conditions de test. Ils ont montré également que le bois tropical présente une résistance aux termites en raison des extractibles contenus dans le duramen étudié. Dans tous les cas, le traitement thermique n'empêche pas l'attaque par les termites car les extractibles qui jouent un rôle dans la durabilité naturelle sont dégradés par la chaleur.

La Figure 13 est un graphique montrant plusieurs espèces de bois traités dans différentes conditions de traitement thermique; ces espèces présentent différentes pertes de masse après exposition aux termites *Coptotermes formosanus*. Le duramen des espèces non traitées n'est pas considéré comme une source attractive de l'alimentation des termites, sauf dans le cas du hêtre japonais. Après le traitement à la vapeur dans un autoclave (0,49MPa) à 150°C pendant 60 à 240 minutes, toutes les essences étudiées ont été attaquées plus sévèrement que les

témoins, tandis que dans le cas du traitement thermique à sec, à une température de 150°C pendant 24 à 96 heures, peu d'effet sur l'attraction des termites ont été observés. Ils ont aussi trouvé que le duramen de mélèze japonais (*Larix leptolepis*) non traité, riche en taxifolin, a subi une attaque modérée par les termites; en revanche, après le traitement à la vapeur, les attaques étaient sévères. Ces résultats pourraient être causés par la production de molécules attractives pour les termites, et l'extraction de certaines substances répulsives (taxifolin) pendant le traitement.

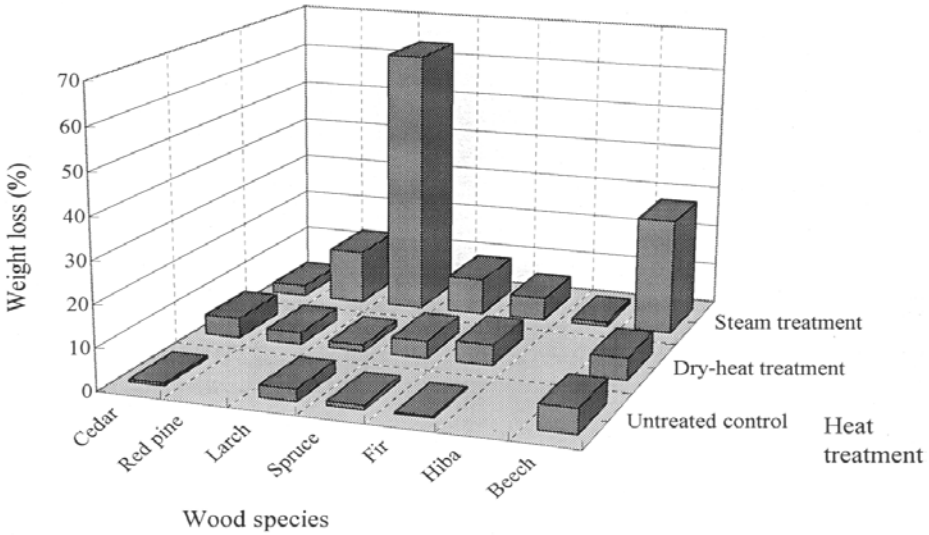


Figure 13 Valeurs moyennes des pertes de masse des bois traités thermiquement soumis à *Coptotermes formosanus* (Doi et al.2005).

L'application d'un traitement thermique additionnel à 180 ou à 220°C pendant 2 à 4 heures consécutif à un traitement du bois par de l'acide borique ou du DOT n'a procuré aucune amélioration de rétention du bore. Une synergie des effets du bore et du traitement à la chaleur à 180°C pendant 4 h ou à 220°C pendant 2h, a en revanche été observée sur la résistance du bois aux termites *Coptotermes fonnosanus* (Kartal, 2006).

Le but principal de mon travail est d'élargir les applications du bois traité thermiquement et rendre possible son emploi pour des classes d'emplois 4 ou dans les zones d'occurrence des termites. Pour cette raison, nous avons envisagé dans cette étude de formuler un produit de préservation du bois à base de sels de bore. La combinaison des deux types de traitement peut être conférer une meilleure résistance aux termites tout en augmentant la durabilité du bois face aux champignons lignivor

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'objectif affiché lors du démarrage de ces travaux de thèse était de développer des méthodes permettant d'améliorer la durabilité du bois traité thermiquement vis à vis des termites pour étendre ses champs d'utilisation dans des zones où le risque termite est potentiellement présent. En effet, on assiste depuis un peu plus d'une dizaines d'année maintenant à un développement de plus en plus important de méthodes de protection du bois plus respectueuses de l'environnement basées soit sur la modification chimique, soit sur la modification thermique du matériau. Alors que les méthodes de modification chimique développées au niveau industriel à ce jour, telles que l'acétylation ou la furfurylation, permettent d'améliorer la durabilité des bois traités aussi bien vis-à-vis des champignons que des insectes, dont les termites; les méthodes de modification thermique ne permettent pas d'améliorer suffisamment le durabilité du bois pour permettre d'utiliser ce dernier dans des zones infestées de termites. Toutefois, même si les bois modifiés chimiquement se comportent plutôt bien en présence de termites, leurs coûts restent souvent considérables rendant leur utilisation difficile. Par ailleurs, l'utilisation de substances biocides telles que les formulations multisels à base de Cuivre de Chrome et d'Arsenic, largement utilisées par le passé dans des zones où le risque termite était important, est maintenant interdite dans de nombreux pays rendant le problème de plus en plus complexe à résoudre. Contrairement au bois modifiés chimiquement, les bois traités thermiquement on connu un essor beaucoup plus rapide du fait la plus grande facilité à transférer le procédé à l'échelle industrielle et de leurs coûts de production moins élevés. Cependant, malgré un développement plus important, les bois modifiés thermiquement restent limités à des applications en classe d'imploi 3 dans les zones non termitées et où les propriétés mécaniques du matériau ne sont pas un pré requis pour son utilisation. De nombreux procédés de traitement thermique existent sur le marché à l'heure actuelle permettant d'améliorer la durabilité d'essences naturellement peu durables aux attaques fongiques dues principalement aux champignons de pourriture brune et de pourriture blanche. L'amélioration de la durabilité du matériau vis-à-vis des termites constitue un challenge important permettant d'utiliser ces matériaux dans des zones géographiques inenvisagées jusqu'alors.

Rapport-Gratuit.com

Dans ce cadre, nous avons envisagé le développement de doubles traitements associant une première étape d'imprégnation d'un biocide présentant des propriétés termiticides, suivis d'une seconde étape de traitement thermique. Pour des raisons de coûts et de stabilité du principe actif lors du traitement thermique, notre choix s'est orienté vers l'utilisation du bore présentant des propriétés termiticides, insecticides et fongicides permettant d'envisager non seulement l'amélioration de la durabilité du bois face aux insectes et aux termites, mais aussi sa résistances aux agents de dégradation fongiques telles que les pourritures molles en plus des propriétés déjà conférées par le traitement thermique vis-à-vis des champignons basidiomycètes. Bien que réglementé en France et en Europe, le bore est un biocide très largement utilisé dans le domaine de la préservation du bois, dont l'utilisation est principalement limitée par la solubilité de ce dernier dans l'eau entraînant un lessivage rapide du produit lorsque ce dernier est utilisé dans des conditions extérieures limitant ainsi ses applications aux classes d'emploi 1 et 2. Pour limiter cet inconvénient, de nombreuses études ont été menées pour développer des méthodes permettant de limiter le lessivage du bore et améliorer sa fixation dans le bois. Ces études impliquent l'utilisation d'agents hydrofuge ou de monomères polymérisables, la formation de complexes insolubles dans l'eau, la formation de borates de protéine, la formation de borates avec différents polyols comme le glycol, le glycérol, des monoglycérides ou l'alcool polyvinylique alcohol ou encore l'utilisation d'hydrogels (Obanda et al, 2008).

A la vue des méthodes proposées dans la littérature pour améliorer la fixation et la rétention du bore, il nous a semblé judicieux de mettre à profit l'étape de traitement thermique pour fixer le produit dans le bois. Nos travaux se sont donc orientés vers l'utilisation d'un monomère ou pré-polymère vinylique hydrosoluble capable d'interagir avec le bore et de polymériser lors du chauffage permettant du même coup la fixation du biocide. A ces fins, nous avons choisi d'utiliser différents dérivés du glycérol déjà étudiés par le passé au laboratoire en tant qu'agent de modification chimique: le méthacrylate de polyglycérol et l'adduit résultant de la condensation du polyglycérol sur l'anhydride maléique (Figure 14).

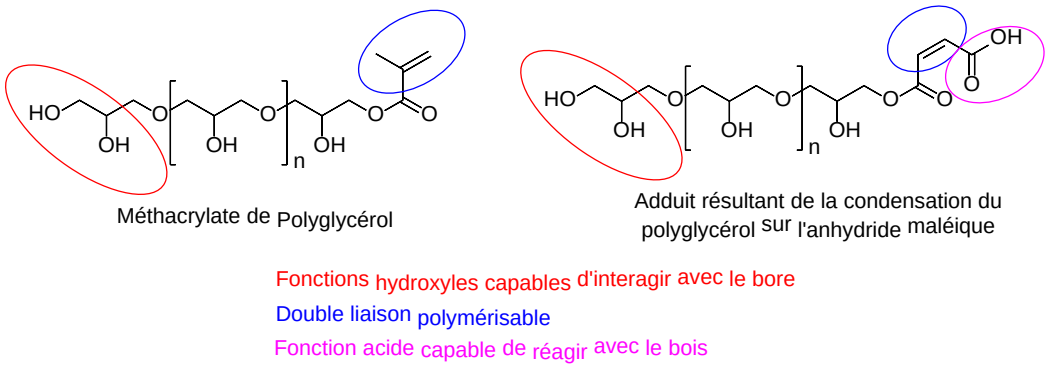


Figure 14 Dérivés envisagés comme additifs pour fixer le bore

Ces deux produits présentent une double liaison réactive susceptible de polymériser lors du chauffage permettant ainsi la fixation du polymère dans le bois et une partie polyglycérol présentant de nombreux hydroxyles libres susceptibles d'interagir avec le bore et de limiter son lessivage. L'adduit résultant de la condensation du polyglycérol sur l'anhydride maléique présente également une fonction acide carboxylique capable de réagir avec les fonctions hydroxyles du bois.

Nos travaux ont consisté dans un premier temps à étudier l'effet de ces différents additifs utilisés à différentes concentrations sur la rétention du bore en faisant varier différents paramètres opératoire tels que la concentration, la durée et la température de traitement, la quantité de borax et la nature de l'essence. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à caractériser la durabilité des bois ainsi modifiés vis-à-vis de différents agents de dégradation fongiques et des termites, ainsi que leur résistance mécanique. Enfin, dans une dernière partie, nous avons choisi d'utiliser une résine phénolique comme agent de fixation en utilisant une approche par plans d'expériences.

Les différents résultats sont présentés sous formes de plusieurs articles d'ores et déjà acceptés pour publications ou en cours d'évaluation ou de soumission.

La première partie concernant l'étude de l'effet des différents additifs et des conditions opératoires sur la fixation du bore est rapportée dans un article publié dans European Journal of Wood and Wood Products.

- Solafa Salman, Anélie Pétrissans, Marie France Thévenon, Stéphane Dumarçay, Dominique Perrin, Benoit Pollier et Philippe Gérardin. Development of new wood treatments combining

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leachability. Eur. J. Wood Prod. 2014, 72: 355-365

La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés des bois modifiés à l'aide des traitements précédents impliquant l'association d'un traitement thermique et d'un traitement chimique impliquant les dérivés du glycérol en présence de borax ou non. Les résultats sont présentés dans trois articles:

- Solafa Salman, Anélie Pétrissans, Marie France Thévenon, Stéphane Dumarçay, et Philippe Gérardin. Decay and termites resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment Eur. J. Wood Prod. 2016, 74:37-42

- Solafa Salman, Marie France Thévenon, Anélie Pétrissans, Stéphane Dumarçay, Marc Oudjene et Philippe Gérardin. Evaluation of mechanical properties, decay and termites resistance of Scots pine treated by a dual treatment associating chemical and thermal modifications prête à être soumise dans un journal à comité de lecture

- Solafa Salman, Anélie Pétrissans, Marie France Thévenon, Stéphane Dumarçay, Kévin Candelier et Philippe Gérardin. Improvement of durability of heat treated wood against termites acceptée après corrections mineures en cours de révision à MADERAS: Ciencia y Tecnología

Enfin, la dernière partie de ce travail est consacrée à une étude impliquant l'utilisation d'une résine de fixation basée sur l'utilisation de produits déjà utilisés dans l'industrie de manière à faciliter le transfert de tels traitements vers l'industrie. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une résine thermo durcisable de type phénol formaldéhyde très largement utilisée dans l'industrie des panneaux. Les résultats sont présentés sous forme d'un article prête à être soumise dans un journal à comité de lecture.

- Solafa Salman, Marie France Thévenon, Anélie Pétrissans, Stéphane Dumarçay et philippe Gérardin Dual treatments involving borax/phenol-formaldehyde impregnation followed by thermal modification: Optimization of the treatment by Surface Response Methodology and effect on decay and termite resistance

3.1 EFFETS DE DIFFÉRENTS ADDITIFS SUR LA FIXATION DU BORE

Cette première partie décrit la mise au point des conditions opératoires permettant d'optimiser la résistance du bore au lessivage pour permettre le développement de tels traitements dans des conditions extérieures en présence ou non de termites. Les principaux paramètres étudiés sont la quantité de borax utilisée (0, 2 et 4% BAE), la nature et la concentration de l'additif utilisé (0, 5, 10 et 20%) et la température de traitement (150, 180, 200 et 220°C).

Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leachability

Solafa Salman, Anélie Pétrissans, Marie France Thévenon, Stéphane Dumarçay, Dominique Perrin, Benoît Pollier & Philippe Gérardin

European Journal of Wood and Wood Products
Holz als Roh- und Werkstoff

ISSN 0018-3768

Eur. J. Wood Prod.
DOI 10.1007/s00107-014-0787-7

Springer

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

Springer

Author's personal copy

Eur. J. Wood Prod.
DOI 10.1007/s00107-014-0787-7

ORIGINAL

Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leachability

Solafa Salman · Anélie Pétrissans · Marie France Thévenon · Stéphane Dumarçay · Dominique Perrin · Benoît Pollier · Philippe Gérardin

Received: 3 February 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Environmental pressures in France and in most European countries during the last decade have led to the development of more environmentally acceptable preservation methods. In this context, wood heat treatment is one of the most investigated alternative methods. Important chemical modifications resulting from thermo-degradation reactions confer new properties to wood, like increased decay resistance or higher dimensional stability, while mechanical properties like tensile strength decrease after treatment. However, the improved durability of heat treated wood is not sufficient to allow its utilization in ground contact, where it is subjected to insect and fungi attacks. Impregnation with borax before thermal treatment could be an interesting method to improve the properties of thermally modified wood. Boron is a relatively harmless biocide that improves resistance to fungi and insects like termites. Additionally, borax can also improve wood fire resistance due to its fire retardant effect. To reduce boron leachability, two additives previously developed in the laboratory corresponding to water soluble polymerizable polyglycerol derivatives were added to the borax solution, taking advantage of thermal treatment to fix the latter through polymerization within the wood structure limiting boron leachability.

S. Salman · A. Pétrissans · S. Dumarçay · D. Perrin · P. Gérardin (✉)
Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, EA 4370-USC INRA, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France
e-mail: philippe.gerardin@univ-lorraine.fr

M. F. Thévenon
Laboratoire de préservation des bois, CIRAD PERSYST, UPR 40, TA B 40/16, 73 rue Jean François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France

B. Pollier
INRA, Centre de Nancy Lorraine, UR 1138, Biogéochimie des Écosystèmes Forestiers, Route d'Amance, 54280 Champenoux, France

1 Introduction

Heat treatment of wood is an attractive alternative to improve the decay resistance and dimensional stability of low natural durability wood species (Militz 2002; Vernois 2001; Patzelt et al. 2002; Esteves and Pereira 2009). These new properties are the result of chemical modifications in the wood cell wall polymers. However, thermo-modified woods are still not suitable for use in hazard classes where they are subjected to insect attack, especially in termite-infested areas (Mburu et al. 2007; Surini et al. 2012) or in ground contact, where they are subjected to soft rot (Raberg et al. 2012). Moreover, the degradation of wood components and particularly of hemicelluloses, which connect cellulose and lignin in the cell wall, weakens the wood (Yildiz et al. 2006; Korkut et al. 2008; Mburu et al. 2008; Candelier et al. 2013a). Future progress of thermo-modified materials will depend on developments that permit their utilization in use Classes 3 and 4 (EN 335-2 2007). One way to overcome these drawbacks is to combine boron impregnation and thermo-modification. Indeed, boron compounds, such as boric acid, disodium tetraborate decahydrate (borax) or disodium octaborate tetrahydrate, are considered to be relatively safe biocides, which have proven efficacy for non-ground contact applications. These compounds have been shown to be highly effective against insects like termites and decay fungi. Borates are colorless, odorless, non-corrosive, non-flammable, inexpensive and

Published online: 27 February 2014

Author's personal copy

having low vapor pressure. However, one restriction of their use for timber preservation is their natural solubility in water, which leads to their depletion from treated wood under outdoor conditions, thus inducing a loss of biological resistance. Several alternatives have been described to limit boron depletion (Obanda et al. 2008). These alternatives involve the use of water repellents or polymerizable monomers (Baysal et al. 2004; Kartal et al. 2004; Mourant et al. 2009; Temiz et al. 2008), the formation of insoluble complexes (Kartal and Green 2003; Kartal and Imamura 2004), the formation of protein borates (Thévenon et al. 1997, 1998; Thévenon and Pizzi 2003), the formation of organic borates with different polyols like glycol, glycerol, mono glycerides or polyvinyl alcohol (Gezer et al. 1999; Toussaint-Dauvergne et al. 2000; Mohareb et al. 2010), or gel formation (Mohareb et al. 2011; Obounou Akong et al. 2013). Among these alternatives, several approaches involve impregnation with a boron solution with different additives, followed by heating to fix boron into the wood. In this context, boron and thermo-modification treatments were investigated in the presence of two different water soluble vinylic monomers obtained from polyglycerol, corresponding to polyglycerol/maleic anhydride adduct (Roussel et al. 2001) and polyglycerol methacrylate, respectively (Souloungangа et al. 2003, 2004). The choice of vinylic derivatives of polyglycerol was justified by their water solubility and their ability to complex boron due to the presence of numerous hydroxyl groups in their structure. The aim of this first paper is to report preliminary results concerning the effects of such treatments on boron fixation in wood; results concerning durability improvement of treated wood towards fungi and termites will be described in a second paper.

2 Experimental

2.1 Materials

Mini-blocks (15 by 5 mm in cross section by 50 mm along the grain) of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) and beech heartwood (*Fagus sylvatica*) were used throughout this study. Forty replicates were used for each treatment solution. Ten samples of these forty replicates were used for each treatment temperature (150, 180, 200 and 220 °C) and half of these samples were subjected to leaching to determinate boron fixation.

All chemicals were purchased from Fluka Sigma-Aldrich Chimie SARL (St Quentin Fallavier, France). Polyglycerol was obtained from Novance (Compiègne, France) as a mixture of compounds with an average molecular weight of 242 ($n \sim 3$).

2.2 Synthesis of additives

2.2.1 Polyglycerol/maleic anhydride adducts

Polyglycerol was mixed with two equivalents of finely powdered maleic anhydride and heated at 80 °C for 3 h. The reaction was cooled to room temperature after the disappearance of the IR absorption band of anhydride and the appearance of a characteristic band corresponding to ester formed and the product used without further purification.

2.2.2 Polyglycerol methacrylate

Polyglycerol (30 g) was mixed with a mechanical stirrer in a 100 mL flask with 4-dimethylamino pyridine (300 mg). The mixture was then heated at 70 °C to decrease its viscosity, and glycidyl methacrylate (35.2 g) was added drop wise over 2 min. The reaction was kept at the same temperature for 15 min, cooled to room temperature and the product was used without further purification.

2.3 Blocks impregnation

Sodium tetraborate decahydrate (borax) was prepared at two Boric Acid Equivalent (BAE) concentrations (2 and 4 %) and three additive concentrations (5, 10 and 20 %) were tested.

Mini-blocks were oven dried at 103 °C for 48 h and weighed (m_0). Wood samples were vacuum treated at 5 mbar for 15 min with each of the different treatment solutions (see Tables) and kept immersed for 30 min at atmospheric pressure. Wood samples were kept for 16 h at ambient temperature, dried at 103 °C for 48 h and weighed (m_1). Weight percent gain (WPG) was calculated as follows:

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

where m_0 is the initial dry mass of wood samples without treatment and m_1 is the dry mass of treated wood samples.

2.4 Heat treatment

Heat treatment was performed under nitrogen in a 500 mL reactor on the different wood samples that had previously been impregnated with boron solution with or without additives at four different temperatures (150, 180, 200 and 220 °C), using ten replicates for each temperature, for 20 h in a Carlo Erba GC oven. The oven temperature was increased by 20 °C min^{-1} from ambient to final temperature. Temperature accuracy was estimated to ±1 °C of the set temperature (absolute temperature). Samples were

Author's personal copy

weighed after treatment and mass loss due to chemical degradation during heat treatment (ML_{TT}) was calculated according to the formula:

$$ML_{TT}(\%) = 100 \times (m_0 - m_2)/m_0$$

where m_0 is the initial oven dried mass of the sample before heat treatment and m_2 the oven dried mass of the same sample after heat treatment.

2.5 Boron leaching procedure

Leaching was performed according to a procedure adapted from the European standard ENV 1250-2 (1994). Samples (five replicates) were immersed in 180 mL distilled water and subjected to six leaching periods of increasing duration under continuous shaking at 20 °C. Water was replaced for each leaching period after 1, 2 and 4 h. Samples were then removed and kept air drying for 16 h. Other leaching periods were conducted for 8, 16 and 48 h with water change between each. After leaching, the blocks were dried at 103 °C for 48 h and weighed (m_3). Mass loss after leaching (ML_L) was calculated as follows:

$$ML_L(\%) = 100 \times (m_0 - m_3)/m_0$$

where m_0 is the initial dry mass of wood samples without treatment and m_3 is the dry mass of the treated wood samples after leaching.

2.6 Boron analysis

Boron content was analyzed after peroxide-nitric acid digestion (AWPA standard A7-93, 1993) of treated or non-treated wood blocks with or without leaching. For this purpose, blocks were ground to fine sawdust and dried at 103 °C until a constant mass was reached. One gram of sawdust was placed in a 100 mL Erlenmeyer flask and 15 mL of concentrated nitric acid added. The flask was heated at 80 °C until reddish-brown fumes were no longer produced. Hydrogen peroxide (5 mL) was added drop-wise, and the flask was heated at 80 °C until total dissolution of organic material. After cooling, the solution was transferred to a 100 mL volumetric flask, rinsed with distilled water and the volume was increased to 100 mL. Boron content was determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) using an ICP-AES Agilent 720 apparatus equipped with a Teflon nebulizer and spray chamber. Eight boron standard solutions ranging from 1 to 150 mg L^{-1} (1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 mg L^{-1}), prepared by the dilution of a commercial boron standard (1,000 mg L^{-1}), were used for calibration. Boron concentration was determined by the average of simultaneous measures of five wavelengths (182.577, 208.889, 208.956, 249.678, 249.772 nm). Sample uptake was realized at a rate of 0.32 mL min^{-1} and each measurement performed in triplicate. Analytical parameters were as follows: RF power: 1.20 kW, plasma gas flow: 15.0 L min^{-1}, auxiliary gas flow: 1.50 L min^{-1} and nebulizer gas flow: 0.75 L min^{-1}.

2.7 Statistical analysis

Statistical analysis of data based on the single-step multiple comparison Tukey–Kramer's method was performed using the JMP program (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

3 Results and discussion

Mass changes of pine and beech samples subjected to the various treatments are presented in Tables 1, 2. Mass change after impregnation corresponded to classical weight percent gain. Impregnation with boron alone leads to relatively low WPG, while in the presence of additives, WPG may reach 20–30 % according to the concentrations and to the nature of the wood species. After thermo-modification, the situation is more complex. Indeed, thermal treatment should result in a mass loss as generally described in literature. This mass loss depends on treatment intensity (Chaouch et al. 2010), meaning that treatments performed at 220 °C should result in higher wood degradation and consequently in higher mass losses. Independently of the additive used, mass change remains quite similar after thermal treatment at 150 °C compared to values obtained after impregnation. This variation is, however, more important for samples treated with the different additives, indicating that the thermodegradation of wood remains weak at this temperature and that mass change is principally due to curing and polymerization of the additives. Evolution of mass change between impregnated and impregnated heat-treated samples becomes more important as the heat treatment temperature increases. After these first observations, a statistical analysis was performed. The evolution of mass change between impregnated samples and impregnated samples cured at 150 °C revealed that means are not significantly different. The Tukey–Kramer's method allowed the classification of the results in a unique category. Statistical analysis of mass change between impregnated samples before and after heat treatment at 220 °C allowed classifying results in categories from A to C (Fig. 1). Systems not connected by the same letter are largely different at the 5 % level. It can be observed that without boron, samples are more degraded. In the presence of boron, samples without or with small quantities of additives undergo smaller thermo degradation as indicated by the smaller difference between mass change before and after curing. Overall, mass change remains positive for

Author's personal copy

Table 1 Mass change of pine sapwood samples subjected to treatments with different borax concentrations in the presence of additives at different concentrations and then cured under varying conditions before and after water leaching

Mass change (%)										
Treatment		After impregnation[a]	Before leaching [b]				After leaching[c]			
BAE %	Stabilize		150 °C	180 °C	200 °C	220 °C	150 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	None	–	−0.1 ± 0.4	−1.2 ± 0.5	−4.9 ± 1.6	−9.8 ± 1.5	–	–	–	–
	PG/AM 5 %	6.6 ± 0.8	5.0 ± 0.4	2.3 ± 1.1	0.2 ± 1.1	−6.7 ± 1.5	2.3 ± 0.6	1.4 ± 0.4	−0.2 ± 1.2	−6.8 ± 1.7
	PG/AM 10 %	13.6 ± 1.3	11.9 ± 1.3	8.8 ± 1.1	4.1 ± 0.9	−3.6 ± 1.6	10.8 ± 2.1	7.5 ± 1.1	3.2 ± 0.6	−3.7 ± 1.1
	PG/AM 20 %	28.9 ± 3	24.7 ± 3.3	22.0 ± 2.8	17.9 ± 2	9.0 ± 2.1	22.0 ± 2.6	19.6 ± 1.2	16.7 ± 1.6	8.6 ± 1.1
	PGMA 5 %	7.2 ± 0.9	5.0 ± 0.6	3.1 ± 0.6	−1.1 ± 1.1	−6.7 ± 1.5	2.7 ± 0.9	1.6 ± 1.2	−2.8 ± 0.6	−7.0 ± 0.5
	PGMA 10 %	11.8 ± 1.6	9.5 ± 1.3	4.1 ± 1.1	0.4 ± 0.9	−6.7 ± 1.6	5.4 ± 1.5	2.9 ± 1.1	−1.0 ± 0.9	−6.9 ± 1.1
	PGMA 20 %	26.1 ± 2.1	20.5 ± 1.2	15.1 ± 1	9.2 ± 0.7	4.6 ± 2.3	14.4 ± 1.7	12.8 ± 2	7.5 ± 1.3	3.6 ± 0.9
2	None	1.7 ± 0.5	0.4 ± 0.2	−1.0 ± 0.9	−3.5 ± 0.7	−8.7 ± 1.7	−3.7 ± 0.8	−5.3 ± 0.9	−9.1 ± 1.3	−14.0 ± 1.5
	PG/AM 5 %	8.8 ± 1.1	7.7 ± 0.5	5.2 ± 1.2	3.5 ± 0.6	−2.6 ± 0.9	2.1 ± 0.6	1.9 ± 0.9	1.7 ± 0.4	−3.2 ± 0.8
	PG/AM 10 %	14.0 ± 2	11.8 ± 1.8	10.8 ± 1.8	7.7 ± 1.7	−1.9 ± 2.5	7.8 ± 1.4	7.1 ± 1.1	6.2 ± 1.5	−3.0 ± 1.1
	PG/AM 20 %	29.1 ± 2.9	24.7 ± 1.8	23.6 ± 0.9	18.9 ± 2.1	10.7 ± 1.9	19.1 ± 1.3	18.1 ± 2.1	15.4 ± 1.7	9.1 ± 1
	PGMA 5 %	8.8 ± 1.2	6.9 ± 0.8	4.6 ± 0.7	1.5 ± 0.7	−1.4 ± 1.1	3.7 ± 1.3	2.9 ± 1.1	0.7 ± 0.4	−2.0 ± 0.7
	PGMA 10 %	14.0 ± 1.2	12.1 ± 1.1	10.2 ± 0.6	5.1 ± 0.9	1.4 ± 2.1	7.2 ± 1.5	6.1 ± 1.6	3.9 ± 0.8	−0.5 ± 0.7
	PGMA 20 %	26.2 ± 3	24.3 ± 2.5	19.3 ± 1.8	17.2 ± 1.3	10.5 ± 1.8	13.8 ± 1.2	13.2 ± 1.9	12.0 ± 0.9	7.5 ± 0.7
4	None	4.6 ± 0.6	3.3 ± 0.6	2.2 ± 1.1	0.1 ± 0.3	−3.9 ± 0.8	−4.5 ± 0.6	−6.0 ± 0.2	−9.3 ± 0.9	−15.0 ± 1.6
	PG/AM 5 %	10.9 ± 1.2	10.5 ± 1.5	7.2 ± 1.1	6.6 ± 0.9	−0.4 ± 1.3	4.6 ± 0.7	4.3 ± 0.8	4.1 ± 0.2	−1.1 ± 0.9
	PG/AM 10 %	18.5 ± 2.2	16.6 ± 1.5	15.6 ± 1.9	11.5 ± 2.1	5.4 ± 2.7	7.0 ± 1.5	6.9 ± 1.3	6.7 ± 1.7	3.3 ± 2.1
	PG/AM 20 %	30.0 ± 4.1	26.2 ± 2.1	26.0 ± 1.7	20.1 ± 1	16.4 ± 3	16.8 ± 1.5	16.0 ± 1.9	15.4 ± 2.1	14.5 ± 1.2
	PGMA 5 %	11.4 ± 1.2	10.1 ± 0.8	7.8 ± 0.9	4.6 ± 0.7	−0.4 ± 0.9	5.1 ± 1.1	3.9 ± 0.7	2.9 ± 0.7	−1.3 ± 0.9
	PGMA 10 %	16.3 ± 2.1	14.2 ± 1.2	13.3 ± 1.5	3.6 ± 1.1	6.7 ± 2.1	8.2 ± 1.3	7.4 ± 1	2.9 ± 0.9	4.9 ± 1.7
	PGMA 20 %	28.5 ± 3.1	27.3 ± 2.1	21.1 ± 1.5	18.9 ± 2.4	12.9 ± 1.7	13.0 ± 1.5	12.9 ± 1.2	12.5 ± 1.1	10.1 ± 0.7

[a] Average 40 replicates

[b] Average 10 replicates

[c] Average 5 replicates

Author's personal copy

Table 2 Mass change of beech samples subjected to treatments with different borax concentrations in the presence of additives at different concentrations and then cured under varying conditions before and after water leaching

Mass change (%)										
Treatment		After impregnation[a]	Before leaching[b]				After leaching[c]			
BAE %	Stabilize		150 °C	180 °C	200 °C	220 °C	150 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	None	–	−0.2 ± 0.2	−1.3 ± 0.2	−5.2 ± 1.3	−12.9 ± 1.3	–	–	–	–
	PG/AM 5 %	4.3 ± 0.5	3.3 ± 0.6	0.6 ± 1.1	−3.2 ± 1.5	−11.2 ± 1.7	1.3 ± 0.6	−0.5 ± 0.4	−3.7 ± 1.1	−11.4 ± 1.2
	PG/AM 10 %	7.9 ± 0.7	6.6 ± 0.6	4.2 ± 1	−1.2 ± 0.8	−11.9 ± 2	4.8 ± 0.9	3.3 ± 1.1	−1.9 ± 0.5	−12.3 ± 1.8
	PG/AM 20 %	19.8 ± 1.4	16.8 ± 1	13.1 ± 2.1	7.6 ± 1.8	−1.0 ± 0.6	15.3 ± 1.8	12.6 ± 1.3	6.5 ± 0.9	−1.8 ± 1.1
	PGMA 5 %	4.4 ± 0.3	3.2 ± 0.1	0.8 ± 0.3	−4.3 ± 1.5	−11.3 ± 2.4	1.2 ± 0.4	0.2 ± 0.6	−5.4 ± 1.1	−11.6 ± 3.7
	PGMA 10 %	9.6 ± 0.5	7.1 ± 0.3	3.1 ± 1	30.3 ± 1.2	39.4 ± 2.1	3.2 ± 1,1	1.5 ± 0.8	−1.3 ± 0.7	−9.8 ± 2.9
	PGMA 20 %	18.6 ± 2.5	13.4 ± 0.6	12.0 ± 1.4	2.9 ± 1.7	−4.9 ± 2.1	7.3 ± 1.3	7.2 ± 1.1	1.3 ± 0.6	−5.3 ± 1.8
2	None	1.4 ± 0.04	0.1 ± 0.3	−1.0 ± 0.7	−3.1 ± 0.9	−11.2 ± 1.7	−2.9 ± 0.9	−3.6 ± 0.7	−6.9 ± 0.5	−14.4 ± 1.5
	PG/AM 5 %	6.1 ± 0.5	4.9 ± 0.6	3.6 ± 1	0.0 ± 0.7	−7.9 ± 2.1	2.1 ± 0.8	1.9 ± 0.6	−1.1 ± 0.6	−8.9 ± 0.9
	PG/AM 10 %	10.0 ± 0.9	8.5 ± 0.7	6.6 ± 0.8	3.1 ± 0.4	−8.1 ± 1.7	3.9 ± 1.2	3.6 ± 0.7	1.1 ± 0.9	−9.2 ± 1.9
	PG/AM 20 %	21.4 ± 1.3	19.3 ± 1	16.5 ± 1.4	10.5 ± 2.2	5.6 ± 2.4	14.2 ± 1.7	12.2 ± 2.6	7.6 ± 1.9	2.9 ± 0.9
	PGMA 5 %	5.6 ± 0.4	4.3 ± 0.4	2.6 ± 0.9	0.3 ± 1	−8.1 ± 2.1	1.7 ± 0.6	0.0 ± 0.9	−2.0 ± 0.8	−9.1 ± 2.2
	PGMA 10 %	10.4 ± 0.5	8.0 ± 0.5	5.3 ± 0.5	2.3 ± 1	−2.4 ± 2.1	2.2 ± 0.7	1.9 ± 0.9	1.8 ± 0.9	−3.5 ± 1.2
	PGMA 20 %	19.7 ± 1	17.4 ± 0.9	13.4 ± 1.2	8.4 ± 1.1	1.8 ± 1.5	7.7 ± 2.1	7.0 ± 1.4	5.3 ± 0.7	1.1 ± 1.3
4	None	2.1 ± 0.6	1.0 ± 0.1	−0.8 ± 0.9	−3.3 ± 1.1	−11.4 ± 3	−3.5 ± 0.3	−4.8 ± 0.7	−9.3 ± 0.7	−17.2 ± 1.1
	PG/AM 5 %	8.8 ± 0.8	7.9 ± 0.8	6.9 ± 1.2	4.5 ± 1.3	−0.8 ± 1.8	2.7 ± 0.9	4.0 ± 1.1	2.9 ± 0.7	−1.3 ± 0.5
	PG/AM 10 %	13.1 ± 1.6	11.1 ± 0.4	11.0 ± 0.7	7.1 ± 2.1	−2.1 ± 1.6	5.2 ± 1.3	3.9 ± 0.9	3.8 ± 0.4	−3.4 ± 1.5
	PG/AM 20 %	22.7 ± 2.05	21.9 ± 1.4	18.9 ± 1.6	13.6 ± 2	8.4 ± 2.1	13.6 ± 1.5	12.1 ± 1.3	10.7 ± 2.1	6.9 ± 0.7
	PGMA 5 %	8.3 ± 0.5	6.7 ± 0.6	5.4 ± 0.6	2.4 ± 1.1	−4.2 ± 1.9	1.2 ± 0.7	1.0 ± 0.5	−1.6 ± 0.9	−5.2 ± 1.3
	PGMA 10 %	11.7 ± 0.7	9.9 ± 0.3	7.7 ± 1	3.9 ± 1.1	−1.9 ± 2.1	3.2 ± 1.1	3.0 ± 0.6	2.0 ± 0.5	−2.0 ± 1.2
	PGMA 20 %	22.4 ± 1.4	21.3 ± 1.2	17.0 ± 1.2	13.5 ± 1.1	7.8 ± 2.1	8.4 ± 1.5	8.2 ± 0.6	8.2 ± 1.1	6.5 ± 0.7

[a] Average 40 replicates

[b] Average 10 replicates

[c] Average 5 replicates

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Author's personal copy

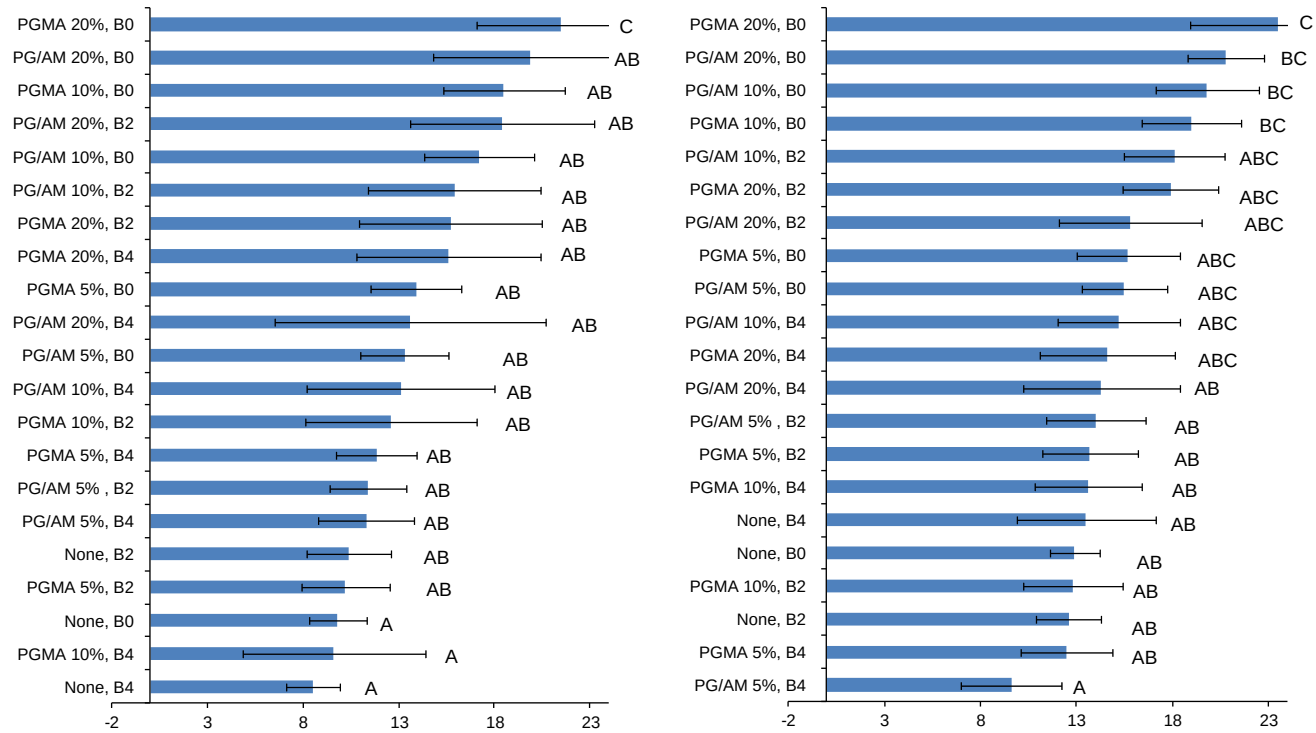


Fig. 1 Evolution of mass change between impregnated pine (*left*) and beech (*right*) samples before and after heat treatment at 220 °C

samples impregnated with 20 % of additive, while at lower additive concentration it becomes equal to zero or negative according to the temperature used. Even if it is difficult to precisely evaluate the behavior of the different wood components and of impregnated polymer samples during thermo-modification, it seems that the addition of boron reduces thermodegradation reactions occurring during heating. Indeed, pine samples treated with 4 % BAE and heat treated at 220 °C are less degraded than samples treated with 2 % BAE which are themselves less degraded than non-impregnated samples. This observation may be the result of the buffering effect of borax-limiting acid-catalyzed degradation of wood due to the liberation of low molecular weight carboxylic acid like acetic or formic acid during wood degradation. This effect is more pronounced in the case of polyglycerol methacrylate treatment than in the case of polyglycerol/maleic anhydride treatment due to the formation of carboxylic acid function, resulting from opening of maleic anhydride during the second treatment, which limits the effect of borax. Similarly, the effect is less pronounced in the case of beech compared to pine, due to the higher susceptibility of hardwood species to thermo-degradation compared to softwood species, which is associated with the higher acetyl groups contents present in hardwood's hemicelluloses, resulting in the formation of higher acetic acid quantities (Chaouch et al. 2010, 2013; Candelier et al. 2011, 2013b). These results are consistent with literature data indicating that the impregnation of boron compounds decreases wood degradation and the heat release of interior materials, limiting degradation reactions and the propagation and enlargement of room fires (Kikuchi and Maeda 2007; Kartal et al. 2008; Tomak et al. 2011).

To evaluate the effect of the different treatments on boron retention in wood, half of the wood samples were subjected to leaching using a procedure adapted from the European standard ENV 1250-2 (1994). Mass changes due to the leaching are given in Tables 1, 2. Statistical analysis of the evolution of mass change of heat treated samples before and after leaching showed that for a treatment at 150 °C, results are classified into categories from A to C (Fig. 2). Evolution of mass change due to leaching is more pronounced for samples impregnated with 4 % boron solution, while samples without boron presented weaker mass change's evolution. Moreover, additives show different behavior to leaching, polyglycerol/maleic anhydride additive being more stable to leaching than polyglycerol methacrylate. When heat treatment temperature increases, boron and additives present better fixation. All samples treated at 220 °C show similar behavior after leaching presenting a low evolution of mass change, and are classified into the same category (A). Boron content was then analyzed by ICP-AES after mineralization using a nitric acid/hydrogen peroxide mixture. The results are presented in Tables 3, 4. Without additives, boron impregnated in wood is almost completely leached out from wood

Author's personal copy

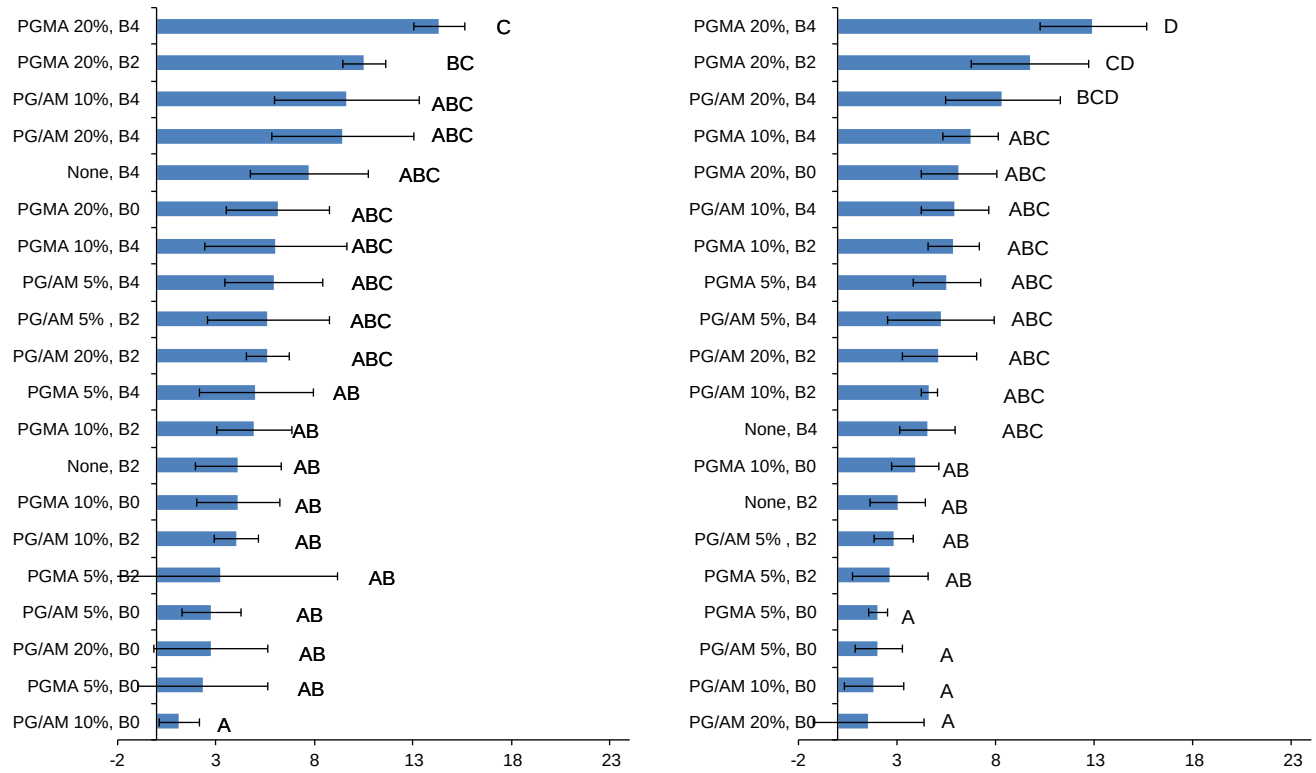


Fig. 2 Evolution of the mass change due to leaching of pine (*left*) and beech (*right*) samples treated at 150 °C

regardless of the treatment temperature and wood species used, corroborating results reported by Kartal (2006). Quantities of boron retained in wood are comprised of between 1 and maximum 5 % of the boron quantity that had initially been introduced in the wood. The addition of different additives considerably improves the boron retention in wood. Quantities comprised of between 10 and 30 % of the boron quantity that had initially been introduced in wood are obtained in all cases. The retention of boron is directly proportional to the quantity of additive used, with 20 % leading to the better boron retention observed. Heat treatment temperature also directly influences the boron fixation in wood, with better results being obtained for treatments performed at higher temperatures. Treatments performed with 4 % BAE result in a better retention of boron after leaching, even if the percentage of boron retained in wood is generally better for treatments performed with 2 % BAE. These results suggest that the different additives may improve boron fixation up to a given quantity that is directly connected to the quantity of additive used; the initial concentrations of 2 or 4 % BAE also are largely sufficient to reach this quantity. The effect of treatment temperature appears to be due to better polymerization and/or fixation of the additives in wood, allowing a better retention of the latter and consequently a better retention of boron. Final quantities of boron retained in wood vary according to the treatment between 50 and 120 mg of boron L^{-1} before leaching and 15–20 mg of boron L^{-1} after leaching. Taking into account the dilution factor, these values correspond to approximately 1.5–2.0 mg of boron g^{-1} of dry wood after leaching. Considering wood density of 500 kg per cubic meter for pine, these values correspond respectively to approximately 4.2 and 5.7 kg of boric acid per cubic meter of wood, which are largely above the toxic limit of 1 kg BAE m^{-3} set for wood protection under outdoor conditions (Drysdale 1994; Schoeman and Lloyd 1998; Kartal 2006). According to Freitag and Morell (2005), the thresholds of boric acid against different brown rot and white rot fungi may differ according to a possible leaching of boron during the testing procedure, but are in all cases comprised of between 0.2 and 4.7 kg BAE m^{-3}, suggesting that these treatments will be successful even in harsh conditions. Similarly, retentions obtained during this study are of the order of value of those reported in literature to achieve wood protection against termites (Preston et al. 1985; Barnes et al. 1989; Lloyd 1998). Similar trends were also observed for beech considering a density of 690 kg per cubic meter. However, these values in kg BAE m^{-3} should be considered with care due to the size of the samples used during this study, which leads to higher retention levels than in industrial samples used in classical vacuum pressure impregnation plant.

Author's personal copy

Table 3 Boron content in pine sapwood samples subjected to treatments with different borax concentrations in the presence of additives at different concentrations and different curing conditions before and after water leaching

Treatment		150 °C			180 °C			200 °C			220 °C		
		(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]			(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]			(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]			(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]		
BAE %	Stabilize	Unleached	Leached	Retained boron (%)	Unleached	Leached	Retained boron (%)	Unleached	Leached	Retained boron (%)	Unleached	Leached	Retained boron (%)
0	None	0	0 (0)	–	0	0 (0)	–	0	0 (0)	–	0	0 (0)	–
2	None	55.9	1.5 (0.8)	2.7	58.8	1.6 (0.8)	2.8	59.0	1.9 (1.0)	3.3	62.3	2.6 (1.3)	4.2
	PG/AM 5 %	50.9	1.4 (0.7)	2.8	51.5	2.2 (1.1)	4.3	60.4	3.2 (1.6)	5.3	62.9	8.3 (4.2)	13.2
	PG/AM 10 %	45.8	2.7 (1.4)	5.9	46.2	3.1 (1.6)	6.7	58.6	5.8 (2.9)	10.0	63.7	15.1 (7.6)	23.8
	PG/AM 20 %	52.8	5.1 (2.6)	9.7	47.4	4.1 (2.1)	8.6	58.1	7.9 (4.0)	13.5	71.5	17.2 (8.6)	24.0
	PGMA 5 %	55.5	1.7 (0.9)	3.1	54.3	1.9 (1.0)	3.6	57.6	2.9 (1.5)	5.1	60.4	7.6 (3.8)	12.6
	PGMA 10 %	56.1	2.0 (1.0)	3.6	51.8	3.1 (1.6)	6.1	54.5	6.0 (3.0)	11.0	53.3	11.3 (5.7)	21.3
	PGMA 20 %	49.4	3.2 (1.6)	6.5	42.6	4.1 (2.1)	9.6	43.9	8.6 (4.3)	19.5	54.2	16.5 (8.3)	30.5
4	None	110.0	2.4 (1.2)	2.2	110.0	2.8 (1.4)	2.5	125.4	2.8 (1.4)	2.2	109.8	3.6 (1.8)	3.3
	PG/AM 5 %	94.4	1.7 (0.9)	1.8	87.6	2.6 (1.3)	3.0	127.3	4.9 (2.5)	3.8	122.5	10.8 (5.4)	8.8
	PG/AM 10 %	105.2	3.6 (1.8)	3.4	93.5	4.6 (2.3)	4.9	114.7	7.4 (3.7)	6.4	126.6	16.3 (8.2)	12.9
	PG/AM 20 %	77.0	5.7 (2.9)	7.4	91.6	6.9 (3.5)	7.5	107.4	8.6 (4.3)	8.0	112.8	20.5 (10.3)	18.2
	PGMA 5 %	103.9	3.5 (1.8)	3.4	96.4	2.8 (1.4)	2.9	114.6	3.7 (1.9)	3.2	114.2	12.4 (6.2)	10.8
	PGMA 10 %	92.2	3.8 (1.9)	4.1	96.1	4.7 (2.4)	4.9	105.2	6.8 (3.4)	6.5	117.7	13.9 (7.0)	11.8
	PGMA 20 %	97.4	4.9 (2.5)	5.1	82.8	6.2 (3.1)	7.5	114.3	9.7 (4.9)	8.5	105.1	19.5 (9.8)	18.5

[a] Values represent a single analysis

[b] Calculation of retention in kg m^{-3} was realized on the basis of a mean density of 500 kg m^{-3} for pine

Author's personal copy

Table 4 Boron content in beech samples subjected to treatments with different borax concentrations in the presence of additives at different concentrations and different curing conditions before and after water leaching

Treatment		150 °C			180 °C			200 °C			220 °C		
		(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]			(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]			(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]			(B) mg/L[a] (kg BAE m^{-3})[b]		
BAE %	Stabilize	Unleached	Leached	Retained boron (%)	Unleached	Leached	Retained boron (%)	Unleached	Leached	Retained boron (%)	Unleached	Leached	Retained boron (%)
0	None	0	0 (0)	–	0	0 (0)	–	0	0 (0)	–	0	0 (0)	–
2	None	40.4	1.6 (1.1)	4.1	36.3	1.2 (0.8)	3.4	54.8	1.3 (0.9)	2.4	56.5	2.9 (2.0)	5.1
	PG/AM 5 %	41.7	1.9 (1.3)	4.7	38.8	1.3 (0.9)	3.5	45.3	1.8 (1.2)	4.0	58.8	6.7 (4.6)	11.4
	PG/AM 10 %	34.1	1.3 (0.9)	3.9	32.7	2.6 (1.8)	8.0	40.3	4.9 (3.4)	12.1	42.1	10.5 (7.2)	25.0
	PG/AM 20 %	40.6	3.3 (2.0)	8.1	37.8	4.3 (3.0)	11.4	40.7	5.0 (3.5)	12.3	49.5	13.9 (9.6)	28.2
	PGMA 5 %	37.7	1.6 (1.1)	4.2	32.7	1.2 (0.8)	3.5	38.9	1.6 (1.1)	4.1	58.3	5.7 (3.9)	9.7
	PGMA 10 %	33.0	1.9 (1.3)	5.6	35.5	1.5 (1.0)	4.2	38.7	4.5 (3.1)	11.7	43.1	10.7 (7.4)	24.8
	PGMA 20 %	35.6	3.2 (2.2)	9.1	34.6	3.8 (2.6)	10.9	46.1	6.3 (4.3)	13.7	43.6	12.1 (8.3)	27.8
4	BAE4 %	66.3	2.5 (1.7)	3.8	70.0	2.6 (1.8)	3.8	78.6	2.6 (1.8)	3.4	90.5	3.0 (2.1)	3.4
	PG/AM 5 %	79.3	1.6 (1.1)	2.0	72.3	2.9 (2.0)	4.0	89.5	2.9 (2.0)	3.2	105.2	9.0 (6.2)	8.5
	PG/AM 10 %	80.3	2.9 (2.0)	3.7	74.1	5.0 (3.5)	6.7	90.9	5.6 (3.9)	6.1	102.2	12.5 (8.6)	12.2
	PG/AM 20 %	77.8	4.0 (2.8)	5.1	69.6	6.7 (4.6)	9.6	80.7	6.9 (4.8)	8.5	90.2	17.0 (11.7)	18.8
	PGMA 5 %	76.9	2.9 (2.0)	3.8	72.9	2.9 (2.0)	3.9	87.3	3.0 (2.1)	3.4	86.6	8.5 (5.9)	9.8
	PGMA 10 %	71.9	3.7 (2.6)	5.1	68.2	2.4 (1.7)	3.6	83.1	5.5 (3.8)	6.7	87.1	11.2 (7.7)	12.8
	PGMA 20 %	81.4	5.5 (3.8)	6.8	73.4	4.9 (3.4)	6.6	89.2	7.4 (5.1)	8.3	88.9	15.5 (10.7)	17.4

[a] Values represent a single analysis

[b] Calculation of retention in kg m^{-3} was realized on the basis of a mean density of 690 kg m^{-3} for beech

Author's personal copy

4 Conclusion

The results obtained in this study clearly highlight the possibility of developing combined treatments associating boron and thermo-modification in the presence of different additives allowing the improvement of the resistance of boron to leaching with water. Water soluble derivatives of polyglycerol like polyglycerol/maleic anhydride adducts or polyglycerol methacrylate appear to be valuable additives for the improvement of boron fixation. Additionally, these compounds present the advantage of being easily synthesized from glycerol, an industrial renewable by-product from the transesterification process of vegetable oils into biodiesel. Impregnation of 2 % BAE solution appears to be largely sufficient to reach the value of 1 kg BAE m^{-3}, which is considered sufficient for wood protection under outdoor conditions. Further studies are currently in progress to evaluate the efficacy of such treatments against fungi and termite attacks. Additionally, the ability of boron to reduce heat release in wood reduces its susceptibility to thermo-degradation and to flammability. The boron buffering effect also limits the effect of organic acids generated during the thermo-degradation of wood on depolymerization reactions constituting another advantage of such treatments.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007–2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibers Cluster). LERMAB is supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE).

References

AWPA standard A7-93 (1993) American Wood Preservers' Association Standard. Standard for wet ashing procedures for preparing wood for chemical analysis

Barnes HM, Amburgey TL, Williams LH, Morell JJ (1989) Borates as wood preserving compounds: the status of research in the United States, IRG/WP 3542. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm

Baysal E, Ozaki SK, Yalinkilic MK (2004) Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. Wood Sci Technol 38:405–415

Candelier K, Chaouch M, Dumarçay S, Pétrissans A, Pétrissans M, Gérardin P (2011) Utilization of thermodesorption coupled to GC-MS to study stability of different wood species to thermodegradation. J Anal Appl Pyrol 92(2):376–383

Candelier K, Dumarçay S, Pétrissans A, Gérardin P, Pétrissans M (2013a) Comparison of mechanical properties of heat treated beech wood cured under nitrogen or vacuum. Polym Degrad Stab 98(9):1762–1765

Candelier K, Dumarçay S, Pétrissans A, Pétrissans M, Kamdem P, Gérardin P (2013b) Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation. J Anal Appl Pyrol 101:96–102

Chaouch M, Pétrissans M, Pétrissans A, Gérardin P (2010) Utilization of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polym Degrad Stab 95:2255–2259

Chaouch M, Dumarçay S, Pétrissans A, Pétrissans M, Gérardin P (2013) Effect of heat treatment intensity on some conferred properties of different European softwood and hardwood species. Wood Sci Technol 47(4):663–673

Drysdale AJ (1994) Boron treatments for the preservation of wood—a review of efficacy data for fungi and termites, IRG/WP 94-30037. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm

EN 335-2 (2007) European Norm. Durability of wood and wood-based products-definition of use classes—Part 2: application to solid wood

ENV 1250-2 (1994) Wood preservatives—Methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber—Part 2: Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water, European Committee for Standardization

Esteves BM, Pereira HM (2009) Wood modification by heat treatment—a review. Bioresources 4(1):370–404

Freitag C, Morrell JJ (2005) Development of threshold values for boron and fluoride in non soil contact applications. Forest Prod J 55:97–101

Gezer ED, Michael JH, Morrell JJ (1999) Effects of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives. Wood Fiber Sci 31:136–142

Kartal SN (2006) Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: boron release and decay and termite resistance. Holzforschung 60(4):455–458

Kartal SN, Green F (2003) Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent. Holz Roh Werkst 61:388–389

Kartal SN, Imamura Y (2004) Effects of *N'-N*-(1, 8-naphthalyl) hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxyl naphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood. Holz Roh Werkst 62:378–385

Kartal SN, Yoshimura T, Imamura Y (2004) Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerisation of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA). Int Biodegr 53:111–117

Kartal SN, Hwang WJ, Imamura Y (2008) Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: chemical and strength properties of wood. J Mat Process Tech 198:234–240

Kikuchi S, Maeda S (2007) Effects of fire retardant chemicals and retention on heat release rate of wood. Mokuzai Gakkaishi 53(5):276–282

Korkut S, Mehmet A, Turker D (2008) The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. Bioresour Technol 99:1861–1868

Lloyd JD (1998) Borates and their biological applications, IRG/WP 98-30178. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm

Mburu F, Dumarçay S, Huber F, Pétrissans M, Gérardin P (2007) Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. Bioresour Technol 98:3478–3486

Mburu F, Dumarçay S, Bocquet JF, Pétrissans M, Gérardin P (2008) Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of *Grevillea robusta* wood. Polym Degrad Stab 93:401–405

Militz H (2002) Thermal treatment of wood: European processes and their background, IRG/WP 02-40241. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm

Author's personal copy

Mohareb A, Thévenon MF, Wozniak E, Gérardin P (2010) Effects of monoglycerides on leachability and efficacy of boron wood preservatives against decay and termites. Int Biodeter Biodegr 64:135–138

Mohareb A, Thévenon MF, Wozniak E, Gérardin P (2011) Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termites attack. Wood Sci Technol 45(2):369–382

Mourant D, Yang DQ, Lu X, Riedl B, Roy C (2009) Copper and boron fixation in wood by pyrolytic resins. Bioresour Technol 100:1442–1449

Obanda DN, Shupe FT, Barnes HM (2008) Reducing leaching of boron based wood preservatives—a review of research. Bioresour Technol 99:7312–7322

Obounou Akong F, Pasc A, Mutlu M, Cosgun S, Gérardin P, Gérardin-Charbonnier C (2013) Hydrogels obtained from an original catanionic system for efficient formulation of boron wood-preservatives. Int Biodeter Biodegr 77:123–126

Patzelt M, Stingl R, Teischinger A (2002) Termische Modifikation von Holz und deren Einfluss auf ausgewählte Holzeigenschaften in Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte. Lignovisionen Band 3. ISSN 1681–2808:101–149

Preston AF, Mc Kaig PA, Walchesi PJ (1985) Termite resistance of treated wood in an above ground field test, IRG/WP 2241. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm

Raberg U, Daniel G, Terziev N (2012) Loss of strength in biologically degraded thermally modified wood. Bioressources 7(4):4658–4671

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

Schoeman WM, Lloyd JD (1998) International standardization: a hypothetical case study with stand-alone borate wood preservatives, IRG/WP 98-20147. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm

Souloungangа P, Marion C, Huber F, Gérardin P (2003) Synthesis of polyglycerol methacrylate and its application to wood dimensional stabilization. J Appl Polym Sci 88:743–749

Souloungangа P, Loubinoux B, Wozniak E, Lemor A, Gérardin P (2004) Improvement of wood properties by impregnation with polyglycerol methacrylate. Holz Roh Werkst 62:281–285

Surini T, Charrier F, Malvestio J, Charrier B, Moubarik A, Castéra P, Grelier S (2012) Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster Ait* heat-treated under vacuum pressure. Wood Sci Technol 46:487–501

Temiz A, Alfredsen G, Eikenes M, Terziev N (2008) Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivates. Bioresour Technol 99:2102–2106

Thévenon MF, Pizzi A (2003) Polyborate ions influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives. Holz Roh Werkst 61:457–464

Thévenon MF, Pizzi A, Haluk JP (1997) Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. Holz Roh Werkst 55:293–296

Thévenon MF, Pizzi A, Haluk JP (1998) Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground- contact wood preservatives. Holzforschung 52:241–248

Tomak ED, Hughes M, Yildiz UC, Viitanen H (2011) The combined effects of boron and oil heat treatment on beech and Scots pine wood properties. Part 1: boron leaching, thermogravimetric analysis and chemical composition. J Mater Sci 46(3):598–607

Toussaint-Dauvergne E, Souloungangа P, Gérardin P, Loubinoux B (2000) Glycerol/glyoxal: a new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization. Holzforschung 54:123–126

Vernois M (2001) Heat treatment of wood in France—state of art. Proceedings of special seminar review on heat treatment of wood, Antibes, France 9 February. BFH the federal research centre for forestry and forest products, Hamburg, pp 39–46

Yildiz S, Gezerb D, Yildiz C (2006) Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. Build Environ 41:1762–1766

Les résultats obtenus dans cette première partie mettent clairement en évidence la possibilité de développer des traitements mixtes associant une première imprégnation d'une solution de borax suivie d'une étape de traitement thermique à 220°C en présence de différents additifs permettant d'améliorer la résistance du bore au lessivage. En effet, la rétention du bore après lessivage est considérablement améliorée quelque soit l'additif utilisé, les deux additifs utilisés se comportant globalement de façon assez similaire, alors que pratiquement tous le bore est lessivé en l'absence de ces derniers. La rétention du bore est directement proportionnelle à la température de traitement et à la quantité d'additif utilisée. La quantité de bore initiale dans la solution de traitement est moins influente sur le pourcentage de biocide subsistant après lessivage, probablement du fait d'un effet de saturation par rapport à la quantité d'additif utilisé.

Les deux additifs envisagés, synthétisés facilement à partir de polyglycérol, présentent l'avantage d'être soluble dans l'eau permettant les imprégner simultanément avec la solution de borax. Par ailleurs ces produits permettent d'utiliser et de valoriser des sous-produits d'origine renouvelables issus de la production de biocarburant à partir d'huiles végétales. L'imprégnation de borax à 2% BAE semble être en grande partie suffisante pour atteindre des valeurs de rétention du bore de l'ordre de 1 kg BAE m^3 nécessaires pour permettre la protection du bois.

Ayant démontré la possibilité de limiter le lessivage du bore, nous nous sommes ensuite intéressé à l'effet de ces traitements sur l'amélioration de la durabilité du bois vis-à-vis des champignons de pourritures et des termites, ainsi que sur l'effet du traitement sur les propriétés mécaniques du matériau.

3.2 EFFETS DE DIFFÉRENTS TRAITEMENTS DÉVELOPPÉS SUR LA DURABILITÉ DU BOIS ET SES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

3.2.1 Traitements à base de borax et méthacrylate de polyglycérol

L'effet des traitements à base de méthacrylate de polyglycérol a été évalué dans le cas des éprouvettes de pin sylvestre soumises à différents agents de pourritures brunes et aux termites. Les résultats obtenus sont rapportés dans l'article suivant publié dans European Journal of Wood and Wood Products.

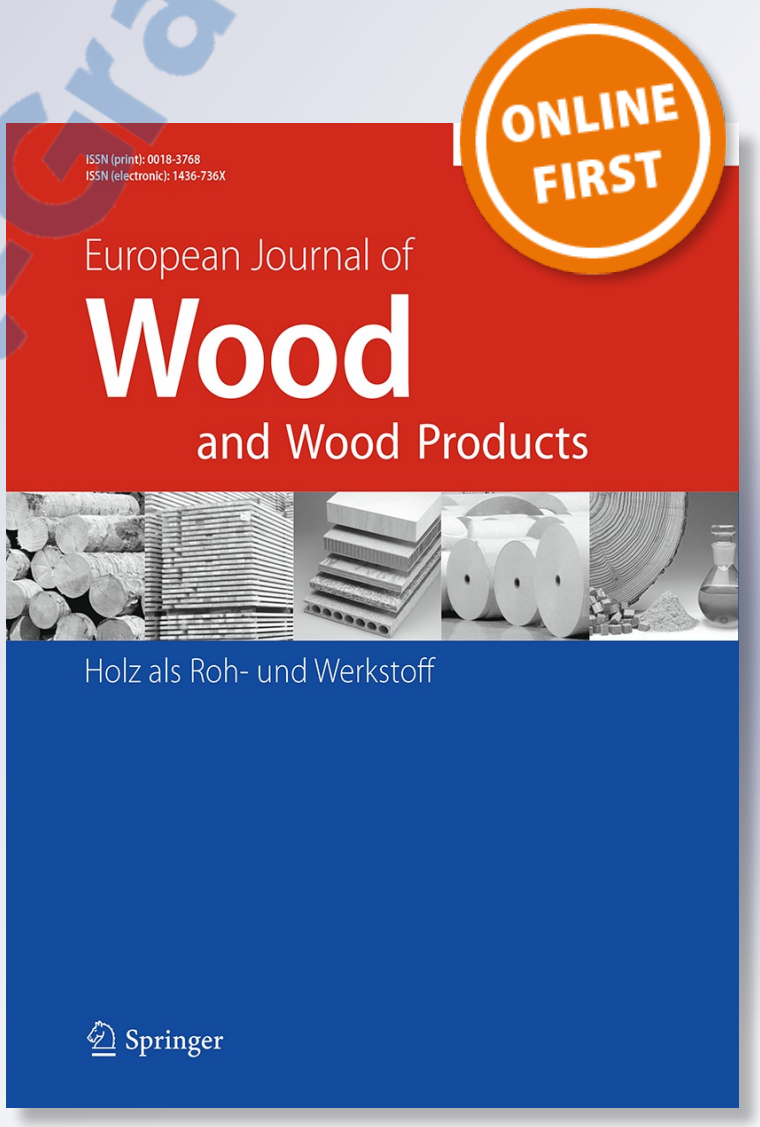
Decay and termite resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment

Solafa Salman, Anélie Pétrissans, Marie France Thévenon, Stéphane Dumarçay & Philippe Gérardin

European Journal of Wood and Wood Products
Holz als Roh- und Werkstoff

ISSN 0018-3768

Eur. J. Wood Prod.
DOI 10.1007/s00107-015-0972-3



Springer

Rapport-Gratuit.com

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

Springer

Author's personal copy

Eur. J. Wood Prod.
DOI 10.1007/s00107-015-0972-3

ORIGINAL

Decay and termite resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment

Solafa Salman[1] · Anélie Pétrissans[1] · Marie France Thévenon[2] · Stéphane Dumarçay[1] · Philippe Gérardin[1]

Received: 20 February 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Environmental pressures in France and in most European countries during the last decade have considerably changed the practises for wood protection. In this context, legislation and regulations, among which the Biocidal Products Directive (BPD) and Biocidal Products Regulations (BPR), are more and more constraining leading to the development of more environmentally acceptable preservation formulations and to an increasing interest in non-biocidal alternatives like thermal or chemical modifications. Wood heat treatment has been one of the most investigated alternative methods during the last years. However, even if some of the wood properties, like its decay resistance or and dimensional stability, are improved, the overall durability of the material is not sufficient to envisage use class 3 and 4 applications, where the wood is in direct contact with soil and termites. Impregnation of borax associated to polyglycerol-methacrylate (PGMA) before thermal treatment could be an attractive alternative to improve the performance of thermally modified wood in ground contact and especially its resistance to termites taking advantage of thermal treatment to initiate polymerization of PGMA within the wood structure to limit boron mobility. Thermo-modification with or without combination of boron impregnation and PGMA improved the durability of all wood samples. Thermal treatment alone or after boron impregnation and leaching was unable to effectively protect wood blocks against termites after leaching, while bocks treated with boron and PGMA were shown to be fully resistant to termites. More surprisingly, association of thermal treatment and PGMA impregnation without boron impregnation also produced protection against termite attack. Such treatments may be valuable alternatives to extend the scope of utilization of thermally modified wood in outdoor conditions.

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

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

[2] Laboratoire de Préservation des bois, Unité de RecherchesBioWooEB, CIRAD, TA B 114/16, 34398 Montpellier Cedex 5, France

1 Introduction

Heat treatment of wood is an attractive alternative to improve the decay resistance and dimensional stability of low natural durability wood species (Militz 2002; Vernois 2001; Patzelt et al. 2002; Esteves and Pereira 2009). However, durability of heat-treated wood is generally not sufficient for certain end-uses, where wood is subjected to insect attack, especially in termite-infested areas (Mburu et al. 2007; Surini et al. 2012) or in ground contact in the presence of soft rot (Raberg et al. 2012). Moreover, the degradation of wood components and particularly of hemicelluloses, strongly linked with cellulose as well as lignin in the cell wall, weakens the wood structure (Yildiz et al. 2006; Korkut et al. 2008; Mburu et al. 2008; Candelier et al. 2013). Future progress of thermo-modified materials will depend on developments that permit their application in use Classes 3 and 4 (EN 335-2 2007) where the occurrence of wood-boring insects, including termites is possible. One way to reach these objectives is to combine boron impregnation and thermo-modification. Indeed, boron compounds, such as boric acid, disodium tetraborate decahydrate (borax) or disodium octaborate tetrahydrate (DOT), are considered as acceptable biocides, which have

Published online: 01 October 2015

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Author's personal copy

proven efficacy for non-ground contact applications. These compounds have been shown to be highly effective against insects like termites and decay fungi. Borates are non-volatile, colourless, odourless, non-corrosive, non-flammable and inexpensive. However, one restriction of their use for timber preservation is their natural solubility in water leading to their rapid depletion from treated wood under outdoor conditions. Several alternatives have been described to limit boron depletion (Obanda et al. 2008) involving the use of water repellents or polymerizable monomers (Baysal et al. 2004; Kartal et al. 2004; Mourant et al. 2009; Temiz et al. 2008), the formation of insoluble complexes (Kartal and Green 2003; Kartal and Imamura 2004), the formation of protein borates (Thévenon et al. 1997, 1998; Thévenon and Pizzi 2003), the formation of organic borates with different polyols like glycol, glycerol, mono glycerides or polyvinyl alcohol (Gezer et al. 1999; Toussaint-Dauvergne et al. 2000; Mohareb et al. 2010), or gel formation (Mohareb et al. 2011; Obounou Akong et al. 2013). Among these alternatives, several approaches involve impregnation of boron with different additives intended to assure its fixation after heating. In this context, it has recently been demonstrated by the authors that thermo-modification of wood samples impregnated with boron in the presence of different water soluble vinylic monomers allowed improvement of boron resistance to leaching (Salman et al. 2014). The aim of this paper is to report results concerning the effects of such treatments on improved durability of treated wood against different brown rot fungi and termites.

2 Experimental

2.1 Materials

Mini-blocks (15 by 5 mm^2 in cross section by 20 mm along the grain) of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) were used throughout this study. Sixty replicates were used for each treatment solution. Heat treatment was performed at 220 °C and half of these samples were subjected to leaching to determinate boron fixation.

2.2 Block impregnation

Different impregnation solutions were prepared with or without polyglycerolmethacrylate (PGMA) and different boron concentrations. PGMA was synthesised according to Soulounganga et al. (2003, 2004) and used at 10 % concentration (w/w). Boron was tested at two Boric Acid Equivalent (BAE) concentrations (2 and 4 %) using sodium tetraborate decahydrate (borax). Mini-blocks (60 replicates) were oven dried at 103 °C for 48 h and weighed (m_0). Wood samples were vacuum treated at 5 mbar for 15 min, impregnated with the treatment solutions and kept immersed for 30 min. at atmospheric pressure. Wood samples were removed from the solution and kept for 16 h at ambient temperature, dried at 103 °C for 48 h and weighed (m_1). Weight percent gain (WPG) was calculated as follows:

$$\mathrm{WPG}\ (\%) = 100 \times (m_1 - m_0)/m_0 \quad (1)$$

where m_0 is the initial dry mass of wood samples without treatment and m_1 is the dry mass of treated wood samples.

2.3 Heat treatment

Heat treatment was performed under nitrogen in a 500 mL reactor on the different wood samples previously treated with boron with or without additives at 220 °C for 20 h in a Carlo Erba GC oven. The oven temperature was increased by 20 °C min^{-1} from ambient to final temperature. Temperature accuracy was estimated to ±1 % of the set temperature. Samples were weighed after treatment and mass change after impregnation and thermo-modification (ΔM) calculated according to the formula:

$$\Delta M\ (\%) = 100 \times (m_0 - m_2)/m_0 \quad (2)$$

where m_0 is the initial oven dried mass of the sample before impregnation and heat treatment and m_2 the oven dried mass of the same sample after heat treatment.

2.4 Boron leaching procedure

Leaching was performed according to a procedure adapted from the former European standard ENV 1250-2 (European Committee for Standardization 1994). Half of the samples (thirty replicates) were immersed in 300 mL distilled water and subjected to six leaching periods of increasing duration under continuous shaking at 20 °C. Water was replaced for each leaching period after 1, 2 and 4 h. Samples were then removed and kept air drying for 16 h. Other leaching periods were conducted for 8, 16 and 48 h with water change between each. After leaching, the blocks were dried at 103 °C for 48 h and weighed (m_3). Mass change after impregnation, thermo-modification and leaching (ΔM) was calculated as previously described using the following formula:

$$\Delta M\ (\%) = 100 \times (m_0 - m_3)/m_0 \quad (3)$$

where m_0 is the initial dry mass of wood samples without treatment and m_3 is the dry mass of the impregnated heat treated wood samples after leaching.

2.5 Decay tests

The treated specimens were tested to evaluate their resistance against fungal attack according to a procedure

Author's personal copy

modified from EN 113 (1997). The Scots pine samples were exposed to three brown rot fungi: *Coniophora puteana* ((Schumacher ex Fries) Karsten, strain BAM Ebw. 15), *Poria placenta* ((Fries) Cooke sensu J. Eriksson, strain FPRL 280), and *Gloeophyllum trabeum* ((Persoon ex Fries) Murrill, strain BAM Ebw. 109) (9 replicates for each fungus). Sterile culture medium prepared from malt (40 g) and agar (20 g) in distilled water (1 L), was placed in a culture flask inoculated with a small piece of mycelium of a freshly grown pure culture and incubated for 2 weeks at 22 °C and 70 % relative humidity (RH) to allow full colonization of the medium by the mycelium. All wood samples were sterilized by autoclave at 121 °C for 20 min. In each culture flask, four specimens (three treated and one control) were inserted. Each experiment was replicated three times. Virulence controls were also performed on nine specimens of Scots pine. Incubation was carried out for 16 weeks at 22 °C under 70 % RH in a climatic chamber. Once the fungal exposure was completed, the mycelium was removed and the specimens were weighed in order to evaluate their moisture content at the end of the fungal exposure. The specimens were then dried at 103 °C, and their final weight was recorded. The moisture content at the end of the test (data not shown) as well as the weight loss were determined. Weight loss (WL) was expressed as a percentage of the initial oven-dry weight of the wood sample according to the formula:

$$\mathrm{WL}\ (\%) = 100 \times (m_{0\,\mathrm{or}\,2\,\mathrm{or}\,3} - m_4)/m_{0\,\mathrm{or}\,1\,\mathrm{or}\,2\,\mathrm{or}\,3} \quad (4)$$

where m_4 is the final dry mass of wood samples after fungal exposure, m_0 is the initial dry mass of wood samples without treatment corresponding to the controls, m_2 is the dry mass of the PGMA impregnated or not wood samples cured at 220 °C before leaching and m_3 is the dry mass of the PGMA impregnated or not wood samples cured at 220 °C after leaching.

2.6 Termite resistance tests

Termite resistance was evaluated using *Reticulitermes flavipes* (ex. santonensis) termites using a non-choice test based on the guidelines of the European standard EN 117 (2005). Prior to the test, each sample was dried at 103 °C in order to obtain its anhydrous initial weight (m_0, or m_1 or m_2). For each set of treatments and controls, three replicates were tested for their resistance towards termites. Each sample was placed in a 9-cm diameter Petri dish containing 40 g of Fontainebleau sand (4 vol sand/1 vol deionized water). The samples were placed on a plastic mesh in order to avoid waterlogging. A total of 100 termite workers, two nymphs and two soldiers were then introduced onto the sand. Pine sapwood controls were tested in the same manner. The Petri dishes were placed in a dark climatic chamber at 27 °C with relative humidity >75 %. After 4 weeks, the samples were removed, cleaned of sand and the survival rate of the termites was calculated. The samples were dried at 103 °C and their weight loss (as a percentage of initial weight, m_0, or m_1, or m_2) was calculated as previously described.

2.7 Statistical analysis

A statistical analysis of data, based on the single-step multiple comparison Tukey–Kramer's method was performed using the JMP program (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). For each degradation agent, sample resistance was studied versus applied treatment among groups containing 3–9 samples. Statistical analysis allowed classifying results in categories from A to D (Table 2). Systems not connected by the same letter are significantly different, at the 5 % level.

3 Results and discussion

Characteristics of the different samples used for biological test are presented in Table 1.

Without any treatment, mass variation corresponded to the classical mass loss generally observed during thermal treatment due to degradation of wood cell wall polymers. In the presence of 10 % polyglycerol methacrylate, two opposite effects were observed: impregnation with PGMA led to an increase in sample mass, while thermal treatment resulted in a mass loss. Cumulative effects of PGMA impregnation followed by curing at 220 °C for 20 h resulted in a slightly lower mass loss than that recorded for thermomodification alone suggesting that mass loss was due to the degradation or transformation of impregnated polymer. Impregnation of borax before thermomodification tended to slightly reduce the effect of thermodegradation reactions and consequently the mass loss caused by thermal modification. These results confirmed those already described in the literature (Kartal 2006; Kartal et al. 2008; Kikuchi and Maeda 2007; Tomak et al. 2011). Similar effects were observed for treatments involving association of PGMA and borax, for which mass change after impregnation and thermal modification remained positive. Addition of PGMA was also associated with reduced boron depletion after leaching leading to retentions of 10–20 % of the initially impregnated boron quantity. The effect of PGMA addition on boron retention was also evaluated on leached and unleached samples exposed to different durability tests against termites and decay fungi (Table 2).

Untreated pine samples were heavily degraded by the three brown rot fungi used as well as by termites. After thermal treatment, all the samples were, as expected, more

Author's personal copy

Table 1 Characteristic of treated pine sapwood samples used for durability tests

BAE (%)[a]	[PGMA] (%)[b]	WPG (%)[c]	ΔM[d]		Boron content[e]	
			Before leaching (%)	After leaching (%)	Before leaching (kg BAE/m^3)	After leaching (kg BAE/m^3)
0	0	–	−9.8 ± 1.5	–	–	–
0	1	11.8 ± 1.6	−6.7 ± 1.6	−6.9 ± 1.1	–	–
2	0	1.7 ± 0.5	−8.7 ± 1.7	−14.0 ± 1.5	31.1	1.3
2	10	14.0 ± 1.2	1.4 ± 2.1	−0.5 ± 0.7	26.9	5.7
4	0	4.6 ± 0.6	−3.9 ± 0.8	−15.0 ± 1.6	54.9	1.8
4	10	16.3 ± 2.1	6.7 ± 2.1	4.9 ± 1.7	59.2	7.0

[a] BAE = Boric acid equivalent

[b] [PGMA] = Polyglycerol methacrylate concentration

[c] WPG = Weight percent gain after impregnation and thermo-modification at 220 °C

[d] ΔM = Mass change after impregnation and thermo-modification

[e] According to Salman et al. (2014)

Table 2 Fungi and termite resistance of pine wood samples subjected to the different treatments

Treatment	Fungal weight loss[a,c]			Resistance to termites[b,c]	
	Poria placenta (%)	*Coniophora puteana* (%)	*Gloeophyllum trabeum* (%)	Weight loss (%)	Survival rate of termites (%)
Control	31.2 ± 3.7 A	35.6 ± 8.3 A	27.5 ± 4.1 A	26.2 ± 3.99 A	87
220 °C	0.3 ± 0.8 BC	0.2 ± 0.6 B	0.8 ± 0.9 BC	19.9 ± 2.64 B	54
220 °C and leaching	0.3 ± 0.8 BC	1.1 ± 1.7 B	0.3 ± 0.4 C	29.0 ± 2.31 A	60
PGMA 10 %, 220 °C	0.1 ± 0.1 C	0 ± 0	0 ± 0	5.5 ± 1.74 D	1
PGMA 10 %, 220 °C and leaching	0.7 ± 0.4 BC	0.2 ± 0.2 B	0.6 ± 0.8 BC	5.9 ± 1.41 D	2
2 % BAE, 220 °C	2.0 ± 1.4 BC	1.0 ± 1.0 B	1.1 ± 0.8 BC	3.8 ± 0.31 D	0
2 % BAE, 220 °C and leaching	2.2 ± 1.7 B	1.4 ± 0.4 B	2.5 ± 1.3 BC	16.1 ± 8.25 BC	21
2 % BAE, PGMA 10 %, 220 °C	1.6 ± 0.7 BC	0.7 ± 0.3 B	1.3 ± 1.2 BC	3.0 ± 0.43 D	0
2 % BAE, PGMA 10 %, 220 °C and leaching	1.9 ± 0.5 BC	0.5 ± 0.7 B	3.0 ± 0.9 BC	3.4 ± 0.83 D	0
4 % BAE, 220 °C	1.2 ± 1.1 BC	0.8 ± 0.9 B	0.3 ± 0.4 C	3.4 ± 1.04 D	0
4 % BAE, 220 °C and leaching	3.8 ± 2.9 B	2.2 ± 1.0 B	0.7 ± 1.2 C	8.5 ± 1.8 CD	18
4 % BAE, PGMA 10 %, 220 °C	0.7 ± 0.2 BC	0.5 ± 0.8 B	0.1 ± 0.2 C	2.8 ± 0 .33 D	0
4 % BAE, PGMA 10 %, 220 °C and leaching	2.9 ± 1.1 BC	2.4 ± 1.8 B	3.9 ± 0.7 B	2.4 ± 0.23 D	0

[a] Average value of 9 replicates

[b] Average value of 3 replicates

[c] Values followed by the same letter do not differ significantly (α = 0.05)

resistant to fungi, while there was no durability improvment against termites. Addition of boron improved wood durability against termites even after thermal treatment. However, boron fixation was not sufficient to achieve efficient protection after leaching. Indeed, samples impregnated with 2 % BAE and subjected to thermal treatment were heavily degraded by termites after leaching. Boron levels after leaching were less than 2 kg/m^3 (BAE), far below those required to protect wood. Quantities of boron retained in wood after impregnation with 4 % BAE solution after leaching partially reduced termite attack, but were insufficient to completely protect the wood, especially under more severe leaching conditions. Impregnation of boron with PGMA resulted in efficient fixation of boron allowing wood protection even after leaching at either boron concentration utilized. Mass loss of pine samples exposed to termites were low and practically all termites died at the end of test, while samples treated with boron without addition of PGMA experienced greater mass losses and higher survival rates after leaching. These results are in good agreement with the quantities of boron remaining in wood (Salman et al. 2014) illustrating the positive effect of PGMA addition on the fixation and retention of boron after leaching. More surprisingly, and contrary to heat-treated

Author's personal copy

samples, samples heat-treated in the presence of 10 % PGMA without addition of boron also exhibited improved resistance to termites. This last result was of particular interest because it could permit the development of a completely non "biocidal treatment" and merits further investigations. Statistical analysis indicated in all cases a significant difference between untreated samples and treated samples subjected to fungal attack. Similarly, significant differences were also detected between all treated samples and a group of samples constituted of control and 220 °C heat-treated samples indicating efficiency of the treatments.

4 Conclusion

Boron fixation was improved by combined treatments using a first impregnation of borax (2 or 4 % BAE) with 10 % PGMA in water, followed by a thermal treatment under nitrogen at 220 °C. The treatment protected wood from both termite attack and decay. This combination would be useful in termite infested areas. In a more interesting way, wood samples treated with 10 % PGMA aqueous solution and subjected to thermal treatment at 220 °C were also totally resistant to fungi and termites suggesting that boron was not necessary for termite protection.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibers Cluster). LERMAB is supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE).

References

Baysal E, Ozaki SK, Yalinkilic MK (2004) Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. Wood Sci Technol 38:405–415

Candelier K, Dumarçay S, Pétrissans A, Gérardin P, Pétrissans M (2013) Comparison of mechanical properties of heat treated beech wood cured under nitrogen or vacuum. Polym Degrad Stab 98(9):1762–1765

EN 113 (1986) Wood preservatives—determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying basidiomycetes cultured on agar medium. European committee for standardization, NF EN 113

EN 117 (1990) Wood preservatives—determination of toxic values against Reticulitermes santonensis de Feytaud (laboratory method). European committee for standardization, NF EN 117

EN 335-2 (2007) Durability of wood and wood-based products—definition of use classes—part 2: application to solid wood. European committee for standardization, EN 335-2

Esteves BM, Pereira HM (2009) Wood modification by heat treatment—A review. Bioresources 4(1):370–404

European Committee for Standardization (1994) Wood preservatives—methods for measuring losses of active ingredients and other preservative ingredients from treated timber—part 2: laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching into water or synthetic sea water. ENV 1250-2

Gezer ED, Michael JH, Morrell JJ (1999) Effects of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives. Wood Fiber Sci 31:136–142

Kartal SN (2006) Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: boron release and decay and termite resistance. Holzforschung 60(4):455–458

Kartal SN, Green F (2003) Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent. Holz Roh Werkst 61:388–389

Kartal SN, Imamura Y (2004) Effects of N'-N-(1, 8-naphthalyl) hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxyl naphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood. Holz Roh Werkst 62:378–385

Kartal SN, Yoshimura T, Imamura Y (2004) Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerisation of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA). Int Biodeter Biodegr 53:111–117

Kartal SN, Hwang WJ, Imamura Y (2008) Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: chemical and strength properties of wood. J Mat Process Tech 198:234–240

Kikuchi S, Maeda S (2007) Effects of fire retardant chemicals and retention on heat release rate of wood. Mokuzai Gakkaishi 53(5):276–282

Korkut S, Mehmet A, Turker D (2008) The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. Bioresour Technol 99:1861–1868

Mburu F, Dumarçay S, Huber F, Pétrissans M, Gérardin P (2007) Evaluation of thermally modified Grevillea robusta heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. Bioresour Technol 98:3478–3486

Mburu F, Dumarçay S, Bocquet JF, Pétrissans M, Gérardin P (2008) Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of *Grevillea robusta* wood. Polym Degrad Stab 93:401–405

Militz H (2002) Thermal treatment of wood: European processes and their background, The international research group on wood preservation. IRG/WP 02-40241

Mohareb A, Thévenon MF, Wozniak E, Gérardin P (2010) Effects of monoglycerides on leachability and efficacy of boron wood preservatives against decay and termites. Int Biodeter Biodegr 64:135–138

Mohareb A, Thévenon MF, Wozniak E, Gérardin P (2011) Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termites attack. Wood Sci Technol 45(2):369–382

Mourant D, Yang DQ, Lu X, Riedl B, Roy C (2009) Copper and boron fixation in wood by pyrolytic resins. Bioresour Technol 100:1442–1449

Obanda DN, Shupe FT, Barnes HM (2008) Reducing leaching of boron based wood preservatives—a review of research. Bioresour Technol 99:7312–7322

Obounou Akong F, Pasc A, Mutlu M, Cosgun S, Gérardin P, Gérardin-Charbonnier C (2013) Hydrogels obtained from an original catanionic system for efficient formulation of boron wood-preservatives. Int Biodeter Biodegr 77:123–126

Patzelt M, Stingl R, Teischinger A (2002) Thermische Modifikation von Holz und deren Einfluss auf ausgewählte Holzeigenschaften (Thermal modification of wood and ist influence on selected wood properties), In Lignovisionen volume 3, Modifiziertes Holz Eigenschaften und Märkte., ISSN 1681–2808, 101–49 (**In German**)

Author's personal copy

Raberg U, Daniel G, Terziev N (2012) Loss of strength in biologically degraded thermally modified wood. Bioressources 7(4):4658–4671

Salman S, Pétrissans A, Thévenon MF, Dumarçay S, Perrin D, Pollier B, Gérardin P (2014) Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification—effect of additives on boron leachability. Eur J Wood Prod 72:355–365

Souloungangа P, Marion C, Huber F, Gérardin P (2003) Synthesis of polyglycerol methacrylate and its application to wood dimensional stabilization. J Appl Polym Sci 88:743–749

Souloungangа P, Loubinoux B, Wozniak E, Lemor A, Gérardin P (2004) Improvement of wood properties by impregnation with polyglycerol methacrylate. Holz Roh Werkst 62:281–285

Surini T, Charrier F, Malvestio J, Charrier B, Moubarik A, Castéra P, Grelier S (2012) Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster* Ait heat-treated under vacuum pressure. Wood Sci Technol 46:487–501

Temiz A, Alfredsen G, Eikenes M, Terziev N (2008) Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivates. Bioresour Technol 99:2102–2106

Thévenon MF, Pizzi A (2003) Polyborate ions influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives. Holz Roh Werkst 61:457–464

Thévenon MF, Pizzi A, Haluk JP (1997) Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. Holz Roh Werkst 55:293–296

Thévenon MF, Pizzi A, Haluk JP (1998) Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground- contact wood preservatives. Holzforschung 52:241–248

Tomak ED, Hughes M, Yildiz UC, Viitanen H (2011) The combined effects of boron and oil heat treatment on beech and Scots pine wood properties. Part 1: boron leaching, thermogravimetric analysis and chemical composition. J Mater Sci 46(3):598–607

Toussaint-Dauvergne E, Souloungangа P, Gérardin P, Loubinoux B (2000) Glycerol/glyoxal: a new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization. Holzforschung 54:123–126

Vernois M (2001) Heat treatment of wood in France—state of art, Proceedings of special seminar review on heat treatment of wood, Antibes, France february 9. BFH the federal research centre for forestry and forest products, Hamburg, 39–46

Yildiz S, Gezerb D, Yildiz C (2006) Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. Build Environ 41:1762–1766

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence que le développement de traitements mixtes associant une première étape d'imprégnation de borax en présence de méthacrylate de polyglycérol suivie d'une seconde étape de traitement thermique à 220°C permet non seulement d'améliorer la durabilité du bois vis-à-vis des agents de pourriture brune, mais aussi sa résistance vis-à-vis aux termites. Alors que les traitements impliquant une imprégnation de borax uniquement suivi d'un traitement thermique à 220°C perdent leur efficacité face aux termites après lessivage, l'addition de 10% de méthacrylate de polyglycérol permet de développer des traitements totalement résistants aux termites même après lessivage. Dans le même temps les éprouvettes traitées thermiquement présentent également une forte susceptibilité à l'attaque des termites confirmant les résultats de la littérature l'inefficacité du traitement thermique vis-à-vis de l'amélioration de la durabilité du bois vis-à-vis de termites. D'une manière plus inattendue, les échantillons de bois traités avec 10 % de PGMA en solution aqueuse, puis soumis au traitement thermique à 220°C présentent également une durabilité améliorée vis-à-vis des champignons et des termites. Ces résultats laissent supposer que le bore n'est peut-être pas nécessaire pour protéger le bois des termites permettant d'envisager la possibilité de développer des traitements non biocides pouvant être utilisés dans des conditions extérieures en présence de termites.

De manière à confirmer ces résultats, des essais similaires ont été réalisés sur les éprouvettes de pin traitées avec du borax en présence du pré-polymère obtenu par condensation du polyglycérol sur l'anhydride maléique.

3.2.2 Traitements à base de borax et de l'adduit du polyglycérol sur l'anhydride maléique

L'effet des traitements à base prépolymère obtenu par condensation du poyglycérol sur l'anhydride maléique a également été évalué dans le cas des éprouvettes de pin sylvestre soumises à différents agents de pourritures brunes et aux termites. Les résultats obtenus sont rapportés dans l'article suivant prêt à être soumise dans un journal à comité de lecture.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Evaluation of mechanical properties, decay and termites resistance of Scots pine treated by a dual treatment associating chemical and thermal modifications

Solafa SALMAN[1], Marie France THEVENON[2], Anélie PETRISSANS[1], Stéphane DUMARCAY[1], Marc OUDJENE[1], Philippe GERARDIN[1]

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

2 Laboratoire de préservation des bois, CIRAD PERSYST, UPR 40, TA B 40/16, 73 rue Jean François Breton, F-34398 Montpellier Cedex 5, France

ABSTRACT

Thermally modified wood presents numerous advantages including improved decay durability and increased dimensional stability, while mechanical properties like strength are generally reduced. Another drawback of thermally modified wood is its poor resistance to termite attack limiting its uses in termite's infested areas. To overcome this disadvantage, Scots pine samples were treated by a double treatment involving a first impregnation with an aqueous solution of borax (2 or 4% boric acid equivalent) associated or not to maleic anhydride/polyglycerol (MAPG) adduct (10%) to ensure boron fixation followed by a second treatment of thermal modification at 220°C under nitrogen. The effects of the different treatments (borax alone, borax and MAPG, MAPG alone) associated to thermal modification or not were evaluated on mechanical properties of wood i.e. modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE); decay resistance against Coniophora puteana, Poria placenta Gloeophyllum trabeum and termite resistance against Reticulitermes flavipes. Based on the results, it was concluded that combined treatments using borax and MAPG followed by heat treatment at 220°C permit to protect wood from both termites and decay degradations even after leaching. More interesting, treatments combining MAPG and thermal modification at 220°C permit also to achieve full protection of wood against decay and termite, while thermal modification alone do not permit to improve termite's durability of wood. At the same time, wood strength was slightly reduced as demonstrated by the lower MOE and MOR measured as generally observed for other thermal modification processes.

Keywords: boron, maleic anhydride, MOE, MOR, polyglycerol, thermal treatment, wood

1. INTRODUCTION

Rapport-Gratuit.com

Wood preservation has to face important changes due increasing environmental pressures and regulations in regard to biocide toxicity. Therefore, there is a strong demand for non biocide alternatives such as chemical or thermal wood modifications (Hill 2006). The thermal modification of wood has find some commercial applications in Europe because of its potential to reduce both the wood hygroscopicity and wettability (Hakkou et al. 2005), to improve wood dimensional stability (Rapp and Sailer 2001; González-Peña et al. 2009; Esteves et al. 2014) as well as its durability to basidiomycetes fungi (Mohareb et al. 2011; Nural and Kartal 2010; Candelier et al. 2013). Several thermal modification processes exist depending on the solution adopted to limit oxygen concentration and the condition used for heating. The general concept is to modify wood cell wall polymers structure in the absence of oxygen at temperatures varying between 180 and 240°C for 15–24 h (Militz 2002). Thus, heat treatment leads to modification of wood cell wall components by depolymerization of polysaccharides and lignin as well as cleavages of the lignin-polysaccharide complex catalyzed by organic acids released from hemicelluloses degradation (Tjeerdsma and Militz 2005) simultaneously with an increase of cellulose crystallinity (Bhuiyan et al. 2000). These changes induce a resistance against basidiomycetes fungi without any biocide addition, the improvement depending on the temperature used, the treatment duration and the wood species (Vernois 2001). Anyhow, thermal treatment is not sufficient to protect wood against termite degradation, nor for ground contact applications in the presence of soft rots (Nunes et al. 2004; Doi et al. 2005; Mburu et al. 2008; Surini et al. 2011; Oliver-Villanueva et al. 2013). The presence of termites causes significant losses for buildings, particularly in the Mediterranean region and in tropical regions. In Europe, the Genus Reticulitermes represents the main economic problem in France (Clément et al. 2011) and in Portugal (Nobre et al. 2006). For these reasons, thermally modified timbers are not recommended in termite's infested areas. Consequently, future progress of thermo-modified wood will depend on developments that permit their application in use Classes 3 and 4 EN 335 (2013) where the occurrence of termites is possible. One way to reach these objectives is to develop alternative wood treatments based on the combination of heat treatment and chemical treatment. Boron compounds such as boric acid or borax are wood chemical preservatives, that have been used for more than fifty years as fungicides and insecticides for non ground contact application. Moreover, borates have been described to potentially weaken the severity of thermal degradation due to their ability to neutralize organic acids generated during thermal modification (Awoyemi and Westermark 2005; Kartal et al., 2008). Boric acid also catalyzes dehydration and other oxygen-eliminating reactions at a temperature 100°C (Wang et al.

2004). On the other hand, the high solubility of boron derivatives ensures that they are easily leached from treated wood which limite their utilization under outdoor conditions (Kartal 2006; Salman et al. 2014). It is therefore important to enhance the retention of boron in wood and limit its depletion in the environment in outdoor conditions permitting their use under the authorized concentrations recommended in Europe according to EU Biocide Regulation. One of the most promising methods to reduce boron leaching and improve its fixation into wood is to use agents that limit its solubility in water (Obanda et al. 2008). Several borate fixation systems were described by authors involving the use of water repellent polymerizable monomers (Baysal et al. 2004), the formation of insoluble complex (Kartal and Green 2003; Kartal et al. 2004), the formation of protein borates (Thévenon et al. 1997; Thévenon and Pizzi 2003) and different alcohols such as glycol, glycerol or polyethyleneglycol able to form organic borates (Mohareb et al. 2010a; Mohareb et al. 2010b), or gel formation (Obounou-Akong et al. 2013 and 2015). Kartal (2006) found that thermal treatment at 180°C for 4 h or 220°C for 2 h in the presence of boric acid increased the resistance to white rot, only for higher temperatures and longer treatment times. However, the same author found that the combined treatment of boron and heat doesn't have protective effect against termite attack after leaching. Conversely, the combined treatment of boron with polyglycerol methacrylate followed by thermal treatment at 220°C allowed fixing boron in wood permitting improvement of wood durability to termites and fungi even after leaching (Salman et al. 2014 and 2016). The aim of this study is to report additional results concerning the utilization of maleic anhydride/polyglycerol adducts to reduce boron leachability after thermal modification and the effect of these treatments on wood durability against different fungi, termites as well as their effects on mechanical properties such as MOE and MOR.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Materials

Two kinds of specimens were prepared from Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) sapwood for vacuum pressure impregnation:

- Mini-blocks (15 mm by 5 mm in cross section by 20 mm along the grain) for termite and fungal tests. Sixty replicates were used throughout this study for each treatment solution.
- Large blocks (10 mm by 5 mm in cross section by 100 mm along the grain) for mechanical test. Ten replicates were used for each treatment solution.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Wood specimens were oven dried at 103°C for 48 h, weighed (m0) prior to their impregnation. All chemicals were purchased from Fluka Sigma-Aldrich Chimie SARL (St Quentin Fallavier, France). Polyglycerol was obtained from Solvay (Belgium) as a mixture of compounds with an average molecular weight of 242 (n ~ 3).

2.2. Blocks impregnation

Maleic anhydride/polyglycerol (MAPG) adduct was synthesized according to Roussel et al. (2001). Different impregnation solutions were prepared with or without MAPG adduct and different boron concentrations. MAPG was used at 10% concentration (w/w). Boron was tested at two Boric Acid Equivalent (BAE) concentrations (2 and 4%) using sodium tetraborate decahydrate (Borax). Anhydrous wood samples were vacuum treated at 5mbar for 15min, impregnated with the different treatment solutions (see tables) and kept immersed for 30min at atmospheric pressure after impregnation. Wood samples were kept for 16h at ambient temperature, dried at 103°C for 48h and weighed (m_1). Weight percent gain (WPG) was calculated as follows:

$$WPG\ (\%) = 100 \times (m_1 - m_0)/m_0 \quad (1)$$

Where m_0 is the initial anhydrous mass of wood samples without treatment and m_1 is the anhydrous mass of treated wood samples.

2.3. Heat treatment

Heat treatment was performed under nitrogen at 220°C for 20h in a Carlo Erba GC oven on the different wood samples impregnated with or without boron solution with or without MAPG adduct or without any impregnation (control). The oven temperature was increased by 20°C min^{-1} from ambient to final temperature. Temperature accuracy was estimated to ± 1% of the set temperature. Mass loss due to chemical degradation during heat treatment (MLTT) was calculated according to the formula:

$$MLTT\ (\%) = 100 \times (m_1 - m_2)/m_1 \quad (2)$$

Where m_1 is the anhydrous mass of treated wood samples and m_2 the oven dried mass of the same sample after heat treatment.

2.4 Boron leaching procedure

Leaching procedure was conducted according to the *norm* French NF X 41-569 (2014). This procedure involves a cycle of immersion- drying during seven days. Samples were immersed in 300mL distilled water and subjected for six leaching periods of increasing duration under

continuous shaking at 20°C. Water was replaced for each leaching period after 1 hour, 2 hours and 4 hours. Samples were then removed and kept air drying for 16 hours. Other leaching periods have been conducted for 8 hours, 16 hours and 48 hours with change of water between each.

2.6 Boron analysis

Boron content of treated or untreated wood blocks subjected or not to leaching was analyzed after mineralization (AWPA, 2008). For this purpose, blocks were ground to fine sawdust and dried at 103°C until constant mass. 1g of sawdust was placed in a 100mL Erlenmeyer flask and 15mL of concentrated nitric acid added. The flask was heated at 80°C until reddish-brown fumes stopped. Hydrogen peroxide (5mL) was added drop-wise, and the flask heated at 80°C until total dissolution of organic material. After cooling, the solution was transferred in a 100mL volumetric flask, rinsed with distilled water and completed to 100mL. The boron content was determined by ICP-AES with standard solutions ranging from 1 to 500mg L^{-1}.

2.5 Decay tests

Specimens were exposed in fungal test performed according to a procedure modified from EN 113 using three brown rot fungi: *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, and *Gloeophyllum trabeum* (9 replicates for each fungus). Sterile culture medium prepared from malt (40g) and agar (20g) in distilled water (1L), was placed in a culture flask inoculated with a small piece of mycelium of a freshly grown pure culture and incubated for 2weeks at 22°C and 70% relative humidity (RH) to allow full colonization of the medium by the mycelium. All wood samples were sterilized by autoclave at 121°C for 20min. In each culture flask, three specimens were inserted. Each experiment was replicated three times. Virulence controls were also performed on twelve specimens of Scots pine. Incubation was carried out for 16weeks at 22°C 70% RH in a climatic chamber. Once the fungal exposure was completed, the mycelium was removed and the specimens were then dried at 103°C, and their final weight was recorded. Weight loss (WL) was expressed as a percentage of the initial oven-dry weight of the wood sample according to the formula:

$$WL\ (\%) = 100\times(m_{0\ or\ 2\ or\ 3}-m_4)/m_{0\ or\ 1\ or\ 2\ or\ 3} \quad (3)$$

where m_4 is the final anhydrous mass of wood samples after fungal exposure, m_0 is the initial dry mass of wood samples without treatment corresponding to the controls, m_2 is the dry mass of the MAPG impregnated or not wood samples cured at 220°C before leaching and m_3 is the dry mass of the MAPG impregnated or not wood samples cured at 220°C after leaching.

2.6 Termite's resistance tests

Termite's resistance was evaluated using *Reticulitermes flavipes* (*ex. santonensis*) termites using a non-choice test based on the guidelines of the European standard EN 117 (2013). Prior to the test, each sample was dried at 103°C in order to obtain its anhydrous initial weight (m_0, or m_1 or m_2). For each treatment and controls, three replicates were tested for their resistance towards termites. Each sample was placed in a 9 cm diameter Petri dish containing 40g of Fontainebleau sand (4vol sand/1vol deionized water). The samples were placed on a plastic mesh in order to avoid water logging. A total of 50 termite workers, one nymph and one soldier were then introduced onto the sand. Ten specimens of Pine sapwood controls were tested in the same manner. The Petri dishes were placed in a dark climatic chamber at 27°C with relative humidity above 75%. After 4 weeks, the samples were removed, cleaned of sand and the survival rate of the termites was calculated. The samples were given a visual rating according to the guidelines of EN117 (2013) with adjustments regarding the sample sizes. The samples were then dried at 103°C and their weight loss was calculated as previously (Eq 3).

2.7 Mechanical properties

Three points bending tests were carried out for untreated and treated samples according to the EN 408 (2003). Scots pine samples 100×10×5 mm^3 were conditioned in a room with 65% RH and 22°C using ten replicates for each treatment. The data obtained were used to determine the modulus of elasticity (MOE) and modulus of rupture (MOR). MOE were determined in Gpa using Eq4 and MOR were determined in Mpa (N. mm^2) using Eq5.

$$MOE= (L^3\times F)/ (4bhf) \quad (4)$$

$$MOR= (3LF_{max})/ (2bh^2) \quad (5)$$

Where L is the span in mm, f the deflection in mm, b the width, h the height of the sample in mm, F the force in N and F_{max} the force at rupture in N.

2.8 Thermogravimetric analysis

Thermo gravimetric analysis (TGA) was performed on 10-mg samples under nitrogen using a Mettler Toledo TGA/DSC STARe system to investigate the thermal behavior of the impregnated wood and MAPG adduct. The analysis was run under nitrogen at a purge rate of 50 mL/min. About 20mg of sample was heated from 25 to 220°C at a rate of 10 °C/min and maintained 2h at this temperature.

2.9 Statistical analysis

A statistical analysis of data, based on the single-step multiple comparison Tukey–Kramer's method was performed using the JMP program (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). Statistical analysis allowed classifying results in categories (A, B, BC, C, and CD, D) considering that systems not connected by the same letter are significantly different at the 5% level.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 summarizes the different treatments and effect of these latter ones on boron retention of pine sapwood samples used for durability tests in this study.

Mass loss due to thermal degradation of wood cell wall polymers was the lower in the case of control samples subjected to any chemical treatment. Conversely, samples treated with 10% MAPG present the higher mass losses after thermal modification. This may be due to the higher susceptibility to heat of MAPG adduct. To confirm this hypothesis, thermal stability of MAPG adduct was evaluated using thermo gravimetric analysis and compared to that of wood alone. Results confirmed higher susceptibility of MAPG compared to wood with mass loss of 15.8% compared to 11.3% after 2h at 220°C. The addition of borax to MAPG followed by a heating at 220°C resulted significant reductions in mass loss compared to samples pretreated with MAPG alone with the same thermal treatment conditions indicating a potential effect of borax on reduction of the severity of thermal modification conditions already described by different authors (Awoyemi and Westermark 2005; Kartal et al., 2008; Tomak et al. 2010; Salman et al. 2014 and 2015). Addition of MAPG to borax allowed reducing significantly boron depletion after leaching as demonstrated by the higher boron content obtained after leaching in the presence of MAPG. Treatments associating MAPG and borax lead to retentions of 12–25% of the initially impregnated boron amount.

Table 1 Boron remaining in pine sapwood samples impregnated with different solutions and heat treated at 220°C before and after leaching

BAE(%) [a]	MAPG(%) [b]	WPG (%) [c]	ML_{TT} (%)	Average boron content (kg BAE/m^3)	
				Before leaching	After leaching
0	0	_	8.53± 2.05	_	_
2	0	2.19±0.84	11.1±2.12	31.1	1.3
4	0	4.36±0.98	10.79±1.85	54.9	1.8
0	10	14.93±3.13	14.42±3.03	_	_
2	10	18.51±1.98	11.77±3.65	31.85	7.6
4	10	19.67±2.74	11.42±1.86	63.3	8.2

[a] BAE Boric acid equivalent
[b] MAPG Maleic anhydride/polyglycerol concentration
[c] WPG Weight percent gain after impregnation

Decay resistance

Results concerning the effect of the different treatments on decay and termite durability are presented in 2.

Table 2 Effect of the different treatments on wood decay resistance after16 week's exposure

Treatment	Leaching	WL (%)[a]		
		Poria placenta	*Coniophora puteana*	*Gloeophyllum trabeum*
Control	_	31.2 ± 3.7 A	35.6 ± 8.3 A	27.5 ± 4.1 A
Control, 220°C	yes	0.3 ± 0.8 B	1.1 ± 1.7 B	0.3 ± 0.4 C
	no	0.3 ± 0.8 B	0.2 ± 0.6 B	0.8 ± 0.9 B C
2% BAE, 220°C	yes	2.2 ± 1.7 B	1.4 ± 0.4 B	2.5 ± 1.3 B C
	no	2.0 ± 1.4 B	1.0 ± 1 B	1.1 ± 0.8 B C
4% BAE, 220°C	yes	3.8 ± 2.9 B	2.2 ± 1 B	0.7 ± 1.2 B C
	no	1.2 ± 1.1 B	0.8 ± 0.9 B	0.3 ± 0.4 C
10% MAPG, 220°C	yes	1.1 ± 0.5 B	0.3 ± 0.1 B	1.1 ± 0.7 B C
	no	0 ± 0 B	0 ± 0 B	0.6 ± 0.4 C
10% MAPG, 2% BAE, 220°C	yes	1.1 ± 0.6 B	1. 4 ± 0.5 B	3.6 ± 0.4 B
	no	0.5 ± 0.6 B	0.8 ± 1.1 B	0.8 ± 0.8 B C
10% MAPG, 4% BAE, 220°C	no	2.3 ± 1.4 B	3.1 ± 1.9 B	1. 7 ± 0.3 B C
	yes	3.2 ± 0.7 B	3.1 ± 1.9 B	1.1 ± 0.9 B C

[a] Average values of 9 replicates per treatment

Controls were strongly degraded by the three brown rot fungi utilized. Weight losses were in all cases superior to 20% allowing validation of the virulence of the different fungi. Whatever the treatment, all treated samples showed high decay durability even after leaching. These results are in great part explained by the effect of thermal modification, which is known to greatly improve durability of wood to white rot and brown rot fungi (Hakkou et al. 2006; Chaouch et al. 2010; Candelier et al. 2013; Sivrikaya et al. 2015). Analysis of variance indicates statistically significant difference between the treated and control samples.

Termite resistance

Effect of the different treatments on termite's durability is reported in table 3.

Table 3 Weight losses and termite mortality after 4 weeks exposure to the different treated wood

Treatment	Leaching	WL (%)[a]	Termite mortality (%)	Visual rating (repartition)[b]
Control	-	20.2 ±2.4 A	26	4(100)
Control, 220°C	yes	23.8 ±2 A	46	4(100)
	no	22.2 ±5.1 A	34	4(100)
2% BAE, 220°C	yes	12.7 ±2 B	100	4(100)
	no	3.3 ±0.1 C D	100	1(100)
4% BAE, 220°C	yes	8.1 ±1.3 B C	100	4(100)
	no	3.6 ±1 C D	100	1(100)
10% MAPG, 220°C	yes	3.5 ±0.5 C D	97	3(100)
	no	5.5 ±1 C D	92	3(67%) 4(33%)
10% MAPG, 2% BAE, 220°C	yes	2.3 ±0.9 D	100	4(33%) 3(67%)
	no	1.5 ±1.3 D	100	1(33%) 2(67%)
10% MAPG, 4% BAE, 220°C	yes	3.8 ±1.7 C D	100	4(67%) 3(33%)
	no	2.6 ±0.2 C D	100	1(100)

[a] Average values of 3 replicates per treatment
[b] 0 no attack , 1 attack attempt , 2 slight attack, 3 medium attack ,4 severe attack

Control samples were strongly degraded as demonstrated by the important weight losses measured and the visual rating of 4 corresponding to strong attack. At the same time, the percentage of termite mortality is low, 74% being still alive at the end of the test. Contrary to results observed for fungi, thermal modification at 220°C does not improve durability of

wood towards termites. Indeed, WL of heat treated samples is higher than those recorded for control and the majority of termites remained alive indicating a greater susceptibility of thermally modified wood to termites corroborating similar results already reported in the literature (Doi et al. 2005; Shi et al. 2007; Surini et al. 2011). The higher appetence of thermally modified wood to termites may be explained the degradation of the polysaccharides creating low molecular sugar units which can easily be assimilate by termites (Oliver-Villanueva et al. 2013). Utilization of borax improves significantly wood durability against termites. While before leaching, all boron treated samples present full protection against termites with visual rating of 1, low WL and full mortality of termites at the end of the test, the protection after leaching slightly decrease due to boron depletion. Indeed, even if termite's mortality remains high, more or less important WL were observed according to the boron concentration initially used, while visual rating of 4 indicated important attack of wood blocks. Addition of MAPG adduct in the impregnation solution of borax permits to limit boron leachability allowing protection of wood samples even after leaching. Visual rating of 1 was obtained for blocks treated with 4% BAE indicating only attempts of attacks, while blocks treated with 2% BAE were rated between 1 and 2. After leaching, the rating is comprised between 3 and for indicating a beginning of attack of termites. However, considering the fact that boron has no repulsive effect, this situation is quite usual, boron ingestion being required to achieve protective effect. These results confirm the positive effect of MAPG addition on the retention of boron after leaching (Salman et al. 2014). Treatment with 10% MAPG alone followed by a thermal modification at 220°C without any borax addition permits also to improve considerably durability of wood towards termite's attacks. Indeed, while borax is known for its termicidal properties, impregnation with MAPG adduct was not expected to display such kind of properties. Even if the termite's mortality was not complete, this last result is of particular interest due to its potentiality to permit the development of totally free biocide treatment. It confirms also previous results obtained with polyglycerol methacrylate showing quite similar tendencies when associated to thermal modification treatment (Salam et al. 2016).

Mechanical properties

The mechanical properties of controls and treated samples with or without MAPG in the presence of boron or not or treated with boron only and subjected to thermal treatment are shown in table 4.

Table 4 Effect of the different treatments on mechanical properties of pine sapwood samples

Treatment	WPG (%)	ML_{TT} (%)	MOR (M. Pa) [a]	MOE (G.PA) [a]
control	_	_	153.69±16.88 A	16.72±2.01 AB
Control. 220°C	_	8.97±1.28	80.95±12.38 C	14.40±3.2 B
10% MAPG. 220°C	12.13 ±1.53	12.01±1.52	80.95±6.8 C	15.64±2.7 AB
10% MAPG. 150°C	12.98 ±1.87	1.81±0.26	134.23±13.46 B	17.35±3.1 AB
2% BAE	1.58 ±0.39	-	148.26±16.92 AB	19.35±7.3 A
4% BAE	3.79± 0.64	-	140.68±15.42 AB	17.36±4.2 AB
2% BAE. 220°C	1.13±0.27	10.52±1.57	60.36±11.02 D	14.06±2.3 B
4% BAE. 220°C	3.83±0.56	9 .13 ±0.85	60.71±11.17 D	14.41±3.2 B
10% MAPG. 2% BAE. 220°C	12.93±1.9	10.25±1.45	67.04±9.38 CD	14.58±2.9 B
10% MAPG. 4% BAE. 220°C	13.71±2.03	10.31±1.12	66.62±11.35 CD	16.55±2.3 AB

[a] Average values of 8 replicates per treatment

Treatments realized at low temperature ie treatments with borax alone without themal modification or impregnation with MAPG followed by curing at 150°C have relatively low effect on the decrease of mechanical properties. Treatments without heating lead to values of MOR and MOE quite similar to control. Thermal modification at 220°C induces in all cases an important decrease of MOR. MOE being slightly less affected. For a similar chemical treatment, reduction of MOR was more important for higher curing temperature corroborating results generally reported in the literature (Ding et al. 2010). Kubojima et al. (2000) have shown that MOR increased at the initial stage of the heat treatment and then decreased. According to Sweet and Winandy (1999), the decrease in strength could be mainly due to the depolymerization reactions of wood polymers and the progressive degradation of hemicelluloses between micro-fibrilles of cellulose. Samples treated with borax and heated at 220°C showed the highest decreases in MOR. These results are in accordance with literature data indicating that most of the fire retardants significantly reduce the strength of samples when combined to thermal treatment, the effects of impregnation being generally negligible unless the wood is subjected to high temperatures (Stamm 1956; LeVan and Winandy 1990; Winandy 2001; Kartal et al. 2008; Yan and Morrell 2014). Thermal treatment at 220°C of borax impregnated samples resulted in the highest strength loss compared to samples treated at 220°C only, while samples impregnated with mixtures of borax and MAPG showed intermediate strength losses. Complexation of boron by polyglycerol moiety may be at the origin of this lower decrease of mechanical properties limiting its ability to interact with wood

Rapport-Gratuit.com

cell wall polymers and catalyze thermo-degradation reactions. Comparatively to MOR, MOE is generally less affected by the different treatments. Here also, the higher decreases are observed for samples subjected to thermal treatments at 220°C confirming the effect of temperature on reduction of mechanical properties. Impregnation of MAPG in wood seems improve wood MOE as demonstrated by the higher values obtained for samples treated with 10% MAPG followed by curing at 150°C. However, further tests are necessary to completely validate this assumption.

Figure 1 represents the evolution of MOR according to individual mass loss recorded for each samples subjected to the different treatments.

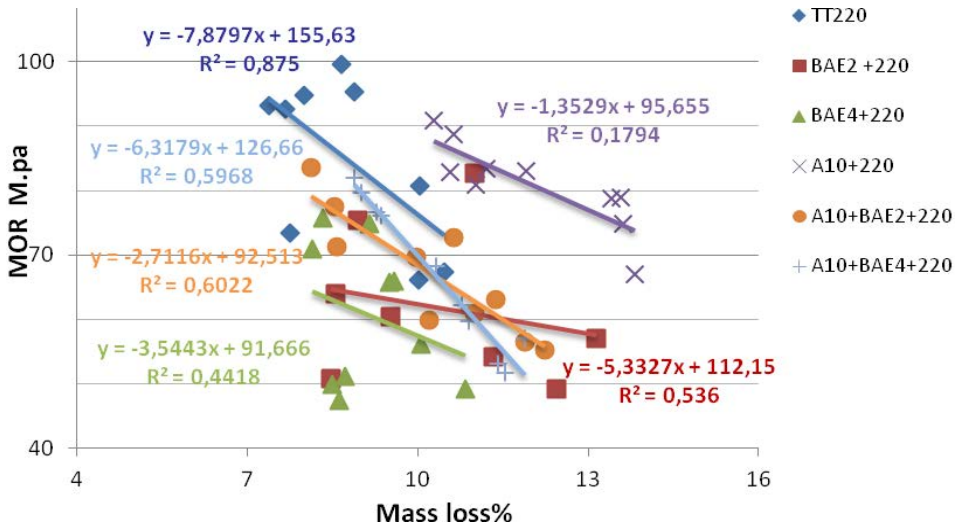


Figure 1 Relationships between mass loss and MOR

Results indicated a negative linear correlation between mass loss and MOR for each treatment. MOR is directly associated with the severity of the treatment at the origin of thermo-degradation of wood cell wall polymers. However, nature of impregnation solution seems to have an effect on the reduction of wood strength. Indeed, for a same level of mass loss, decrease of MOR is less important in the case of samples treated with MAPG compared to samples treated without indicating a potential reinforcement of the wood structure by the polymer limiting the reduction of mechanical properties.

4. CONCLUSIONS

The aim of this study was to evaluate the potential of dual treatments associating chemical and thermal modifications to improve durability of thermally modified wood to termites and

extend its field of application in termite's infested areas. Results indicated that impregnation of aqueous solution of borax (2 or 4% BAE) in the presence of 10% MAPG adduct followed by thermal modification at 220°C allowed not only to improve boron resistance to leaching, but also to achieve full durability of treated wood to decay, but also to termites even after leaching. At the same time, impregnation of 10% MAPG adduct in water followed by thermal modification at 220°C permits also to improve decay and termites durability of wood to both decay and termites allowing the development of a totally biocide free treatment. Mechanical properties of boron/MAPG samples treated at 220°C were reduced in the same manner as generally observed after other thermal modification processes, MOR being more affected than MOE. Even if further investigations are necessary to access more deeply the potential of such treatments, especially as concerns their performances in field test, current results allow to envisage interesting solutions to develop utilization of thermally modified wood in use Classes 3 and 4 in the presence of termites. Moreover, utilization of dual treatments based on boron and thermal modification, both known to improve wood decay durability, will probably considerably the performance of treated samples especially against soft rots.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 “Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand’Est” (Competitiveness Fibers Cluster). LERMaB is supported by the French National Research Agency through the Laboratory of Excellence ARBRE (ANR-12- LABXARBRE-01).

REFERENCES

Awoyemi, L., Westermark, U., 2005. Effects of borate impregnation on the response of wood Sstrength to Hheat Ttreatment.Wood Science and Technology 39, 484–491.

Baysal E., Ozaki S.K., Yalinkilic, M.K., 2004. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. Wood Science and Technology 38, 405–415.

Bhuiyan, M.T.R., Hirai, N., Sobue, N., 2000. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. Journal of Wood Science 46, 431–436.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

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

Clément, J.L., Bagnères, A.G., Uva, P., Wilfert, L., Quintana, A., Reinhard, J., Dronnet, S., 2001. Biosystematics of Reticulitermes termites in Europe: morphological, chemical and molecular data. Insects Soc 48, 202-215.

Ding, T., Gu, L., Li, T., 2010. Influence of steam pressure on physical and mechanical properties of heat-treated mongolian Pine Lumber. European Journal of Wood and Wood Products 69, 121–126.

Doi, S., Kurimoto, Y., Ohmura, W., Ohara, S., Aoyama, M., Yoshimura, T., 2005. Effects of heat treatments of wood on the feeding behaviour of two subterranean termites. Holzforschung 53, 225–229.

Esteves, B., Nunes, L., Domingos, I., Pereira, H., 2014. Improvement of termite resistance, dimensional stability and mechanical properties of pine wood by paraffin impregnation. European Journal of Wood and Wood Products 72, 609–615.

González-Peña, M.M., Curling, S.F., Hale, M.D.C., 2009. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. Polymer Degradation and Stability 94, 2184–2193.

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

Hill, C.A.S., 2006. Wood Modification: chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons Ltd in Chichester. ISBN: 9780470021729

Kartal, S.N., Green, F., 2003. Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent. Holz Als Roh- Und Werkstoff 61, 388–389.

Kartal, S.N., 2006. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Boron release and decay and termite resistance. Holzforschung 60, 455–458.

Kartal, S.N., Hwang, W.J., Imamura, Y., 2008.Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Chemical and strength properties of wood. Journal of Materials Processing Technology 198, 234–240.

Kartal, S. N., oshimura, T.Y., Imamura, Y., 2004. Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerization of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA). International Biodeterioration & Biodegradation 53, 111–117.

Kubojima, Y., Okano, T., Ohta, M., 2000. Bending strength and toughness of heat-treated wood. Journal of Wood Science 46, 8–15.

LeVan, S. L., Winandy, J.E., 1990. Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review.Wood and Fiber Science 22, 113–131.

Lina, N., Nobre,T., Gigante, B., Silva, A.M., 2004. Toxicity of pine resin derivatives to subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae). Management of Environmental Quality: An International Journal 15, 521–528.

Mburu, F., Dumarçay, S., Bocquet, J.F., Petrissans, M., Gérardin, P., 2008. Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of Grevillea Robusta Wood. Polymer Degradation and Stability 93, 401–405.

Militz, H., 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and Their Background. IRG International Reserch Group on Wood Protection. Document N0. IRG/WP 02-40241.

Mohareb, A., Sirmah, P., Pétrissans, M., Gérardin, P., 2011. Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of Pinus Patula. European Journal of Wood and Wood Products 70, 519–524.

Mohareb, A., Thévenon, M.F., Wozniak, E., Gérardin, P., 2010a. Effects of monoglycerides on leachability and efficacy of boron wood preservatives against decay and termites. International Biodeterioration & Biodegradation 64, 135–138.

Mohareb, A., Thévenon, M.F., Wozniak, E., Gérardin, P., 2010b. Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termite attack. Wood Science and Technology 45, 407–417.

Nobre, T., Nunes, L., Eggleton, P., Bignell, D.E., 2006. Distribution and genetic variation of Reticulitermes (Isoptera:Rhinotermitidae) in Portugal. Heredity 96, 403-409.

Yilgör, N., Kartal, S.N., 2010. Heat modification of wood: chemical properties and resistance to mold and decay fungi. Forest Products Journal. 60, 357–361.

Obanda, D.N., Shupe, T.F., Barnes, H.M., 2008. Reducing leaching of boron-based wood preservatives: a review. Bioresource Technology 99, 7312–7322.

Akong F.O., Multlu, M., Pasc, A., Gérardin, P., Gérardin-Charbonnier, C., 2013. Hydrogels obtained from an original catanionic system for efficient formulation of boron wood-preservatives. International Biodeterioration & Biodegradation 77, 123-126.

Akong, F.O., Gérardin, P., Thévenon, M.F., Gérardin-Charbonnier, C., 2015. Hydrogel-based boron salt formulations for wood preservation. Wood Science and Technology 49, 443–456.

Oliver-Villanueva, J.V., Gascón-Garrido, P., Ibiza-Palacios, M., 2013. Evaluation of thermally-treated wood of beech (Fagus Sylvatica L.) and Ash (Fraxinus Excelsior L.) against mediterranean termites (Reticulitermes Spp.). European Journal of Wood and Wood Products 71, 391–393.

Rapp, A. O., Sailer, M., Despot, R., 2001. Oil-heat-treatment of wood-process and properties. In International Conference: wood in construction industry-tradition and future, Zagreb, Croatia, pp. 27-38. Sveučilišta u Zagrebu, Šumarski Fakultet (Faculty of Forestry, University of Zagreb).

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

Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M.F., Dumarçay, S., Perrin, D., Pollier, B., Gérardin, p., 2014. Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: Effect of additives on boron leachability. European Journal of Wood and Wood Products 72, 355–365.

Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M.F., Dumarçay, S., Gérardin, P., 2016. Decay and termite resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment. European Journal of Wood and Wood Products 74, 37–42.

Shi, J.L., Kocaefe, D., Amburgey, T., Zhang, J., 2007. A Comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treated wood. Holz Als Roh- Und Werkstoff 65, 353–358.

Stamm, A.J., 1956.Thermal degradation of wood and cellulose. Industrial & Engineering Chemistry 48, 413–417.

Surini, T., Charrier, F., Malvestio, J., Charrier B., Moubarik, A., Castera, P., Grelier, S., 2011. Physical Properties and Termite Durability of Maritime pine Pinus Pinaster Ait., heat-treated under vacuum pressure. Wood Science and Technology 46, 487–501.

Sweet, M.S., Winandy, J.E., 1999. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant treated southern pine. Holzforschung 53, 311–317.

Thévenon, M. F., and Pizzi, A., 2003. Polyborate ions' influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives. Holz Als Roh- Und Werkstoff 61, 457–464.

Thévenon, M.F., Pizzi, A., Haluk, J.P., 1997. Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. Holz Als Roh- Und Werkstoff 55, 293–296.

Tjeerdsma, B. F., Militz, H., 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. Holz Als Roh- Und Werkstoff 63, 102–111.

Tomak, E.D., Hughes, M., Yildiz, U.C., Viitanen, H., 2010. The combined effects of boron and oil heat treatment on beech and Scots pine wood properties. Part 1: Boron leaching, thermogravimetric analysis and chemical composition. Journal of Materials Science 46, 598–607.

Vernois, M., 2001. Heat treatment of wood in France–state of the art. In Proceedings of Special Seminar "Review on heat treatments of wood", Antibes, France.

Wang, Q., Li, J., Winandy, J.E., 2004. Chemical mechanism of fire retardance of Boric acid on wood. Wood Science and Technology 38, 375–389.

Winandy, J.E., 2001. Thermal degradation of fire-retardant treated wood: predicting residual service life. Forest Products Journal 51, 47-54.

Yan, L., Morrell, J., 2014. Effects of thermal modification on physical and mechanical properties of Douglas-fir heartwood. BioResources 9, 7152–7161.

Les résultats obtenus avec le pré-polymère résultant de la condensation du polyglycérol sur l'anhydride maléique indiquent les mêmes tendances que celles observées avec le méthacrylate de polyglycérol. Le traitement thermique seul permet d'améliorer la résistance des éprouvettes traitées faces aux champignons de pourritures brunes mais pas vis-à-vis des termites. L'imprégnation d'une solution de borax avant traitement thermique permet d'améliorer la résistance du bois aux champignons, mais aussi aux termites tant que ce dernier n'est pas soumis à une épreuve de lessivage. L'addition de 10% de pré-polymère anhydride maléique/polyglycérol permet de limiter le lessivage du bore et de retenir suffisamment de biocide pour que les bois traités restent résistants aux termites après lessivage. D'une manière analogue à ce qui avait déjà été observé avec le méthacrylate de polyglycérol, les échantillons de bois traités avec le pré-polymère anhydride maléique/ polyglycérol puis traités thermiquement à 220°C présentent une bonne résistance face à l'attaque des termites. D'un point de vue de la résistance mécanique, les éprouvettes ayant subies un double traitement (imprégnation puis traitement thermique) se comportent de façon assez similaire à ce qui est généralement observé lors du traitement thermique, l'affaiblissement mécanique étant en grande partie corrélé à la perte de masse due au traitement thermique.

Au vue des bons résultats obtenus avec les deux additifs en l'absence de borax, nous avons décidé d'étudier l'effet de traitements totalement exempts de biocides associant méthacrylate de polyglycérol ou pré-polymère anhydride maléique/polyglycérol et traitements thermiques réalisés à différentes températures.

3.2.3 Traitements impliquant modification chimique et traitement thermique sans borax

Improvement of the durability of heat-treated wood against termites

Solafa Salman[1], Marie France Thévenon[2], Anélie Pétrissans[1], Stéphane Dumarçay[1], Kevin Candelier[2], Philippe Gérardin[1]

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

[2] Laboratoire de préservation des bois, Unité de Recherches BioWooEB, CIRAD, TA B 114/16, F-34398 Montpellier Cedex 5, France

Abstract

Thermal modification is an attractive alternative to improve the decay durability and dimensional stability of wood. However, thermally modified wood is generally not resistant to termite attacks, limiting the field of application of such materials. One way to overcome this drawback is to combine thermal modification treatment with an additional treatment. One such treatment is the impregnation of a boron derivative associated with appropriate vinylic monomers, which takes advantage of the thermal treatment to polymerise these monomers for boron fixation. Using this strategy, we recently showed that an impregnation of borax (2 or 4% boric acid equivalent) dissolved in a 10% aqueous solution of polyglycerolmethacrylate (PGMA) followed by thermal treatment under nitrogen at 220°C protects wood from both termite and decay degradations, even after leaching. Additionally, wood samples treated with a 10% PGMA aqueous solution and subjected to thermal treatment at 220°C presented improved resistance to termites while avoiding boron utilization. Based on these results, we investigate the effect of impregnation with two types of vinylic monomers, which are already used in the presence of boron, followed by thermal treatments at different temperatures. We evaluate termite and decay durability of wood to evaluate if thermal modification associated with light chemical modification could be a solution for utilization of thermally modified materials in termite-infested areas.

Keywords: chemical modification, decay, durability, termite, thermal treatment, wood

1. INTRODUCTION

Wood thermal modification has been the subject of increasing interest over the last decades and is currently considered one of the most promising non-biocide alternatives to improving the performance of low natural durability wood species (Militz 2002, Esteves and Pereira2009, Gérardin 2015). However, even if wood decay resistance and dimensional

Rapport-Gratuit.com

stability are improved, termite resistance is not sufficient to permit its use in termite-infested areas (Mburu et al. 2007, Shi et al. 2007, Surini et al. 2012, Sivrikaya et al. 2015). On the contrary, thermally modified wood is generally more susceptible to termite attacks than untreated wood (Sivrikaya et al. 2015, Salman et al. 2016). Termite resistance improvements to thermally modified wood are crucial for future development of thermo-modified materials. In this context, it was recently demonstrated that thermo-modified wood samples previously impregnated with boron in the presence of water soluble vinylic monomers, which are used to limit boron depletion, induced full protection of samples from termite attack and decay (Salman et al. 2014, Salman et al. 2016). Surprisingly, it was also observed that control samples treated with polyglycerolmethacrylate only and cured at 220°C were resistant to termites, while thermally modified blocks without treatment were strongly degraded. Considering the increase in interest in developing non-biocide wood protection treatments, it is critical to test mild chemical modifications based on the impregnation of vinylic monomers, followed by a thermal treatment that can lead to higher biological resistance. Even though previously developed chemical treatments, such as acetylation, DMDHEU or furfurylation, have claimed to enhance wood protection against termites (Wang et al. 2012; Gascón-Garrido et al. 2013), the advantages of the present approach is to reduce the chemical usage that is necessary to achieve wood protection. The aim of this paper is to evaluate different treatments based on thermal modification (150, 180, 200 and 220°C) of samples impregnated with a 5 or 10% aqueous solutions of two vinylic monomers, polyglycerolmethacrylate (PGMA) and polyglycerol/maleic anhydride adduct (AM/PG); we assess the durability of treated wood against different brown and white rot fungi as well as termites.

.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Wood blocks (15 mm by 5 mm in cross section, 30 mm along the grain) of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris L.*) and beech (*Fagus sylvatica*) were used in this study. One hundred sixty-eight replicates were used for each treatment solution. Forty-two samples were used for each treatment temperature (150, 180, 200 and 220°C), and half of these samples were subjected to leaching. All chemicals were purchased from Fluka Sigma-Aldrich Chimie SARL (St Quentin Fallavier, France). Polyglycerol was furnished by Solvay as a mixture of compounds with an average molecular weight of 242 (n ~ 3).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.2. Synthesis of additives

Maleic anhydride/polyglycerol adducts (MA/PG) and polyglycerol methacrylate (PGMA) were synthesized according to previously published procedures (Roussel *et al.* 2001, Souloungangа *et al.* 2003).

2.3. Block impregnation

Maleic anhydride/polyglycerol adducts and polyglycerolmethacrylate were dissolved with distilled water at 5 and 10% (m/m). Wood blocks were oven dried at 103°C and weighed (m_0). Wood samples were placed in a beaker inside a desiccator equipped with a two-way tape and subjected to vacuum at 5 mbar for 15 min. The treatment solution was then introduced into the beaker so that all blocks were completely covered by the solution. Blocks were kept immersed for 30 min at atmospheric pressure, removed from the impregnation solution, kept for 16 hours at ambient temperature, dried at 103°C for 48 hours and weighed (m_1). Weight percent gain (WPG) was calculated according to the following formula:

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

where m_0 is the initial anhydrous mass, and m_1 is the anhydrous mass of treated wood samples.

2.4. Heat treatment

Thermal modification was performed under nitrogen using a Carlo Erba GC oven. Samples were placed in a 500-mL reactor for 20 hours at four different temperatures (150, 180, 200 and 220°C). The oven temperature was increased by 20°C min^{-1} from ambient to final temperature. Weight loss due to thermal degradation (WL_{TT}) was calculated according to the formula:

$WL_{TT}(\%) = 100 \times (m_1 - m_2) / m_1$

where m_1 is the initial sample anhydrous mass before heat treatment, and m_2 is the anhydrous mass of the same sample after heat treatment.

2.5. Leaching procedure

Leaching was performed according to a procedure adapted from the NF X 41-569 standard (2014). Samples (twenty-one replicates) were immersed in 240 mL of distilled water and subjected to six leaching periods of increasing duration under continuous shaking at 20°C. Water was replaced after each leaching period after 1 hour, 2 hours and 4 hours. Samples were then removed and air-dried for 16 hours. Additional leaching periods were conducted for

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

8 hours, 16 hours and 48 hours with water replacement between each. Blocks were finally dried at 103°C for 48 hours and weighed (m_3). Weight loss due to leaching was calculated as follows:

WL_L (%) = 100 $\times$($m_2 - m_3$)/m_2

where m_2 is the pre-leaching initial anhydrous mass of wood samples after thermal treatment , and m_3 is the anhydrous mass of the thermally modified wood samples after leaching.

2.6. Thermogravimetric analysis

Thermo gravimetric analysis (TGA) was performed on 10-mg samples under nitrogen using a Mettler Toledo TGA/DSC STARe system to investigate the thermal behaviour of impregnated wood and vinylic monomers. The analysis was run under nitrogen at a purge rate of 50 mL/min. Approximately 20 mg of sample was heated from 25 to 220°C at a rate of 10 °C/min.

2.7. Decay tests

Decay resistance was evaluated according to a procedure modified from EN 113 (1986) described by Bravery (1979). Pine samples were exposed to *Coniophora puteana* ((Schumacher ex Fries) Karsten, strain BAM Ebw. 15) and *Poria placenta* ((Fries) Cooke sensu J. Eriksson, strain FPRL 280), while beech wood samples were exposed to *Coriolus versicolor* ((Linneus) L. Quélet strain CTB 863 A) and *Coniophora puteana* (six replicates for each fungus). Sterile culture medium was prepared from malt (40 g) and agar (20 g) in distilled water (1 L) and placed in 9-cm diameter Petri dishes. After jellification of the medium, each Petri dish was inoculated with a small piece of mycelium of freshly grown pure culture and incubated for 2 weeks at 22°C and 70% relative humidity, providing full colonization of the surface by mycelium. All wood samples were autoclaved at 121°C for 20 min.; three specimens (two treated and one control) were placed in each Petri dish. Each experiment was conducted in triplicate. Virulence controls were also performed on twelve specimens of untreated Scots pine and beech. Incubation was carried out for 16 weeks at 22°C under 70% RH in a climatic chamber. Once the fungal exposure was complete, mycelium was removed, and specimens were weighed in order to evaluate their moisture content at the end of the fungal exposure. The specimens were then dried at 103°C, and their final weight recorded. The moisture content at the end of the test (data not shown) and mass losses were

determined. Mass loss (ML) was expressed as a percentage of initial oven-dry weight of the wood sample according to the formula:

$$ML\ (\%) = 100 \times (m_{0\ \text{or}\ 2\ \text{or}\ 3} - m_4)/m_{0\ \text{or}\ 2\ \text{or}\ 3}$$

where m_4 is the wood sample's final anhydrous mass after fungal exposure, m_0 is the initial dry mass of the control sample, m_2 is the anhydrous mass of PGMA or MA/PG impregnated (or not) wood samples cured at different temperatures before leaching, and m_3 is the anhydrous mass of PGMA or MA/PG impregnated (or not) wood samples cured at different temperatures after leaching.

2.8. Termite resistance tests

Termite resistance was evaluated using *Reticulitermes flavipes* (ex. *santonensis*) termites using a non-choice test based on the guidelines of the European standard EN 117 (2013). Prior to the test, each sample was dried at 103°C in order to obtain its anhydrous initial weight (m_0, or m_1 or m_2). For each set of treatments, three replicates were tested for their resistance to termites. Each sample was placed in a 9-cm diameter Petri dish containing 40 g of Fontainebleau sand (4 volume of sand / 1 volume of deionized water). The samples were placed on plastic mesh in order to avoid water saturation. A total of 50 termite workers, one nymph and one soldier were then introduced to the sand. Fifteen controls of pine sapwood or beech were tested in the same manner. The Petri dishes were placed in a dark climatic chamber at 27°C with relative humidity > 75%. After 4 weeks, the samples were removed and cleaned of sand, and the termite survival rate was calculated. The samples were dried at 103°C, and their weight loss was calculated as a % of initial weight.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Tables 1 and 2 show weight percent gains obtained after impregnation with two vinylic monomers and *in situ* resin formation as well as the weight loss caused by thermal modification with or without subsequent leaching for pine and beech samples.

Table 1. Weight change and standard deviation of pine sapwood samples impregnated with different additive concentrations and subjected to heat treatment at different temperatures

Additive	oncentration (%)	WPG (%)	Temperature (°C)	WL_{TT} (%)	WL_L (%)
PGMA	5	8.79±0.87	150	1.36±0.29	2.78±0.32
			180	3.54±0.65	2.07±0.32
			200	7.74±1.16	2.53±0.55
			220	13.95±2.07	2.85±1.85
PGMA	10	16.89±1.49	150	1.44±0.27	3.7±1.54
			180	4.01±0.81	2.53±0.65
			200	8.51±1.5	2.45±0.38
			220	14.02±2.44	3.57±0.32
AM/PG	5	7.63±0.83	150	1.33±0.23	2.49±0.32
			180	3.49±0.46	2.17±0.28
			200	6.92±0.96	3.25±1.13
			220	11.34±2.1	4.41±2.69
AM/PG	10	16.14±1.45	150	1.85±0.22	3.9±0.41
			180	4.67±0.52	2.04±0.47
			200	7.81±0.98	4.24±1.76
			220	13.25±2.05	5.01±2.84
–	–	–	150	0.46±0.21	2.06±0.65
			180	2.11±1.29	2.05±1.64
			200	5.55±1.28	1.33±0.32
			220	9.12±1.1	1.96±0.23

Table 2. Weight change and standard deviation of beech samples impregnated with different additive concentrations and subjected to heat treatment at different temperatures

Additive	Concentration (%)	WPG (%)	Temperature (°C)	WL_{TT} (%)	WL_L (%)
PGMA	5	5.76±0.56	150	1.16±0.15	2.07±0.23
			180	2.7±0.51	1.35±0.19
			200	6.41±1.87	1.19±0.27
			220	15.31±2.31	0.9±0.42
PGMA	10	10.85±1.36	150	1.44±0.22	2.35±0.28
			180	3.8±0.63	1.61±0.25
			200	8.83±1.66	0.79±0.32
			220	14.81±2.87	0.87±0.4
AM/PG	5	5.35±0.74	150	1.58±0.22	2.33±0.47
			180	3.75±0.77	1.81±0.52
			200	6.16±1.49	2.20±0.63
			220	15.07±2.29	1.7±0.99
AM/PG	10	8.36±0.88	150	1.83±0.23	1.97±0.33
			180	4.43±0.95	1.33±0.39
			200	9.31±1.82	2.13±0.58
			220	13.21±2.25	1.82±0.52
–	–	–	150	0.43±0.22	1.34±0.23
			180	1.79±0.42	1.36±0.18
			200	6.92±2.34	1.28±0.4
			220	15.01±1.93	1.44±0.46

Weight percent gains depend directly on vinylic monomer concentration in the impregnation solution. Increasing the concentration from 5 to 10% increases the WPG obtained by a factor of two, with pine wood being more easily impregnated than beech wood.

Weight loss after curing increases with treatment temperature. Samples cured at low temperature present weak weight losses, while those treated at 220°C present weight losses up to 15% depending on the impregnation solution and wood species. Independent of treatment, beech samples present generally higher weight losses compared to pine samples impregnated and cured in the same conditions; these results corroborate previous results on the effect of wood species during thermal treatment (Chaouch *et al.* 2010, Chaouch *et al.* 2013). For a given curing temperature, weight losses of impregnated samples are always higher than those of non-impregnated samples, indicating a higher susceptibility of resin treated samples to heat compared to untreated samples. This behaviour may be due to either a lower resin thermal stability or an effect of impregnated vinylic monomers or polymers resulting from the latter on wood thermal stability Therefore, the thermal stability of different vinylic monomers alone or impregnated in pine samples has been investigated using thermo gravimetric analysis (Figure 1).

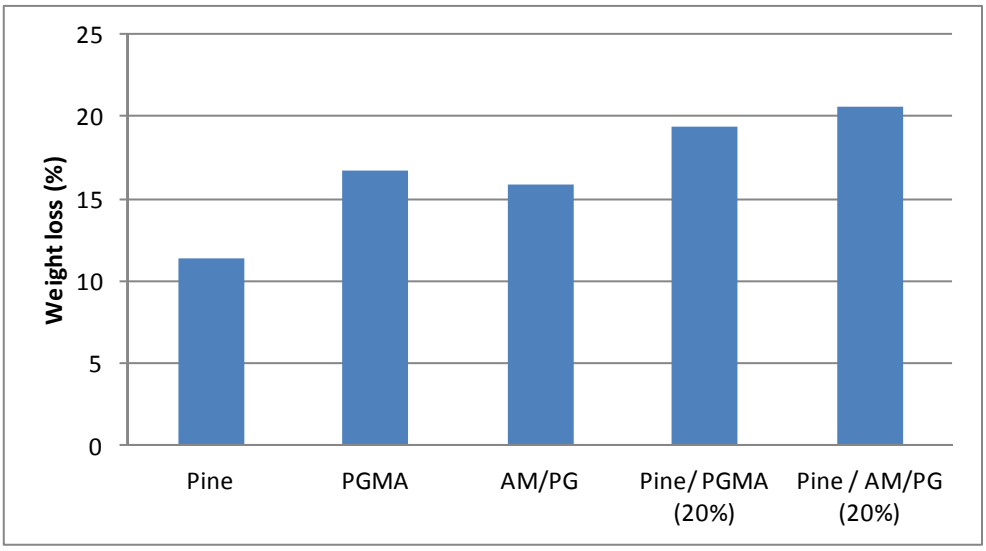


Figure 1. Weight losses recorded after 2 hours at 220°C by thermo gravimetric analysis

According to results, resin is more sensitive to thermal degradation than pinewood as demonstrated by weight losses of 15.8 and 16.7% obtained for AM/PG and PGMA, respectively, compared to 11.3% for pine wood sawdust. The thermal behaviour of pine wood samples impregnated with a 20% aqueous solution of each vinylic monomer followed by

polymerisation indicates a higher weight loss than with wood or resins alone. This behaviour shows the synergistic effect of wood and resins on the thermal stability of impregnated samples. Fixation of the two resins in wood was investigated after the leaching of the samples that were impregnated and cured at different temperatures (tables 1 and 2). Weight losses due to the leaching of extractives comprised between 1.33% and 2.06% for pine wood treated at different temperatures and between 1.28% and 1.44% for beech samples. At the same time, weight losses of pine samples treated with 5 or 10% of PGMA and cured at the different temperatures comprised between 2.07% and 3.47%, indicating that a minimal amount of resin was leached from wood. No significant differences were observed between the different curing temperatures, indicating that polymerization of the vinylic monomers was effective from the lowest temperature of 150°C. Similar results were obtained for pine samples impregnated with AM/PG at different concentrations as well as for beech samples treated with the two vinylic monomers. According to these results, the polymerization and formation of resins occurred independently of curing temperature.

Decay resistances of treated and untreated pine wood and beech wood samples are presented in tables 3 and 4.

Table 3. Weight losses and standard deviation of pine wood samples subjected to different brown rot fungi

Treatment			Mass loss (%)			
			Unleached blocks		Leached blocks	
Additive	Concentration (%)	Temperature (°C)	*Poria placenta*	*Coniophora puteana*	*Poria placenta*	*Coniophora puteana*
PGMA	5	150	34.56 ± 3.81	38.09 ± 8.85	40.8 ±7.61	41.36 ± 11.43
		180	36.23 ± 8.10	21.63 ±9.90	41.12 ± 9.54	36.41 ± 12.16
		200	24.57 ± 1.28	3.06 ± 2.57	27.64 ± 6.65	4.08 ± 1.36
		220	4.02 ± 2.37	0.64 ± 0.24	7.33 ± 2.32	0.51 ± 0.32
PGMA	10	150	40.07 ± 11.65	34.75 ± 4.78	37.3 ± 10.41	40.33 ±13.98
		180	34.42 ± 8.76	5.3 ± 1.79	36.85 ± 6.5	4.15 ± 1.44
		200	4.11 ± 2.03	1.3 ± 0.80	5.24 ± 2.19	2.26 ± 0.37
		220	1.18 ± 0.98	0.9 ± 0.39	0.92 ± 1.16	1.41 ± 0.81
AM/PG	5	150	41.79 ± 6.65	33.1 ± 4.98	41.95 ± 12.09	29.11 ± 10.11
		180	34.1 ± 8.40	11.75 ± 8.43	37.03 ± 11.03	22.75 ± 5.87
		200	22.96 ± 4.79	3.75 ± 2.96	25.57 ± 9.34	4.98 ± 3.65
		220	0.92 ± 1.20	0.69 ± 0.96	1.04 ± 0.70	0.37 ± 0.63
AM/PG	10	150	34.47 ± 10.54	13.17 ±2.68	31.67 ± 7.62	20.9 ± 6.74
		180	25.18 ± 9.96	4.61 ± 2.54	25.74 ± 6.89	6.2 ± 2.72
		200	5.48 ± 1.01	2.15 ± 0.97	11.25 ± 4.94	2.85 ± 1.54
		220	0.81 ± 0.09	0.48 ± 0.78	1.64 ± 0.06	0.93 ± 0.23
–	–	150	45.06 ±14.20	40.07 ± 10.43	49.73 ± 12.84	42.68 ± 11.92
		180	40.89 ± 9.16	40.92 ± 9.92	44.54 ± 11.43	41.61 ± 12.23
		200	23.98 ± 7.61	6.57 ± 2.39	30.6 ± 11.65	8.12 ± 3.27
		220	11.71 ± 3.31	3.97 ± 0.17	30.6 ± 11.65	5.02 ± 1.95
Control			50.41 ± 11.18	45.76 ± 7.22		

Table 4. Weight losses and standard deviation of beech wood samples subjected to different white rot and brown rot fungi

Treatment			Mass loss (%)			
			Before leaching		After leaching	
Additive	Concentration (%)	Temperature (°C)	*Trametes versicolor*	*Coniophora puteana*	*Trametes versicolor*	*Coniophora puteana*
PGMA	5	150	41.68 ± 6.56	44.74 ± 2.47	45.01 ± 12.63	42.38 ± 3.40
		180	38.56 ± 3.37	40.89 ± 5.55	45.61 ± 8.23	42.71 ± 10.42
		200	27.2 ± 8.06	7.74 ± 3.45	26.28 ± 10.88	10.83 ± 4.86
		220	2.57 ± 1.95	0.19 ± 0.37	4.63 ± 0.82	0.85 ± 0.36
PGMA	10	150	44.03 ± 3.38	36.48 ± 3.65	42.46 ± 7.17	47.04 ± 6.94
		180	39.34 ± 3.38	28.54 ± 4.22	41.76 ± 4.11	30.12 ± 5.72
		200	20.18 ± 5.38	3.09 ± 1.05	21.84 ± 7.68	6.86 ± 2.57
		220	4.21 ± 2.73	0.7 ± 0.65	3.75 ± 3.51	0.28 ± 0.32
AM/PG	5	150	38.14 ± 3.53	35.18 ± 1.73	41.53 ± 5.42	32.75 ± 6.5
		180	33.56 ± 5.25	25.84 ± 4.86	36.02 ± 5.09	27.51 ± 7.98
		200	10.39 ± 5.28	5.04 ± 2.67	12.39 ± 3.07	3.53 ± 0.52
		220	1.59 ± 1.18	0.31 ± 0.2	2.87 ± 1.64	0.64 ± 0.28
AM/PG	10	150	36.65 ± 4.22	41.02 ± 11.95	40.91 ± 3.08	46.42 ± 7.84
		180	25.16 ± 6.45	14.79 ± 4.98	33.21 ± 6.17	20.31 ± 6.53
		200	12.01 ± 6.52	1.23 ± 0.65	12.26 ± 3.75	2.22 ± 0.22
		220	3.44 ± 1.98	0.24 ± 0.86	3.83 ± 2.7	0.92 ± 0.45
–	–	150	55.97 ± 11.37	55.97 ± 5.82	55.02 ± 8.69	48.79 ± 13.97
		180	50.98 ± 6.35	32.13 ± 8.63	55.61 ± 10.41	40.54 ± 12.36
		200	33.23 ± 8.31	21.18 ± 3.64	31.84 ± 7.41	27.25 ± 9.76
		220	4.46 ± 1.18	0.47 ± 0.75	3.89 ± 0.65	0.89 ± 0.82
Control			52.99 ± 8.84	49.54 ± 9.83	-	-

pport-Gratis.com

Independent of the nature and concentration of the vinylic monomers used, all blocks cured at 150 and 180°C present no improvement of durability compared to control samples. Curing at 220°C after vinylic monomer impregnation results in significant durability improvement; all samples were minimally attacked by the tested brown rot and white rot fungi. Treatments performed at 200°C generally did not improve decay durability, although some decay durability was observed in some cases depending on the vinylic monomer solution, fungal strain and wood species that were used. According to these results, it appears that thermal modification and treatment intensity, which are directly connected to final treatment temperature, are the primary considerations in the improvement of durability. The impregnation of low amounts of vinylic monomers in the wood have no effect on durability as demonstrated by mass losses recorded in samples cured at 150 and 180°C, similar to those observed for controls. At higher temperature (220°C), the improvement of durability is similar to that described in the literature during thermal modification (Hakkou *et al.* 2005, Welzbacher *et al.* 2007) indicating that a given level of thermodegradation of wood cell wall polymers should be reached to insure durability against fungi.

The effect of different treatments on termite resistance is described in tables 5 and 6.

Table 5. Weight losses and standard deviation of pine wood samples subjected to termite attack

Treatment			Weight loss (%)		Survival rate (%)	
Additive	Concentration (%)	Temperature (°C)	Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching
PGMA	5	150	12.74 ± 1.2	15.68 ± 0.2	74	81
		180	13.58 ± 0.76	14.74 ± 1.25	64	77
		200	17.18 ± 3.01	20.79 ± 2.77	82	68
		220	4.17 ± 1.18	8.11 ± 1.5	23	35
PGMA	10	150	13.19 ± 1.44	13.45 ± 1.3	80	76
		180	14.09 ± 1.72	15.93 ± 0.68	73	84
		200	9.32 ± 2.55	13.66 ± 1.55	29	60
		220	3.95 ± 0.74	5.57 ± 2.31	8	24
AM/PG	5	150	9.07 ± 0.61	9.26 ± 0.57	57	53
		180	6.24 ± 1.52	9.55 ± 2.77	25	51
		200	9.11 ± 1.02	10.14 ± 2.57	45	45
		220	5.69 ± 0.51	6.74 ± 0.75	4	20
AM/PG	10	150	2.32 ± 0.58	3.57 ± 1.12	0	6
		180	2.68 ± 0.14	4.88 ± 1.69	0	15
		200	3.03 ± 0.96	4.59 ± 1.81	0	17
		220	1.66 ± 0.46	4.16 ± 0.22	3	5
–	–	150	10.26 ± 0.71	15.38 ± 2.43	66	79
		180	15.17 ± 1.04	17.82 ± 1.92	78	81
		200	16.64 ± 0.38	19.65 ± 3.36	78	79
		220	20.38 ± 4.87	21.75 ± 4.02	72	80
Control			10.64 ± 1.19		75	

Table 6. Weight losses and standard deviation of beech wood samples subjected to termite attack

Treatment			Weight loss (%)		Survival rate (%)	
Additive	Concentration (%)	Temperature (°C)	Before leaching	After leaching	Before leaching	After leaching
PGMA	5	150	10.32 ±2.02	9.63 ±1.36	88	77
		180	9.26 ±0.97	11.41 ±1.01	76	73
		200	8.9 ±2.29	12.9 ±0.86	66	79
		220	5.41±0.03	8.91±2.05	27	45
PGMA	10	150	9.27 ±0.43	9.16 ±1.52	74	70
		180	8.38 ±1.61	9.21 ±0.43	64	72
		200	7.87 ±2.57	10.84 ±0.55	63	58
		220	3.38 ±2.35	6.45 ±2.98	17	40
AM/PG	5	150	6.08 ±1.26	6.3 ±1.66	53	44
		180	6.32 ±1.05	9.76 ±2.25	55	68
		200	5.75 ±2.16	8.29 ±0.43	47	61
		220	3.16 ±0.49	3.71 ±0.38	11	19
AM/PG	10	150	4.4 ±1.19	5.32 ±1.01	45	54
		180	3.51 ±0.11	5.9 ±0.44	32	45
		200	3.55 ±1.41	6.9 ±3.32	39	40
		220	2.39 ±0.24	3.4 ±0.49	0	17
–	–	150	7.96 ±2.15	9.32 ±1.05	73	73
		180	8.71 ±0.94	11.75 ±1.13	73	81
		200	10.26 ±2.11	14.74 ±1.75	85	84
		220	12.36 ±3.09	14.71 ±2.21	71	75
Control			13.82 ±2.14		82	

Without vinylic monomer impregnation, heat-treated as well as control wood samples were strongly degraded by termites. For both wood species, termite durability decreases with the intensity of thermal modification; samples cured at higher temperatures are generally more susceptible to termite attack than samples cured at lower temperatures. For pine wood, all heat-treated samples present a higher degree of attack than untreated samples, while for beech wood samples, controls were slightly more degraded than heat treated samples. In all cases, the rate of survival of termites at the end of the test is high, indicating that thermally modified samples were not toxic for termites. These results are in good agreement with the results reported by Sivrikaya *et al.* (2015): thermal modification did not improve durability of naturally non-durable species to termite attack. Similarly, Shi *et al.* (2007) reported that termite susceptibility of thermally modified aspen, jack pine, and yellow-poplar was comparable to that of untreated controls. At the same time, these authors reported that significantly higher termite attack occurred on thermally modified Scots pine wood compared to untreated wood.

The behaviour of resin-impregnated samples subjected to thermal modification is quite different. Indeed, contrary to non-impregnated samples, termite durability increases as the treatment temperature increases for both wood species. After thermal treatment at 220°C, resin impregnated samples present a significant durability improvement towards termite attack, with the mass losses being relatively low comparatively in all cases compared to those recorded for controls; the rate of termite survival is weak. The amounts of vinylic monomers in the impregnation solution positively influence the durability of wood; samples treated with a 10% vinylic monomer solution present the highest durability to termites. After leaching, the termite resistance decreases slightly for most of the treatments but remains better for impregnated heat-treated samples. These results corroborate our previous findings (Salman et al., 2016), suggesting a synergistic effect between chemical and thermal modifications for the improvement of termite durability. Considering the thermal stability of wood and different resins at 220°C reported in figure 1, it is assumed that different thermal degradations involving radical formation and possible recombination of these radicals may occur. These reactions may be the source of thermal degradation products presenting toxic properties for termites. Alternatively, the modification of wood cell wall polymers could render the modified wood substrate inadequate as a nutrition source for insects. The fact that durability is maintained after leaching suggests that the modification of the wood cell wall polymer is the

primary reasons for the improvement of durability. This result suggests that the treatment may be considered as a non-biocide treatment. However, further experiments are necessary to confirm these assumptions. From a more applied point of view, such treatments can be relatively easily applied at industrial scale, vacuum pressure impregnation and thermal modification technologies being already available. Even if the cost of vinylic monomers is difficult to estimate, it can be assumed that utilization of polyglycerol, considered as an industrial by-product, will not be limiting for the development of such treatments. Moreover, wood chemical modification with both polyglycerol derivatives may be considered as "non biocide" treatments as demonstrated by the important weight losses measured for samples cured at 150°C after exposure to termites or fungi. At higher temperature, chemical and thermal modifications appeared to act synergistically allowing achieving full protection of wood samples against termites and fungi without the any biocide utilization, which may be of valuable interest for the development of more environmentally wood preservation processes.

4. CONCLUSION

The results presented in this study confirm our previous findings that impregnation of aqueous solutions of vinylic monomers before thermal modification improves the termite durability of heat-treated wood. An impregnation of a 10% aqueous solution of maleic anhydride/polyglycerol adduct (MA/PG) or polyglycerolmethacrylate (PGMA) followed by thermal modification at 220°C improves the durability of the material towards termites, while control samples that were heat treated at 220°C were strongly attacked. At the same time, vinylic monomers impregnated in heat-treated samples impart high durability against decay due to the effect of thermal modification. In all cases, similar results were also obtained after leaching, indicating that such treatment would be appropriate for exterior applications. These combinations of chemical and thermal modifications therefore appear useful in termite-infested areas, providing additional application areas for heat-treated products. Termite durability improvements appear to be due to a synergistic effect between chemical and thermal treatments. Further investigations are necessary to study the exact reasons for this durability improvement and modification of wood cell wall polymers in the presence of vinylic monomers during thermal modification.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 “Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand’Est” (Competitiveness Fibres Cluster). LERMAB is supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" programme (ANR-11-LABX-0002-01, Lab of Excellence ARBRE).

REFERENCES

BRAVERY AF (1979) A miniaturised wood-block test for the rapid evaluation of wood preservative fungicides. In: Screening techniques for potential wood preservative chemicals. Proceedings of a special seminar held in association with the 10th annual meeting of the IRG, Peebles 1978. Swedish Wood Preservation Institute Report No. 136. Stockholm.

CHAOUCH M., PÉTRISSANS M., PÉTRISSANS A., GÉRARDIN P. (2010) Utilization of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polym Degrad Stab, 95: 2255-2259.

CHAOUCH M., DUMARÇAY S., PÉTRISSANS A., PÉTRISSANS M., GÉRARDIN P. (2013) Effect of heat treatment intensity on some conferred properties of different European softwood and hardwood species. Wood Sci Technol, 47, 4: 663-673.

NF X 41-569, 2014. Wood preservatives, Laboratory method for obtaining samples for analysis to measure losses by leaching water or synthetic sea water. French standardization committee.

EN 113, European committee for standardization (1986). Wood preservatives - determination of toxic values of wood preservatives against wood destroying basidiomycetes cultured on agar medium.

EN 117, European committee for standardization (2013). Wood preservatives - Determination of toxic values against *Reticulitermes* species (European termites) (laboratory method).

ESTEVES B.M., PEREIRA H.M. (2009) Wood modification by heat treatment - A review. Bioresources, 4, 1: 370-404.

GASCÓN-GARRIDO P., OLIVER-VILLANUEVA J.V., IBIZA-PALACIOS M.S., MILITZ H., MAI C., ADAMOPOULOS S. (2013) Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (Reticulitermes spp.). Int Biodeter Biodegr, 82, 13-16.

GÉRARDIN P. (2016) New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood - a review. Annals of Forest Science, DOI 10.1007/s13595-015-0531-4.

HAKKOU M, PÉTRISSANS M, GÉRARDIN P, ZOULALIAN A. (2005) Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. Polymer Degradation and Stability. 91(2), 393-397.

MILITZ H. (2002) Thermal treatment of wood: European processes and their background, The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 02-40241.

MBURU F., DUMARÇAY S., HUBER F., PÉTRISSANS M., GÉRARDIN P. (2007) Evaluation of thermally modified Grevillea robusta heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: Characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. Bioresour Technol, 98: 3478-3486.

ROUSSEL C., MARCHETTI V., LEMOR A., WOZNIAK E., LOUBINOUX B., GÉRARDIN P. (2001) Chemical modification of wood by polyglycerol /maleic anhydride treatment. Holzforschung, 55: 57-62.

SALMAN S., PÉTRISSANS A., THÉVENON MF., DUMARÇAY S., PERRIN D., POLLIER B., GÉRARDIN P. (2014) Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification - Effect of additives on boron leachability. Eur. J. Wood Prod. 72:355-365.

SALMAN S., PÉTRISSANS A., THÉVENON MF., DUMARÇAY S., GÉRARDIN P. (2016) Decay and termites resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment. Eur. J. Wood Prod. 74:37-42.

SHI JL., KOCAEFE D., AMBURGEY T., ZHANG JL. (2007) A comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treated wood. Holz als Roh und Werstoff 65(5), 353-358.

SIVRIKAYA H., CAN A., DE TROYA T., CONDE M. (2015) Comparative biological resistance of differently thermal modified wood species against decay fungi, *Reticulitermes grassei* and *Hylotrupes bajulus*. Maderas-Cienca Y Technologia 17(3), 559-570.

SOULOUNGANGA P., MARION C., HUBER F., GÉRARDIN P. (2003) Synthesis of Polyglycerol Methacrylate and its Application to Wood Dimensional Stabilization. J Appl Polym Sci, 88: 743-749.

SURINI T., CHARRIER F., MALVESTIO J., CHARRIER B., MOUBARIK A., CASTÉRA P., GRELIER S. (2012) Physical properties and termite durability of maritime pine Pinus pinaster Ait heat-treated under vacuum pressure. Wood Sci Technol, 46: 487-501.

WANG, C.L., LIN, T.S., LI, M.H. (2002) Decay and termites resistance of planted tree sapwood modified by acetylation, Taiwan Journal of Forest Science, 17(4), 483-490.

WELZBACHER C., BRISCHKE C., RAPP A. (2007) Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. Wood Material Science and Engineering. 2(2), 66-76.

Les résultats obtenus confirment la possibilité de développer des traitements ne faisant pas intervenir de biocides permettant d'améliorer la résistance des bois traités thermiquement vis-à-vis de l'attaque des termites. En l'absence de borax, une température de traitement supérieure à 200°C est nécessaire pour améliorer la durabilité du bois vis-à-vis des agents de pourriture blanche et brune. De la même manière, l'amélioration de la durabilité vis-à-vis des termites survient en présence des deux dérivés du glycérol pour des températures de traitements thermiques supérieures à 200°C suggérant de possibles réactions chimiques entre les produits de dégradation du bois résultant du traitement thermique et les dérivés du glycérol imprégnés dans le bois pouvant être à l'origine de l'amélioration de la durabilité du bois. Toutefois, des études plus approfondies sont nécessaires pour déterminer avec précision l'origine de l'amélioration de la durabilité. Ces résultats permettent d'envisager le développement de traitements totalement non biocides pouvant être utilisables dans des conditions extérieures dans des régions ou le risque termites existe, permettant ainsi d'élargir les champs d'utilisation des bois traités thermiquement.

3.3 FIXATION DU BORE À L'AIDE D'UNE RÉSINE PHÉNOL FORMALDÉHYDE

Le méthacrylate de polyglycérol et le pé-polymère polyglycérol/anhydride maléique étant tous deux des produits en cours de développement au niveau laboratoire, il nous a semblé intéressant d'étudier une autre résine de fixation plus facile à mettre en œuvre au niveau industriel comme le résine phénol formaldéhyde en utilisant une méthodologie de plan d'expérience. Nous avons choisi pour cette étude un plan d'expérience composite 3 points centraux. Les principaux paramètres étudiés sont la concentration de borax (0, 2 et 4% BAE), la concentration de résine phénolique (5, 12.5 et 20%), la température de traitement (150, 185 et 220°C) et le temp de cuisson (5,12.5 et 20 h). Les réponses retenues pour ce plan d'expériences sont le gain de masse après imprégnation, la perte de masse après traitement thermique et le taux de bore restant après lessivage.

Dual treatments involving borax/phenol-formaldehyde impregnation followed by thermal modification: Optimization of the treatment by Surface Response Methodology and effect on decay and termite resistance

Solafa SALMAN[1], Marie France THEVENON[2], Anélie PETRISSANS[1], Stéphane DUMARCAY[1], Philippe GERARDIN[1]

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

[2] Laboratoire de préservation des bois, CIRAD, UR 114, TA B 11/16, 73 rue Jean François Breton, F-34398 Montpellier Cedex 5, France

ABSTRACT:

This study determined the factors influencing the boron content after leaching of pine blocks impregnated with aqueous solution of phenol-formaldehyde (PA) resin with or without borax and subjected to heat treatment by response surface methodology. An experimental design permits to analyze the effects of heat treatment temprature (150,185 and 220°C), curing time (5, 12, 5 and 20 hours), resin concentration (5, 12.5, and 20%) and boron concentration BAE (0, 2, and 4 %) on the mass gain, boron content as well as degradability. After leaching, the treated samples with 20% PF, and 220°C had high boron content as well as the heating time had no significant influence on the boron content after leaching. Decay and termite resistance were also studied for treatments involving impregnation of samples with 10% of PF alone or in the presence of borax, followed by curing at 220°C for 5 h. The results of this study indicated that the decay and termite resistance of all samples pretreated and leached is sufficient to envisage use class 3 and 4 applications.

Keywords: phenol-formaldehyde resin, boron, leaching, heat treatment wood, response surface methodology

1. Introduction

Heat treatment of wood is one of the alternatives used to impove wood properties such as dimensional stability and decay resistance (Pétrissans et al., 2005; Chaouch et al., 2010; Candelier et al., 2013;Sivrikaya et al., 2015). It is applied to improve quality of surface treatments, the performance of preservatives such as CCB and CCA and to reduce equilibrium moisture content (Unsal et al., 2003; Hakkou et al., 2005).On the other hand, the mechanical properties of the wood decrease (Perçin et al., 2015; Turkoglu et al., 2016). As a matter of fact, heat treatment leads to significant changes in the chemical structure of the wood cell wall

Rapport-Gratuit.com

components such lignin and hemicelluloses (Tjeerdsma and Militz, 2005).The changes of the chemical composition of wood, depend on the temperature and the heating time (Esteves and Pereira, 2008). These changes improve the resistance of modified wood against decay fungi but heat treatment is not sufficient to protect wood against termite degradation , nor for ground contact applications in the presence of soft rots (Nunes et al., 2004; Doi et al., 2005; Mburu et al., 2007; Mohareb et al., 2011; Surini et al., 2011; Oliver-Villanueva et al., 2013; Sivrikaya et al., 2015; Salman et al., 2016). The combined use of heat treatment and treatment based on boron compounds may be help to solve these problems allowing application of thermally modified wood in use Classes 3 and 4, and in the presence of termites. Boron compounds used as wood preservatives are effective against fungal decay and termite damage. However, boron is rapidly leached out from treated wood when used in damp environments limiting its utilization in wood preservation (Kartal, 2006; Salman et al., 2014). Most of the current researches on boron as wood preservatives are oriented towards its fixation in wood leading to different solutions to improve its fixation and reduce its solubility (Thevenon et al., 1997; Kartal and Green, 2003,; Mohareb et al., 2010; Obanda et al., 2008; Obounou-Akong et al., 2015; Salman et al., 2016). More recently, borax has been associated to different polyglycerol derivatives aimed to polymerize and fix boron after thermal modification (Salman et al.; 2014, 2016). Such treatment permitted to protect efficiently wood from decay but also from termites attack even after leaching. Morever, it has been also shown that treatment with 10 or 20% PG derivatives associated to 220°C thermal treatment allowed to protect wood from termite attack even without addition of boron. However, PG derivatives used in these studies were not easily available at industrial scale, necessitating additional studie before thier utilisation on the markets. For this reason, phenol formaldehyde resin which has been widely used until now in wood industry has been envisaged as fixation resin for limiting boron depletion after leaching. Phenolic resins were the first synthetic polymers used as matrix for composites of high performance but also as adhesives for production of wood panels (Kawamoto et al., 2010). Phenol formaldehyde resin has long been known as an effective product to improve the dimensional stability, the strength and the fire resistance of wood. (Shams and Yano, 2010; Lee and Ashaari, 2015). In addition, phenolic resin treatment improve the resistance of treated wood against both fungal and termite attack (Gusse et al., 2006). In this study Phenol formaldehyde (PF) resin was impregnated with or witout borax and polymerized in-situ by heat treatment to improve boron fixation into wood after leaching in order to enhance the durability against fungi and termites. This article relates the optimization of the heat treatment

conditions and the concentration of resin for improvement of boron content after leaching.

2. Experimental

2.1. Materials

Mini-blocks (30 x15 x 5 mm^3 L, R, T) of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris L.*) were used throughout this study. Wood specimens were oven dried at 103°C for 48 h prior to their impregnation and weighed (m_0).

2.2. Synthesis of phenol-formaldehyde resin

4.9 g of phenol were mixed with 4g of a solution methanol in water (1/4) and 5.4 g of para-formaldehyde in a three-necked glass round bottomed flask. A glass stir rod was inserted in the vertical neck of the flask and connected to an overhead stirrer. A water-cooled condenser was inserted into one of the lateral necks of the flask, and an addition funnel was inserted in the remaining neck. After 10 minutes of agitation in a water bath at 40°C, 0.5 g of a 33% (w/w) aqueous NaOH solution was added to the flask dropwise with the separated funnel three times and every 10 minutes while stirring. The temperature was raised to the reflux. At 80°C, 0.5 g of a NaOH aqueous solution (33% w/w) was added again. The solution was kept at 80°C for 1 h. The temperature was maintained. Finally the solution was cooled to room temperature (20°C) and the product was diluted to adequate concentration for further wood impregnations.

2.3. Blocks impregnation

Different impregnation solutions were prepared with or without sodium tetraborate decahydrate (Borax). Borax concentrations were expressed as Boric Acid Equivalent (BAE). Two BAE concentrations (2 and 4%) and three concentrations of phenol formaldehyde resin (5, 12.5 and 20% w/w) were tested.

Anhydrous wood samples were vacuum treated at 5 mbar for 15 min., impregnated with the different treatment solutions and kept immersed for 30 min at atmospheric pressure. After impregnation, wood samples were kept for 16 hours at ambient temperature, dried at 103ºC for 48 hours and weighed (m_1). The weight percent gain (WPG) was calculated as follows:

$$WPG\ (\%) = 100 \times (m_1 - m_0)/m_0 \quad (1)$$

Where m_0 is the initial anhydrous mass of wood samples without treatment and m_1 is the anhydrous mass of treated wood samples.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.4. Heat treatment

Heat treatment was performed under nitrogen on the different wood samples impregnated with boron solution with or without phenol formaldehyde resin at different temperatures (150, 185 and 220°C) for three different durations (5, 12.5 and 20 hours) in a Carlo Erba GC oven. The oven temperature was increased by 20°C min^{-1} from ambient to final temperature. Temperature was estimated to ± 1% of the set temperature (absolute temperature). Anhydrous weight of the samples after heat treatment was recorded (m_2). Mass loss due to chemical degradation during heat treatment (ML_{TT}) was calculated according to the formula:

$$ML_{TT}\ (\%) = 100 \times (m_1 - m_2) / m_1 \quad \textbf{(2)}$$

Where m_1 is anhydrous mass of treated wood samples and m_2 the oven dried mass of the same sample after heat treatment.

2.5 Boron leaching procedure

Leaching was performed according to a procedure adapted from the NF X 41-569 (2014). Samples were immersed in distilled water (1 volume of wood to 5 volumes of water) and subjected for six leaching periods of increasing duration under continuous shaking at 20°C. Water was replaced for the 1st leaching period after 1 hour, 2 hours and 4 hours. Samples were then removed and kept air drying for 16 hours. Other leaching periods have been conducted for 8 hours, 16 hours and 48 hours with change of water between each. The leached samples were dried to anhydrous state and their weight was recorded (m_3)

$$ML_{leach}\ (\%) = 100 \times (m_2 - m_3) / m_2 \quad (3)$$

2.6 Boron analysis

Boron content was analyzed after mineralization (AWPA, 2008) of treated or untreated wood blocks subjected or not to leaching. For this purpose, blocks were ground to fine sawdust and dried at 103°C until constant mass. 1 g of sawdust was placed in a 100 mL Erlenmeyer flask and 15 mL of concentrated nitric acid added. The flask was heated at 80°C until reddish-brown fumes stopped. Hydrogen peroxide (5 mL) was added drop-wise, and the flask heated at 80°C until total dissolution of organic material. After cooling, the solution was transferred in a 100 mL volumetric flask, rinsed with distilled water and completed to 100 mL. The boron content was determined by ICP-AES with standard solutions ranging from 1 to 500 mg L^{-1}.

2.5 Decay tests

Effect of the treatments on wood decay durability was evaluated using mini block screening tests using three brown rot fungi: *Coniophora puteana, Poria placenta*, and *Gloeophyllum trabeum* (6 replicates for each fungus). Sterile culture medium prepared from malt (40 g) and agar (20 g) in distilled water (1 L), was placed in a culture flask inoculated with a small piece of mycelium of a freshly grown pure culture and incubated for 2 weeks at 22°C and 70 % relative humidity (RH) to allow full colonization of the medium by the mycelium. All wood samples were sterilized by autoclave at 121°C for 20 min. In each culture flask, two impregnated specimens and one control were inserted. Each experiment was replicated three times. Virulence controls were also performed on twelve specimens of Scots pine sapwood. Incubation was carried out for 16 weeks at 22°C, 70 % RH in a climatic chamber. Once the fungal exposure was completed, the mycelium was removed and the specimens were then dried at 103°C, and their final weight was recorded (m_4). Weight loss (WL) was expressed as a percentage of the initial oven-dry weight of the wood sample according to the formula:

$$WL\ (\%) = 100 \times (m_0 \text{ or } m_2 \text{ or } m_3 - m_4) / m_0 \text{ or } m_2 \text{ or } m_2 \quad (4)$$

where m_4 is the final anhydrous mass of wood samples after fungal exposure, m_0 is the initial anhydrous mass of wood samples without treatment corresponding to the controls, m_2 is the anhydrous mass of the PF impregnated or not wood samples cured at 220°C before leaching and m_3 is the anhydrous mass of the PF impregnated or not wood samples cured at 220°C after leaching.

2.6 Termite resistance tests

Termite resistance was evaluated using *Reticulitermes flavipes* (ex. *santonensis*) termites using a non-choice test based on the guidelines of the European standard EN 117 (2013). Prior to the test, each sample was dried at 103°C in order to obtain its anhydrous initial weight (m_0, or m_1 or m_2). For each treatment and controls, three replicates were tested for their resistance towards termites. Each sample was placed in a 9-cm diameter Petri dish containing 40 g of Fontainebleau sand (4 vol sand/1 vol deionized water). The samples were placed on a plastic mesh in order to avoid water logging. A total of 50 termite workers, one nymph and one soldier were then introduced onto the sand. Ten specimens of Pine sapwood controls were tested in the same manner. The Petri dishes were placed in a dark climatic chamber at 27°C with RH above 75 %. After 4 weeks, the samples were removed, cleaned of sand and the survival rate of the termites was calculated. The samples were given a visual rating according to the guidelines of EN117 with adjustement regarding the sample sizes. The visual rating of the termites attack was expressed by the numbers : 0 no attack , 1 attack attempt , 2 slight

attack, 3 medium attack ,4 severe attack (Table 4). The samples were then dried at 103°C and their weight loss (as a percentage of initial weight, m_0, or m_1, or m_2 was calculated as previously described. in Eq 4). JMP 11 program (SAS, Institute Inc., Cary, NC, USA) was used for regression analysis and analysis of variance (ANOVA).

2.7 Response Surface Methodology

In order to determine the optimal conditions to keep maximal boron content after leaching in the samples, an experimental design with response surface methodology was set up. The experimental design allows studying a phenomenon that can be explained by a quadratic model Equation 5. In general, these variables are the values of the levels different factors studied. The coefficients of each term are the value taken by the different effects. β_0 is a constant coefficient which is the average of all plan responses experiences, β_i is the coefficient of the factors i , X_i is the level of the factors i, X_j is the level of the factors j, Bij is the coefficient of the first order interaction between the factor i and j, and βii is the coefficient of the quadratic term of the coefficient i.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=0}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i,j=0}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=0}^{k} \beta_{ii} x_i^2 \tag{5}$$

Four factors were studied in this experimental design and their effects on the Mass loss, mass gain and boron content were determined. The experimental design was a central composite design, and it is shown in (Table 2). For this experimental design, the experimental domain is presented in the (Table 1). The results were analyzed using the JMP 11 program (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). The optimal region were calculated through the first derivate of the mathematical function. Thus, the optimal point was determined by solving the first grade system formed by first derivate equations equal to zero.

3. Results and discussion

Response Surface Experimental Design Analysis:

Response surface methodology selected to optimize the boron content on pine sapwood samples is a central composite plan. This type of method permits studying the phenomenon describing the responses with the factors investigated by a quadratic model. The experimental design was made by the use of reduced centered variables for designate different levels of factors. Indeed, these variables are centered at 0 and they are reduced to the interval [-1, + 1].

The factors analyzed and their levels selected are presented in (Table 1). The response surfaces are presenting only the significant effects.

Table1. Factors and coded level of Experimental Domain of Central Composite Design

Factors	**Level**		
Coded level	-1	0	1
1- Temperature treatment (°C)	150	185	220
2- Curing time (h)	5	12,5	20
3- Boron concentration (%)	0	2	4
4- PF Concentration (%)	5	12,5	20

Table 2 Factors, coded levels, and Responses of Central Composite Experimental Design

Run	**Configuration**	**Experimental Factor**				**Responses**			
		Temperature	**Curing Time**	**PF(%)**	**BAE (%)**	**Mass Loss(%)**	**Mass Gain %**	**Boron content ppm**	
								Before Leaching	**After Leaching**
1	----	-1	-1	-1	-1	0.91	7.34	0.96	0
2	---+	-1	-1	-1	1	0.81	11.86	10.95	2.98
3	--+-	-1	-1	1	-1	1.8	32.8	0.94	0
4	--++	-1	-1	1	1	1.55	31.03	12.43	7.71
5	-+--	-1	1	-1	-1	1.28	7.34	0.94	0
6	-+-+	-1	1	-1	1	1.34	11.86	11.46	3.07
7	-++-	-1	1	1	-1	2.64	32.8	0.83	0
8	-+++	-1	1	1	1	1.97	31.03	12.74	8.65
9	+---	1	-1	-1	-1	6.97	7.34	0.66	0
10	+--+	1	-1	-1	1	5.08	11.86	12.59	4.33
11	+-+-	1	-1	1	-1	10.71	32.8	0.4	0
12	+-++	1	-1	1	1	6.07	31.03	11.66	11.5
13	++--	1	1	-1	-1	10.48	7.34	0.33	0
14	++-+	1	1	-1	1	6.89	11.86	12.5	4.95
15	+++-	1	1	1	-1	14.98	32.8	0.17	0
16	++++	1	1	1	1	7.48	31.03	7	13.48
17	a000	-1	0	0	0	0.83	21.55	6.91	7.84
18	A000	1	0	0	0	7.87	21.55	4.4	9.2
19	0a00	0	-1	0	0	2.23	21.55	6.06	7.86
20	0A00	0	1	0	0	3.85	21.55	5.48	7.02
21	00a0	0	0	-1	0	3.06	9.97	6.71	2.54
22	00A0	0	0	1	0	4.93	33.93	3.76	7.95
23	000a	0	0	0	-1	3.74	19.89	0.65	0
24	000A	0	0	0	1	2.63	25.07	14.29	8.46
25	0	0	0	0	0	3.29	21.55	5.4	8.17
26	0	0	0	0	0	3.29	21.55	5.4	8.17
27	0	0	0	0	0	3.29	21.55	5.4	8.17

Table 3 Analysis of Central Composite Experimental Design for Quadratic Mode

Coefficients	**Mass Loss**	**Gain Mass**	**Boron content after leaching**	**Boron content before leaching**
β0	3,2189	21,9693	7,6531	21,7395
β1	3,5222 ****	–	0,7338 ****	0,3428 °
β2	0,8211 ****	–	0,155 °	-0,1233 °

β3	-1,0939 ****	0,8989 ****	3,6188 ****	18,2011 ****
β4	0,8506 ****	11,2489 ****	1,7455 ****	-2,3161 ****
β12	0,5525 ***	–	0,0981 °	0,5181 °
β14	0,3875 **	–	0,3369 °	0,5765 °
β24	0,045 °	–	0,1381 °	-0,2056 °
β13	-1,0413 ****	–	0,7406 ***	0,1669 °
β23	- 0,3013 *	–	0,2269 °	-0,2768°
β43	-0,4713 ***	-1,5725 ****	1,6256 ****	-2,1919****
β11	1,1667 ***	–	1,1254 **	-0,07443 °
β22	-0,1433 °	–	0,0454 °	0,3507 °
β44	0,8117 **	-0,2288 °	-2,1496 ****	-2,5142**
β33	0,0016 °	0,3011 °	-3,1646 ****	-1,5492°
R2	0,9871	0,9963	0,9842	0,9951
R2Adjusted Residual Standret	0,972	0,9921	0,9657	0,9894
Error RMSE	0,588	0,8429	0,7812	1,5965
Variance analysis				
Fexp	65,5373	235,1	53,2823	174,462
Prob>F	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Significant Factors: P value <0,0001 = ****; P value <0,001 = ***; P value <0,01 = **;				
P value <0,05= *; P value <0,1 = °				

All the tests and results of central composite experimental design are shown in Table 2 as well as the statistical analysis of variance and coefficients of response surface are shown in Table 3. The R^2 and R^2 adjusted were acceptable for studied surfaces responses. The analysis of variance was used to determine the standard deviation of coefficients and the significant factors. The F test value for variance analysis was good with a p-value lowers than 0.01. A p-value lower than 0.05 is considered as a limit, even though a p-value of 0.1 is still significant but p-value <0.1 is insignificant (Table 3).

Analysis of the mass gain:

Figure 1 shows the response surfaces obtained for mass gain represented as a function of PF concentration and boron concentration.

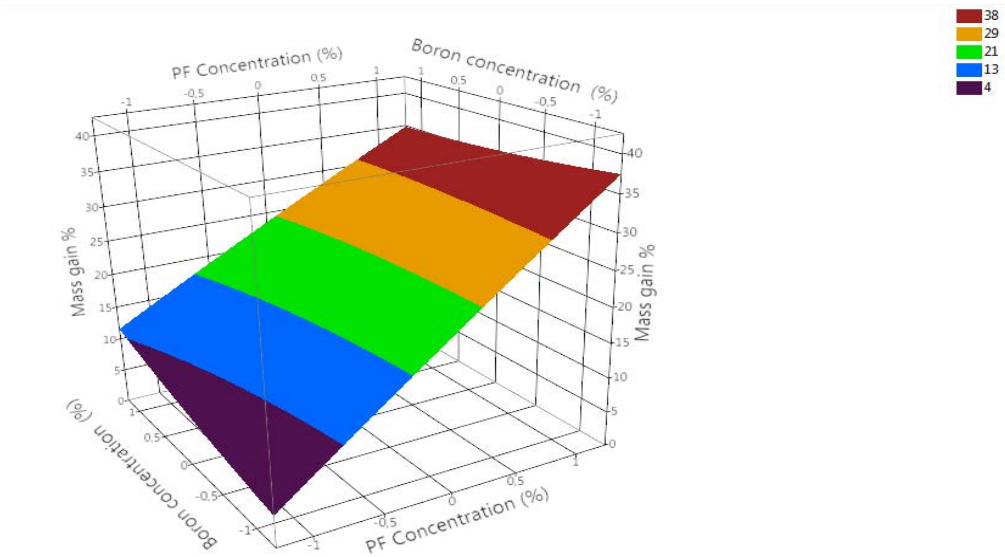


Figure 1 Response surfaces obtained for the mass gain as a function of the resin concentration and the boron concentration

These response surfaces are presented by three levels 1, 0 and -1 for each factor. The most influential factors were the PF concentration β4 and the boron concentration β3. All quadratic effects were negligible on the mass gain. The interaction between PF concentration and boron concentration (β34) had also a significant effect, the mass gain attains the optimal for the PF concentration 20% whatever the boron concentration. On the other hand, all the other interactions were negligible.

Analysis of the mass loss due to thermal treatment:

The most significant effects were the four main factors studies (temperature β1, curing time β2, boron concentration β3, PF concentration β4) and the interaction between temperature of thermal treatment and boron concentration (β13).The interaction between curing temperature and curing time (β12) as well as between PF concentration and boron concentration (β43) were also significant. The mass loss was influenced also by the quadratic effect of the temperature (β11) and the quadratic effect of the PF concentration (β44). The effects of the interaction between thermal temperature treatment and PF concentration (β14) as well as between curing time and boron concentration (β23) had a slight influence on the mass loss. The quadratic effect of the curing time (β22) and of the boron concentration (β33) was negligible (Table 3). Response surfaces obtained indicatde that the mass loss due to thermal treatment clearly increased with increasing of curing temperature (220°C) and PF concentration (20%) (Figure2). In addition, the decrease of boron concentration increases the mass loss which reaches an optimal when PF concentration was 20% (Figure 3). For high

temperature of treatment, the mass loss increases with decreasing of the boron concentration (Figure 4). The effect of temperature was also higher for high a curing time, meanining that the interaction between curing time and temperature was important (Figure 5).

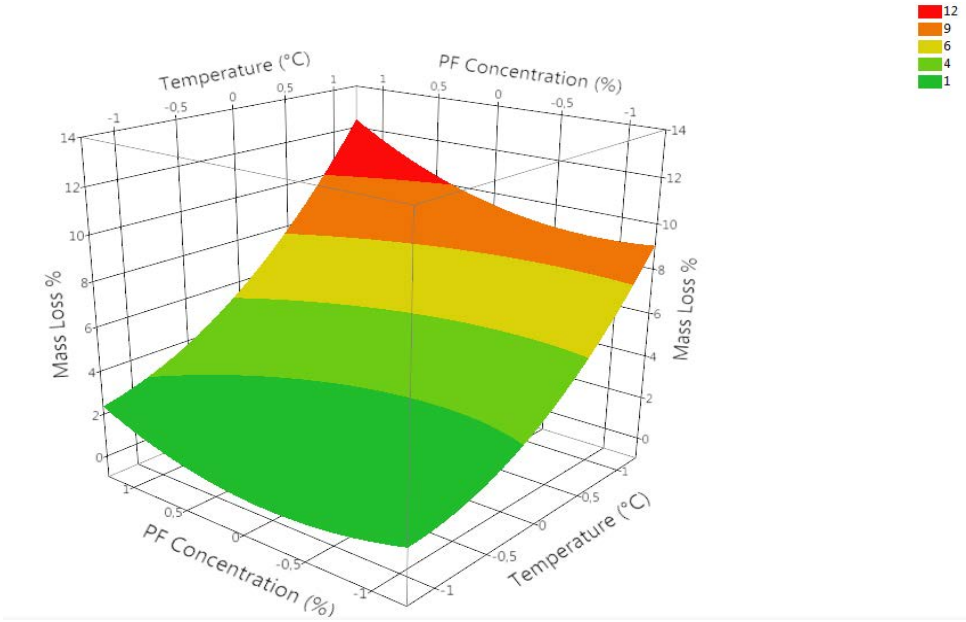


Figure 2 Response surfaces obtained for the mass loss as a function of PF concentration and temperature of heat treatment

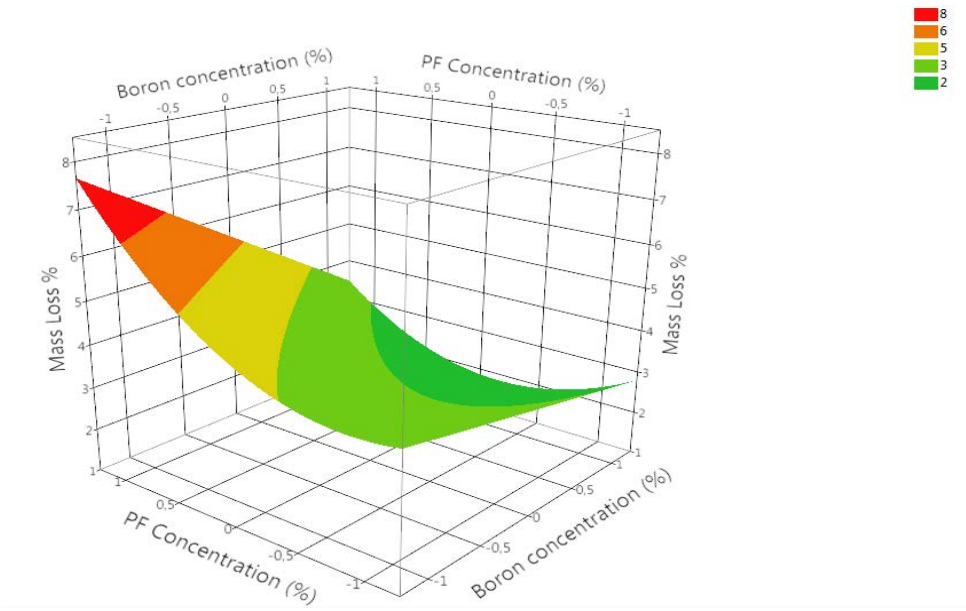


Figure 3 Response surfaces obtained for the mass loss as a function of PF concentration and boron concentration

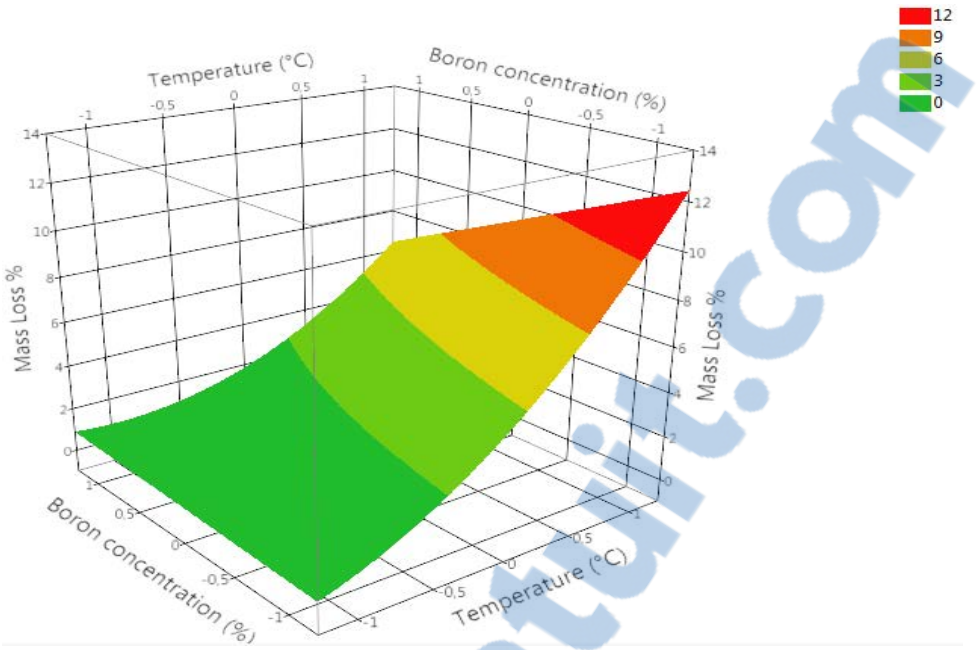


Figure 4 Response surfaces obtained for the mass loss as a function of temperature treatment and boron concentration

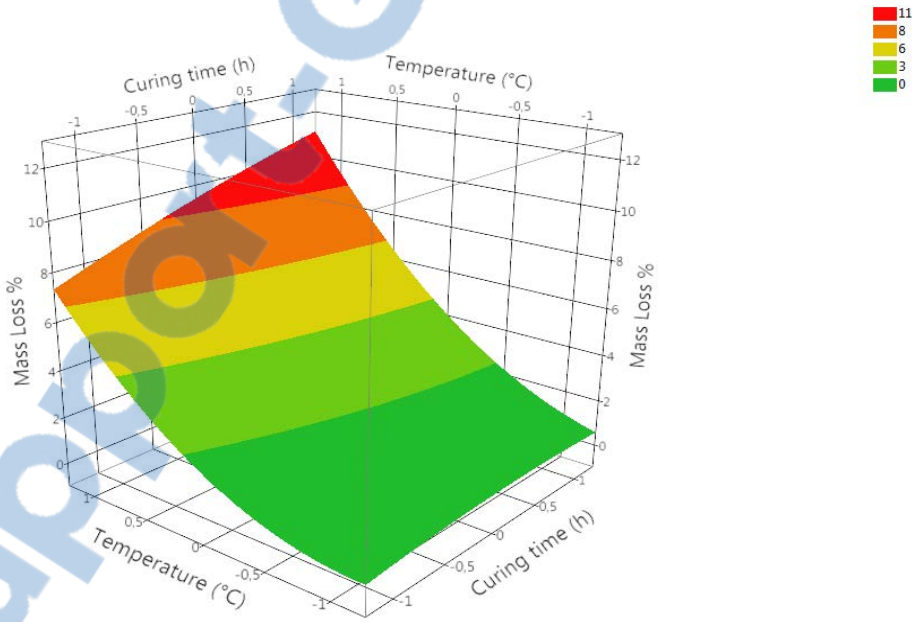


Figure 5 Response surfaces obtained for the mass loss as a function of temperature treatment and curing time

Analysis of the boron content

Figure 6 presents boron content in imprenated wood before leaching as function of PF and boron concentration.

Rapport-Gratuit.com

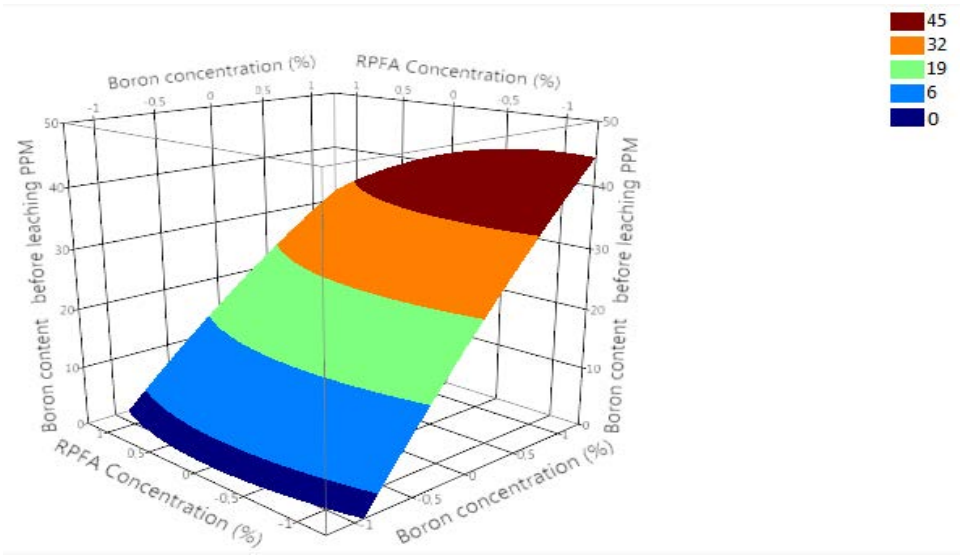
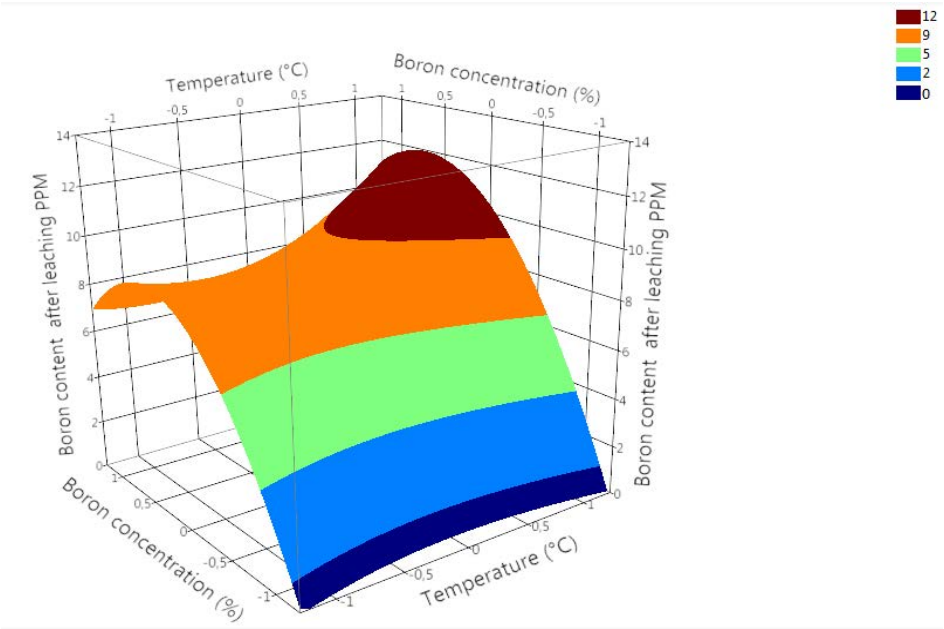


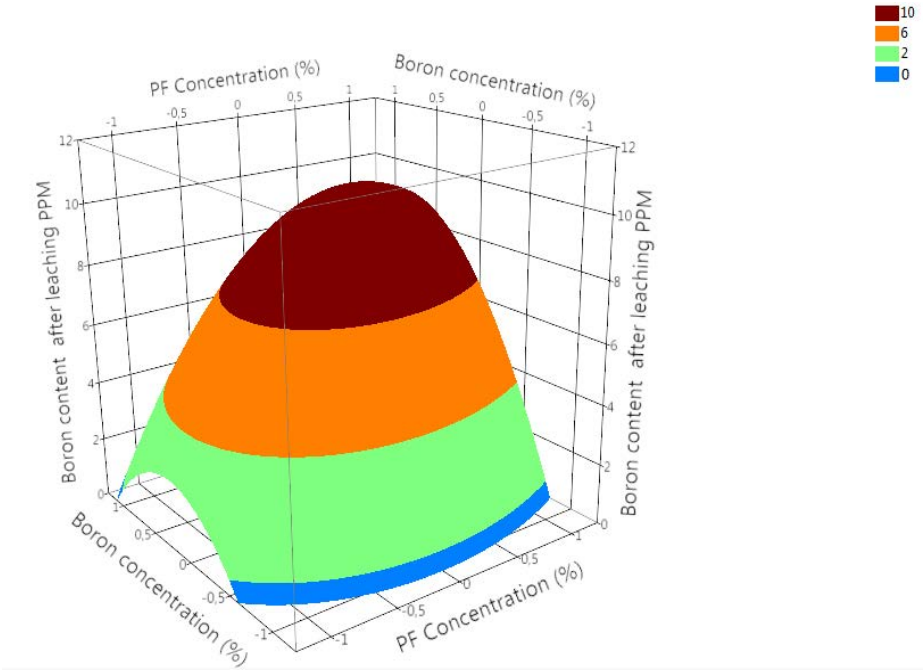
Figure 6 Response surfaces obtained for the boron content before leaching

The most significant effects on the boron content before leaching were those of the PF concentration β4, boron concentration β3, then the interaction between boron concentration and PF concentration (β34) and the quadratic effect of the PF concentration β44. Boron content increased with high boron concentration and reached a maximum of 50 at 5% of PF concentration.

After leaching, the boron content in samples was mainly influenced by the main effects of the temperature β1, PF concentration β4 and concentration boron β3. The effects of the interaction between boron concentration and PF concentration β43 also between temperature of treatment and boron concentration β13 were significant. In addition the quadratic effect of three factors temperature β11, resin concentration β44 and boron concentration β33 had an important effect on the boron content after leaching. Other effects were negligible (Table 3). Figure 7(a.b) depicts the interaction effect of temperature or PF concentration and boron concentration. It appears that higher boron content is found at high temperature and high PF concentration. It was shown that the boron retained decreased with decreasing the temperature of heat treatment at the same concentration of boron. In addition the decrease in PF concentration reduced the boron content after leaching. As a result of this study, the optimum conditions for the boron retained in the samples after leaching are high PF concentrations (20%), high boron concentration (4% BAE) and high temperature of treatment (220°C). Time seems not to be an important parameter



(a)



(b)

Figure 7 Response Surfaces obtained for the boron content after leaching

Decay resistance and Termites resistance

Based on experimental conditions defined previously, pretreated samples with phenol-formaldehyde resins 10% in the presence of boron or not, and followed by heating at 150°C or 220°C were exposed to different durability tests against decay fungi and termites (Table 4, 5).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

There were statistically important differences between the weight loss in control and treated specimens exposed to laboratory termite resistance tests for 4 weeks. All treated samples showed considerably lower weight loss in comparison with control. Treatment of boron with PF improved wood durability against termites for leached and non-leached specimens. Treatment with PF only without boron adition presented also effective protection against termites. PF seems to have an important effect on wood durability independently of borax addition. The difference of results between samples subjected to heat at 150°C and those subjected to heat treatment at 220°C is not evident. As can be seen from (Table 4), the termite mortalities in all treated specimens reached 100 % while 14% of the termites only were dead in control. These results are explained by that the PF and the boron anti-termite properties (toxicity not repellency as the visual rating are 1 at the minimum).

Table 4 Effect of the different treatments on pin durability te termites attacks

Treatment	WPG (%)[a]	ML_{TT} (%)[a]	Leaching	WL (%) [b, c]	Rate of termites mortality (%)	Visual rating (%)
10 % PF, 220°C	11.1 ± 1.3	8.1 ± 1.2	yes	2.1 ± 0.3 BC	100	3
			no	1.5 ± 0.4 BC	100	2(66.7) 3(33.3)
10 % PF, 2 % BAE, 220°C	10.9 ± 2.3	7.5 ± 1.3	yes	1.5 ± 0.4 BC	100	2(66.7) 3(33.3)
			no	1.1 ± 0.3 C	100	1
10 % PF, 4% BAE, 220°C	11.8 ± 2.8	7.2 ± 1.2	yes	1.9 ± 0.1 BC	100	2
			no	2.4 ± 0.3 BC	100	1
10 % PF ,150°C	11.2 ± 1.1	1.1 ± 0.1	yes	1.2 ± 0.2 C	100	2
			no	1.3 ± 0.4B C	100	2(66.7) 3(33.3)
10 % PF, 2 % BAE, 150°C	9.8 ± 2.5	0.7 ± 0.7	yes	2.2 ± 0.5 BC	100	3
			no	1.9 ± 0.2 BC	100	1(66.7) 2(33.3)
10 % PF ,4% BAE, 150°C	13.7 ± 2.6	0.6 ± 0.2	yes	1.4 ± 0.1 BC	100	2(66.7) 3(33.3)
			no	2.9 ± 0.1 B	100	1
Control	_	_	_	11.6 ±1.1 A	14	4

[a] Average value of 42 replicates
[b] Average value of 3 replicates
[c] Values followed by the same letter do not differ significantly (a = 0.05)

Table 5 Effect of the different treatments on pin decay durability

Treatment	Leaching	Weigt loss (%)		
		Poria placenta [a]	*Coniophora puteana* [b]	*Gloeophyllum trabeum* [c]
10 % PF, 220°C	yes	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.5 ± 0.1
	no	0.2 ± 0.3	0.6 ± 0.4	0.2 ± 0.1
10 % PF, 2 % BAE, 220°C	yes	0.9 ± 0.3	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2
	no	1.6 ± 0.6	2.4 ± 0.4	1.8 ± 0.19
10 % PF, 4% BAE, 220°C	yes	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.4	1.6 ± 0.2
	no	2.1 ± 1.7	1.7 ± 1.4	1.5 ± 1.3
10 % PF ,150°C	yes	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.5	0.7 ± 0.1
	no	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1
10 % PF, 2 % BAE, 150°C	yes	0.9 ± 0.6	0.5 ± 2.4	0.8 ± 4.1
	no	2.4 ± 0.6	2.2 ± 0.9	1.7 ± 1.7
10 % PF ,4% BAE, 150°C	yes	0.7 ± 0.3	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.1
	no	1.2 ± 0.6	0.9 ± 1.2	1.1± 0.8
Control		58.7 ± 8.8	53.5 ± 12.2	9.4 ± 5.8

[a.b.c] Average value of 6 replicates

Table 5 shows the high durability conferred by treatments with phenol-formaldehyde resin*s* with or without boron after 16 weeks of screening tests. Practically, all weight losses were blow 2% for the three fungi tested even after leaching. There was no significant difference in fungi weight loss between the leached and non-leached specimens as well as between the pretreatment followed by heating at 150°C or 220°C. Controls were strongly degraded with weight loss around 58% for *Poria placenta,* 53% for *Coniophora puteana*, 9% for *Gloeophyllum trabeum*.

4. Conclusions

The results obtained in this study clearly highlight the possibility of associating thermo-modification treatment and phenol-formaldehyde treatment with or without boron addition to prevent termiteand decay attack. Based on central composite experimental design, the optimum conditions for high boron retention after leaching are high resin concentrations 20%, high boron concentration 4% BAE and high curing temperature 220°C. Curing time seems to have a relatively limited effect on performance of the treatment. Generally, all pretreated samples with or without boron followed by heating at 220°C were resistant to fungi and termites. These results confirm that boron was not necessary for termite protection and the phenol formaldehyde resin with heat treatment has anti-termite and antifungal properties.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Acknowledgments
The authors gratefully acknowledge the financial support of the CPER 2007-2013 "Structuration du Pôle de Compétitivité Fibres Grand'Est" (Competitiveness Fibers Cluster). LERMaB is supported by the French National Research Agency through the Laboratory of Excellence ARBRE (ANR-12- LABXARBRE-01).

REFERENCES

Borredon, E., Deglise, X., and Vaca-Garcia, C. (2009). "Le bois", Encyclopaesia Universalis.

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

Chaouch, M., Pétrissans, M., Pétrissans, A., and Gérardin, P. (2010). Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polym. Degrad. Stab. *95*, 2255–2259.

Doi, S., Kurimoto, Y., Ohmura, W., Ohara, S., Aoyama, M., and Yoshimura, T. (2005). Effects of Heat Treatments of Wood on the Feeding Behaviour of Two Subterranean Termites. Holzforschung *53*, 225–229.

Esteves, B., and Pereira, H. (2008). WOOD MODIFICATION BY HEAT TREATMENT: A REVIEW. BioResources *4*, 370–404.

Gusse, A.C., Miller, P.D., and Volk, T.J. (2006). Fungus growth was inhibited due to poisonous nature of phenol (Okino et al. 2005). Env. Sci Technol *40*, 4196–4199.

Hakkou, M., Pétrissans, M., Zoulalian, A., and Gérardin, P. (2005). Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. Polym. Degrad. Stab. *89*, 1–5.

Kartal, S.N. (2006). Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Boron release and decay and termite resistance. Holzforschung *60*, 455–458.

Kartal, S.N., and Green, F. (2003). Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent. Holz Als Roh- Werkst. *61*, 388–389.

Kawamoto, A.M., Pardini, L.C., Diniz, M.F., Lourenço, V.L., and Takahashi, M.F.K. (2010). Synthesis of a boron modified phenolic resin. J AerospTechnol Manag *2*, 169–182.

Lee, S.H., and Ashaari, Z. (2015). Durability of phenolic-resin-treated sesenduk (Endospermum diadenum) and jelutong (Dyera costulata) wood against white rot fungus. Eur. J. Wood Wood Prod. *73*, 553–555.

Lina Nunes, Tânia Nobre, Bárbara Gigante, and Ana Maria Silva (2004). Toxicity of pine resin derivatives to subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae). Manag. Environ. Qual. Int. J. *15*, 521–528.

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

Mohareb, A., Thévenon, M.F., Wozniak, E., and Gérardin, P. (2010). Effects of monoglycerides on leachability and efficacy of boron wood preservatives against decay and termites. Int. Biodeterior. Biodegrad. *64*, 135–138.

Mohareb, A., Sirmah, P., Pétrissans, M., and Gérardin, P. (2011). Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of Pinus patula. Eur. J. Wood Wood Prod. *70*, 519–524.

Obanda, D.N., Shupe, T.F., and Barnes, H.M. (2008). Reducing leaching of boron-based wood preservatives – A review of research. Bioresour. Technol. 99, 7312–7322.

Obounou-Akong, F., Gérardin, P., Thévenon, M.-F., and Gérardin-Charbonnier, C. (2015). Hydrogel-based boron salt formulations for wood preservation. Wood Sci. Technol. *49*, 443–456.

Oliver-Villanueva, J.-V., Gascón-Garrido, P., and Ibiza-Palacios, M. de S. (2013). Evaluation of thermally-treated wood of beech (Fagus sylvatica L.) and ash (Fraxinus excelsior L.) against Mediterranean termites (Reticulitermes spp.). Eur. J. Wood Wood Prod. *71*, 391–393.

Perçin, O., Sofuoglu, S.D., and Uzun, O. (2015). Effects of Boron Impregnation and Heat Treatment on Some Mechanical Properties of Oak (Quercus petraea Liebl.) Wood. BioResources *10*, 3963–3978.

Pétrissans, M., Gérardin, P., bakali, I.E., and Serraj, M. (2005). Wettability of Heat-Treated Wood. Holzforschung *57*, 301–307.

Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M.F., Dumarçay, S., Perrin, D., Pollier, B., and Gérardin, P. (2014). Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leachability. Eur. J. Wood Wood Prod. *72*, 355–365.

Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M.F., Dumarçay, S., and Gérardin, P. (2016). Decay and termite resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment. Eur. J. Wood Wood Prod. *74*, 37–42.

Shams, M.I., and Yano, H. (2010). Compressive deformation of phenol formaldehyde (PF) resin-impregnated wood related to the molecular weight of resin. Wood Sci. Technol. *45*, 73–81.

Sivrikaya, H., Can, A., de Troya, T., and Conde, M. (2015). Comparative biological resistance of differently thermal modified wood species against decay fungi, Reticulitermes grassei and Hylotrupes bajulus. Maderas Cienc. Tecnol. *17*, 559–570.

Surini, T., Charrier, F., Malvestio, J., Charrier, B., Moubarik, A., Castéra, P., and Grelier, S. (2011). Physical properties and termite durability of maritime pine Pinus pinaster Ait., heat-treated under vacuum pressure. Wood Sci. Technol. *46*, 487–501.

Thevenon, M.F., Pizzi, A., and Haluk, J.-P. (1997). Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. Holz Als Roh- Werkst. *55*, 293–296.

Tjeerdsma, B.F., and Militz, H. (2005). Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. Holz Als Roh- Werkst. *63*, 102–111.

Turkoglu, T., Baysal, E., Yuksel, M., Peker, H., Sacli, C., Kureli, I., and Toker, H. (2016). Mechanical Properties of Impregnated and Heat Treated Oriental Beech Wood. BioResources *11*, 8285–8296.

Unsal, O., Korkut, S., and Atik, C. (2003). THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON SOME PROPERTIES AND COLOUR IN EUCALYPTUS (Eucalyptus camaldulensis DEHN.) WOOD. Maderas Cienc. Tecnol. *5*, 145–152.

Visakh, P.M., and Thomas, S. (2010). Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. Waste Biomass Valorization *1*, 121–134.

Les résultats obtenus dans cette partie mettent clairement en évidence la possibilité d'associer le traitement thermique avec l'imprégnation du borax en présence de résines PF pour fixer le bore dans le bois même après le lessivage indiquant les mêmes tendances que celles observées avec le méthacrylate de polyglycérol et le pré-polymère anhydride maléique/polyglycérol.

A la suite de plan d'expérience central composite adapté dans cette étude, les conditions optimales pour obtenir une meilleure teneur en bore après le lessivage sont la concentration en résine PF (20%), la concentration en borax (4% BAE) et la température de traitement (220 °C). Le temps de cuisson ne semble pas être un paramètre important important dans la plage de températures considérées. Par ailleurs, la teneur du bore est directement proportionnelle à la température de traitement et à la concentration en résine PF. Elle a diminué avec la diminution de la concentration en résine PF ainsi qu'avec la diminution de la température de traitement thermique à la même concentration de bore.

Toutes les éprouvettes prétraitées avec 10% de résine PF en présence du borax ou non puis soumis au traitement thermique à 220°C presentent une protection efficace contre les champignons et les termites même après le lessivage. En fait, la perte de masse des éprouvettes prétraitées et soumis aux trois champignons testés et aux termites était faible de 2.5%. Ces résultats confirment que le bore n'était pas nécessaire pour la protection du bois contre les termites ainsi que l'imprégnation du bois avec la résine phénol-formaldéhyde seulement suivi d'un traitement thermique montre des propriétés anti-termites et anti-fongiqu

4 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans cette étude ont permis de faire progresser nos connaissances sur le développement de nouveaux traitements mixtes de préservation du bois associant une première étape d'imprégnation d'une matière active suivie d'une seconde étape de traitement thermique. Cette méthode nous a permis d'améliorer la durabilité des bois traités thermiquement vis à vis des attaques de termites et par conséquent l'élargissement du leur utilisation dans des zones termitées, en augmentant également sa résistance aux attaques des champignons.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation du bore sous forme borax. Ce biocide entre déjà dans la composition de produits contrôlant la biodégradation causée par les micro-organismes et les insectes. Malgré il imprègne facilement dans le bois, cet élément ne reste pas fixé aux parois cellulaires si ce dernier est soumis à une forte humidité ce qui limite son utilisations où l'humidité n'est jamais un facteur prédominant. Dans cet cadre, nous avons sélectionné différentes additifs soit à des additifs bio-sourcés comme le méthacrylate de polyglycérol et le pré-polymère obtenu par condensation du polyglycérol sur l'anhydride maléique qui sont déjà étudiés par le passé au laboratoire (LERMAB) en tant qu'agent de modification chimique, soit à des additifs de sources industrielle comme le résine phénol formaldéhyde qui est déjà très largement utilisés dans l'industrie des panneaux. Ces trois additifs sont capable de constituer un réseau polymère lors du chauffage nécessaire au traitement thermique limitant lessivage du bore dans le bois traité avec borax en présence ces additifs comparativement aux traitements réalisés avec du borax seul.

Les expériences réalisées tout au long de cette étude ont montré que quelque soit l'additif utilisé, la rétention du bore après lessivage est améliorée. En général, les trois additifs utilisés solubles dans l'eau se comportent de façon assez similaire en ce qui concerne la rétention du bore et la durabilité conférée. La teneur du bore après lessivage est directement proportionnelle à la quantité d'additif utilisé et à la température de traitement. Nous avons constaté que la forte teneur de bore après le lessivage est obtenue lorsque la concentration en additif était 20% et la température de traitement 220°C.

Rapport-Gratuit.com

L’efficacité de ces traitements sur la durabilité conférée contre les termites et les champignons basidiomycètes a été réalisée avec des solutions aqueuses de 10% en additif en présence de borax ou non. L’effet attendu de ces traitements étaient une amélioration de la durabilité du bois traité thermiquement vis à vis des termites.
Le bois traité thermiquement seul à la température 220°C peut être considéré comme durable vis à vis des champignons basidiomycètes, mais non durable vis à vis des termites *Reticulitermes flavipes*.

Les modifications chimiques réalisées suite à l'imprégnation de bois avec une solution à 10% de méthacrylate de polyglycérol ou de pré-polymère polyglycérol/ l'anhydride maléique ou de résine phénol formaldéhyde avec borax suivies d'un traitement thermique à 220°C permettent d'améliorer la durabilité du bois contre les termites *Reticulitermes flavipes* ainsi que contre les champignons basidiomycètes *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, and *Gloeophyllum trabeum*. Cette durabilité s’explique par un effet cumulé du traitement thermique, de la modification chimique et du bore dans le cas des champignons et de la modification chimique et du bore dans le cas des termites.

Les modifications chimiques réalisées suite à l'imprégnation de bois avec une solution à 10% de méthacrylate de polyglycérol ou de pré-polymère polyglycérol / l'anhydride maléique en suivies d'un traitement thermique du bois à 150°C ou 180°C en l’absence de bore ne assurent pas une protection suffisante contre les champignons basidiomycètes ainsi que contre les termites *Reticulitermes flavipes*. En revanche, les mêmes traitements suivis d'un traitement thermique du bois à 220°C présence une bonne efficacité contre les termites et les champignons basidiomycètes.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible de d’associer un traitement à base de bore en présence de différents additifs à un traitement thermique permettant de conférer au bois une durabilité aussi bien vis à vis des termites que des champignons.

Les résultats obtenus lors cette étude nous ouvrent différentes perspectives. Il semble très intéressant de faire des imageries microscopiques du bois imprégnés avec différents additifs et traités thermiquement pour comprendre comment le polymère se localise dans le bois et pourquoi le bois traité se fait moins attaquer par les termites. Il est très important d’étudier l’effet du temps de cuisson (compris entre 5h et 20h) sur le bois imprègné avec les

monomères vinyliques et soumis à un traitement thermique à différentes températures. Une autre perspective de ces travaux concerne l'imprégnation du bois avec des résines phénol-formaldéhyde. En effet, il serait également très intéressant de compléter le travail portant sur l'influence de ce prétraitement sur les propriétés mécaniques du bois.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbot, W., Woodward, B., and West, M. (2000). Efficacy of copper borax preservative against wood decay. In: Proceedings of 97th Annual Meeting of the American Wood-Preservers' Association (AWPA). Minneapolis Marriott City Center Minneapolis, Minnesota. Am. Wood-Preserv. Assoc. GranburyTexas 97.

Alén, R., Kotilainen, R., and Zaman, A. (2000). Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180–225 °C. Wood Sci. Technol. 36, 163-171.

Aloui, F., Ayadi, N., Charrier, F., and Charrier, B. (2004). Durability of European oak (Quercus petraea and Quercus robur) against white rot fungi (*Coriolus versicolor*): relations with phenol extractives. Holz Als Roh- Werkst. 62, 286-290.

Amusant, N., Moretti, C., Richard, B., Prost, E., Nuzillard, J.M., and Thévenon, M.F. (2006). Chemical compounds from Eperua falcata and Eperua grandiflora heartwood and their biological activities against wood destroying fungus (*Coriolus versicolor*). Holz Als Roh-Werkst. 65, 23.

Ashaari, Z., Moy, C.S., Sajap, A.S., and Md. Tahir, P. (2003). Resistance of CCA and boron-treated rubberwood composites against termites, Coptotermes curvignathus Holmgren. Pertanika J. Sci. Technol. 11, 65-72.

Austin, J.W., Szalanski, A.L., Myles, T.G., Borges, P.A., Nunes, L., and Scheffrahn, R.H. (2012). First record of *Reticulitermes flavipes* (Isoptera: Rhinotermitidae) from Terceira Island (Azores, Portugal). Florida Entomologisl. 95, 196-198.

Bakar, B. F. A., Hiziroglu, S., andTahir, P. M. (2013). Properties of some thermally modified wood species. Materials & Design 43, 348-355.

Barnes, H.M., Armburgey, T.L., Williams, L.H., and Morrell, J.J. (1989). Borates as wood preserving compounds; the status of research in the United States. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 3542. IRG Secretariat, Stockholm Sweden.

Baysal, E., Ozaki, S.K., and Yalinkilic, M.K. (2004). Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. Wood Sci. Technol. 38, 405-415.

Baysal, E., Altinok, M., Colak, M.,Ozaki, S.K., and Toker, H. (2007). Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menzieesi*) treated with borates and natural extractives. Bioresour. Technol 98, 1101-1105.

Bekhta, P., and Niemz, P. (2005). Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of Spruce Wood. Holzforschung 57, 539-546.

Bhuiyan, T.R., and Hirai, N. (2005). Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water. Journal of Wood Science 51, 42-47.

Bongers, F., Alexander, J., Jorissen, A., Blaß, H.J., and Hill, C. Acetylated wood in structural applications. (2010). In Proc. 5th Eur. Conf. on Wood modification.

Boonstra, M.J., and Tjeerdsma, B. (2006). Chemical analysis of heat treated softwoods. Holz Als Roh- Werkst 64, 204-211.

Borredon, E., Deglise, X., and Vaca-Garcia, C. (2009). “Le bois”, Encyclopaesia Universalis.

Bourgois, J., and Guyonnet, R. (1988). Characterization and analysis of torrefied wood. Wood Sci. Technol. 22, 143-155.

Bourgois, J., Bartholin, M.C., and Guyonnet, R. (1989). Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. Wood Sci. Technol. 23, 303-310.

Brignon, J.M., and Soleille, S. (2005). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France.

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

Byrne, A., and Morris, P. (1997). Recent research in boron treatment of Canadian wood species. In Int. Conf. Wood Protection with Diffusible Preservatives and Pesticides, For. Prod. Soc (pp. 55-61).

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

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

Candelier, K. (2013). Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l’intensité de traitement, de l’essence et de l’atmosphère. Thèse de doctorat - Sciences des bois et des fibres. Université de Lorraine

Chanrion, P., and Schreiber, J. (2002). Les différents procédés, Bois traité par haute température. Edition CTBA. Paris, 115 p. France.

Chaouch, M. (2011). Effet de l’intensité du traitement sur la composition élémentaire et la durabilité du bois traité thermiquement : développement d’un marqueur de prédiction de la résistance aux champignons basidiomycètes. Thèse de doctorat - Sciences des bois et des fibres (Nancy 1).

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

Clément, J.L., Bagnères, A.G., Uva, P., Wilfert, L., Quintana, A., Reinhard, J., and Dronnet, S. (2001). Biosystematics of Reticulitermes termites in Europe: morphological, chemical and molecular data: Insectes Sociaux 48, 202-215.

Cui, F., and Preston, A. (2006). Emulsion compositions for wood protection. US Pat. Appl. 20060057300 A1.

Weining, C., and Kamdem, D.P. (1999). Bioefficiency of Boric acid grafted on to wood. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP, 99-30202.

Detienne, P. (2011). Cours illustré d'anatomie des bois. (ISBN : 9782759207978 Editeur QUAE

Dilik, T., and Hiziroglu, S. (2012). Bonding strength of heat treated compressed Eastern redcedar wood. Mater. Des. 42, 317-320.

Dirol, D., and Guyonnet, R. (1993). The improvment of wood durability by retification process. In 24th Annual Meeting of the IRG/WP (International Research Group on Wood Preservation), pp. 1-11.

Dirol, D., and Deglise, X. (2001). Fiche Technique durabilité des bois et problèmes associés.ISBN10: 2746201392

Doi, S., Kurimoto, Y., Ohmura, W., Ohara, S., Aoyama, M., and Yoshimura, T. (2005). Effects of heat treatments of wood on the feeding behaviour of two subterranean termites. Holzforschung 53, 225-229.

Drysdale, J.A. (1994). Boron treatments for the preservation of wood: A review of efficacy data for fungi and termites. International Research Group on wood preservation. IRGWP-94-30037.

Duchez, L., and Guyonnet, R. (1998). Optimisation d'un traitement thermique du bois via un plan factoriel fractionnaire. Analusis 26 , M39-M44.

Dumarçay, S., Bakhsous, B., Gelhaye, E., and Gérardin, P. (2005). Recherche de synergies entre chélateurs, antioxydants et biocides pour la mise au point de nouvelles formulations de préservation du bois. 6ème Colloq. Sci. Ind. Bois 2 3 4 Novembre 2004 Epinal Cah. Sci. Bois 3 191-201.

Dwianto, W., Tanaka, F., Inoue, M., and Norimoto, M. (1996). Crystallinity changes of wood by heat or steam treatment. Wood research. Bull. Wood Res. Institute Kyoto University 83, 47-49.

Edvardsen, K., and Sandland, K.M. (1999). Increased drying temperature – Its influence on the dimensional stability of wood. Holz Als Roh- Werkst. 57, 207-209.

Engwall, M.A., Pignatello, J.J., and Grasso, D. (1999). Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. Water Res. 33, 1151-1158.

Epmeier, H., Bengtsson, C., and Westin, M. (2001). Effect of acetylation and heat treatment on dimensional stability and MOE of spruce timber. In: Proceedings for the First Conference of the European Society for Wood Mechanics April 19-21 2001, Lausanne, Switzerland.

Eriksson, K.E. (1978). Enzyme mechanisms involved in cellulose hydrolysis by the rot fungus Sporotrichum pulverulentum. Biotechnol. Bioeng. 20, 317-332.

Eriksson, K.E., Blanchette, R.A., and Ander, P. (1990). Morphological aspects of wood degradation by fungi and bacteria. In Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components, (Springer Berlin Heidelberg), pp. 1-87.

Esteves, B., and Pereira, H. (2008). Wood modification by heat treatment: A review. BioResources 4, 370-404.

Esteves, B., Marques, A.V., Domingos, I., and Pereira, H. (2007a). Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. Wood Sci. Technol. 42, 369-384.

Esteves, B., Domingos, I., and Pereira, H. (2007b). Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C. Forest Products Journal. 57, 47-52.

Esteves, B., Graça, J., and Pereira, H. (2008). Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. Holzforschung 62, 344-351.

Esteves, B., Nunes, L., and Pereira, H. (2010). Properties of furfurylated wood (Pinus pinaster). Eur. J. Wood Wood Prod. 69, 521-525.

Findlay, W.P.K. (1967). Timber pests and diseases.

Fouquet, D., Zaremski, A., and Louppe, D. (2009). Les termites dans le monde (Quae).

Freeman, M.H., McIntyre, C.R., and Jackson, D. (2009). A critical and comprehensive review of boron in wood preservation. Proceedings American Wood Protection Association, 105, 279-294.

Furono, T., and Imamura, Y. (1998). Combination of wood and silicate, Part 6. Biological resistances of wood-mineral composites using water glass-boron compound system. Wood Sci Technol, 32, 161-170.

Furuno, T., Imamura, Y., and Kajita, H. (2003). The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls. Wood Sci. Technol. 37, 349-361.

Gabrielli, C.P., and Kamke, F.A. (2009). Phenol–formaldehyde impregnation of densified wood for improved dimensional stability. Wood Sci. Technol. 44, 95-104.

Gascón-Garrido, P., Oliver-Villanueva, J.V., Ibiza-Palacios, M.S., Militz, H., Mai, C., and Adamopoulos, S. (2013). Resistance of wood modified with different technologies against Mediterranean termites (Reticulitermes spp.). Int. Biodeterior. Biodegrad. 82, 13-16.

González-Peña, M., Breese, M., and Hill, C. (2004). Hygroscopicity in heat-treated wood: Effect of extractives. In International Conference on Environmentally Compatible Forest Products (ICECFOP) 22-24 September 2004. pp. 105-119.

Grace, J.K. (2003). Termite resistant wood products. Sociobiology 41, 123-129.

Grace, J. K (1997). Review of recent research on the use of borates for termite research. 2nd International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives and Pesticides. For. Prod. Soc. Madison WI 85-92.

Gray, S., and Dickinson, D. (1983). CCA modifications and their effect on soft rot in hardwoods. Part 2. International Research Group on Wood Preservation, Document No IRG/WP/3244, 20pp.

Green, F., and Clausen, C.A. (2005). Copper tolerance of brown-rot fungi: Oxalic acid production in southern pine treated with arsenic-free preservatives. Int. Biodeterior. Biodegrad. 56, 75-79.

Grenier, D. (2006). Développement du procédé de bi-oléothermie pour les bois de construction : mesure et modélisation des transferts de matière et de chaleur lors des opérations de friture-séchage et de refroidissement-imprégnation. Thèse de doctorat. .Université de Perpignan.

Gunduz, G., Aydemir, D., and Karakas, G. (2009). The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia Pall.*) wood and changes in physical properties. Materials and Design 30, 4391-4395.

Hadi, Y.S., Westin, M., and Rasyid, E. (2005). Resistance of furfurylated wood to termite attack . For. Prod. J. 55, 85-88.

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

Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P., and Zoulalian, A. (2006). Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. Polym. Degrad. Stab. 91, 393–397.

Hermawan, A., Nakahara, T., Sakagami, H., Fujimoto, N., and Uchikura, K. (2013). Performance of Sugi lamina impregnated with low-molecular weight phenolic resin. J. Wood Sci. 59, 299-306.

Hietala, S., Maunu, S.L., Sundholm, F., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2005). Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements. Holzforschung 56, 522–528.

Hill, C. (2006). Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. John Wiley Sons, Ltd. ISBN 0-470-02172-1.

Hwang, W.J., Kartal, S.N., and Imamura, Y. (2006). Evaluation of new quaternary ammonium compound, didecyldimethylammonium tetrafluoroborate (DBF) in comparison with DDAC: Leachability and termite resistance tests. Holz Als Roh- Werkst. 64, 111–116.

Hyvönen, A., Piltonen, P., and Niinimäki, J. (2006). Tall oil/water-emulsions as water repellents for Scots pine sapwood. Holz Als Roh- Werkst. 64, 68-73.

Inari, G.N., Pétrissans, M., Lambert, T., Ehrhardt, J., and Gérardin, P. (2006). XPS characterization of wood chemical composition after heat treatment. Surface and Interface Analysis 38, 1336-1342.

Inari, G.N., Mounguengui, S., Dumarçay, S., Pétrissans, M., and Gérardin, P. (2007). Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis. Polym. Degrad. Stab. 92, 997-1002.

Joseleau, J. (2000). Acquisition de connaissances fondamentales sur les mecanismes de transformtion des parois cellulaires du bois lors du traitment thermique de rétifications. Rapport à la région Rhone-Alpes; programme émergence.

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

Karlson, I., and Svalbe, K. (1977). Method of acetylating wood with gaseous ketene. Latv Lauksiamn Akad Raksti 130, 10-21.

Kartal, S.N. (2006). Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Boron release and decay and termite resistance. Holzforschung 60, 455-458.

Kartal, S.N., and Green, F. (2003). Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent. Holz Als Roh- Werkst. 61, 388-389.

Kartal, S.N., and Imamura, Y. (2004). Effects of N′-N-(1, 8-Naphthalyl) hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxynaphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood. Holz Als Roh- Werkst. 62, 378-386.

Kartal, S.N., Yoshimura, T., and Imamura, Y. (2004). Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerization of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA). Int. Biodeterior. Biodegrad. 53, 111-117.

Kartal, S.N., Hwang, W.J., Shinoda, K., and Imamura, Y. (2005). Laboratory evaluation of boron-containing quaternary ammonia compound, didecyl dimethyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) for control of decay and termite attack and fungal staining of wood. Holz Als Roh- Werkst. 63, 73-77.

Kartal, S. N., Hwang, W. J., Yamamoto, A., Tanaka, M., Matsumura, K., and Imamura, Y. (2007). Wood modification with a commercial silicon emulsion: effects on boron release and decay and termite resistance. Int. Biodeterior. Biodegrad. 60, 189-196.

Kartal, S.N., Yoshimura, T., and Imamura, Y. (2009). Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance. Int. Biodeterior. Biodegrad. 63, 187-190.

Kirk, T., and Higuchi, T. (2014). Degradation of lignin by S. pulverulentum and other white rot fungi in lignin biodegradation microbiology and potential applications. CRC Press Boca Raton Fla. USA.

Kocaefe, D., Younsi, R., Poncsak, S., and Kocaefe, Y. (2007). Comparison of different models for the high-temperature heat-treatment of wood. Int. J. Therm. Sci. 46, 707-716.

Kocaefe, D., Poncsak, S., Tang, J., and Bouazara, M. (2010). Effect of heat treatment on the mechanical properties of North American jack pine: thermogravimetric study. J. Mater. Sci. 45, 681.

Kollmann, F., and Schneider, A. (1963). On the sorption behaviour of heat stabilized wood. Holz als Roh- und Werkstoff. 21, 77-85.

Korkut, S., and Hiziroglu, S. (2009). Effect of heat treatment on mechanical properties of hazelnut wood (*Corylus colurna L.*). Mater. Des. 30, 1853-1858.

Korkut, S., Akgül, M., and Dündar, T. (2008). The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) wood. Bioresour. Technol. 99, 1861–1868.

Kotilanen, R. (2000). Chemical changes in wood during heating at 150-260°C. Department of Chemistry. Finland, University of Jyväskylä, pp. 51.

Krause, A., Jones, D., Van der Zee, M., and Militz, H. (2003). Interlace treatment wood modification with N-methylol compounds. In Proceedings of the first European conference on wood modification, Ghent, Belgium (pp. 317-327).

Kutnik, M. (2004). Évolution, génétique et structure coloniale du termite souterrain *Reticulitermes grassei* (Clément) (Tours).

Lande, S., Eikenes, M., and Westin, M. (2004a). Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood a. Scand. J. For. Res. 19, 14-21.

Lande, S., Westin, M., and Schneider, M. (2004b). Properties of furfurylated wood. Scand. J. For. Resour. 19, 22–30.

Leclercq, A. (1981). Relations entre la structure anatomique du bois de hêtre (*Fagus sylvatica L.*) et ses propriétés physiques et mécaniques. Bulletin de Recherches Agronomiques de Gembloux, 16, 3-26.

Lekounougou, S., Pétrissans, M., Jacquot, J.P., Gelhaye, E., and Gérardin, P. (2009). Effect of heat treatment on extracellular enzymatic activities involved in beech wood degradation by *Trametes versicolor*. Wood Sci. Technol. 43, 331-341.

Leniaud, L., Dedeine, F., Pichon, A., Dupont, S., and Bagnères, A.G. (2010). Geographical distribution, genetic diversity and social organization of a new European termite, *Reticulitermes urbis* (Isoptera: Rhinotermitidae). Biol Invasions 12, 1389-1402.

Lloyd, J.D. (1998). Borates and their biological applications. Int. Res. Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden. Doc IRG/WP, 98-30178.

Lloyd, J., Dickinson, D.J., and Murphy, R. (1990). The Probable Mechanisms of action of boric acid and borates as wood preservatives. Int. Res. Group on Wood Preservation, Stockholm Sweden. IRG/WP/1450.

Luchetti, A., Marini, M., and Mantovani, B. (2007). Filling the European gap: biosystematics of the eusocial system Reticulitermes (Isoptera, Rhinotermitidae) in the Balkanic Peninsula and Aegean area. Molecular phylogenetics and evolution 45, 377-383.

Lyon, F. (2007). Amélioration de la durée de vie d'essences de bois peu durables à l'aide d'un traitement combiné boates/huiles végétales. Theses. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.

Rapport-Gratuit.com

Lyon, F., Pizzi, A., Imamura, Y., Thevenon, M.F., Kartal, S.N., and Gril, J. (2007a). Leachability and termite resistance of wood treated with a new preservative: ammonium borate oleate. Holz Als Roh- Werkst. 65, 359–366.

Lyon, F., Thevenon, M.F., Hwang, W.J., Imamura, Y., Gril, J., and Pizzi, A. (2007b). Effect of an oil heat treatment on the teachability and biological resistance of boric acid impregnated wood. Ann. For. Sci. 64, 673–678.

Mazela, B., Ratajczak, I., and Bartkowiak, M. (2005). Reduction of preservatives leaching from wood by the application of animal proteins. IRG/WP, 5.

Mburu, F., Dumarçay, S., Huber, F., Petrissans, M., and Gérardin, P. (2007). Evaluation of thermally modified Grevillea robusta heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: Characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. Bioresour. Technol. 98, 3478-3486.

Mehrotra, R., Singh, P., and Kandpal, H. (2010). Near infrared spectroscopic investigation of the thermal degradation of wood. Thermochim. Acta. 507, 60–65.

Militz, H. (2002). Thermal treatment of wood. European processes and their background. Int. Reserch Group Wood Prot. IRG/WP, 02-40241.

Mohareb, A., Van Acker, J., and Stevens, M. (2002). Effect of protective additives on leachability and efficacy of borate treated wood. Int. Res. GROUP WOOD Preserv. 15p.

Mohareb, A., Van Acker, J., and Stevens, M. (2004). Leachability and efficacy of fatty acid derived boron esters as wood preservatives. IRG/WP, 04-30351.

Mohareb, A., Thévenon, M.F., Wozniak, E., and Gérardin, P. (2010a). Effects of monoglycerides on leachability and efficacy of boron wood preservatives against decay and termites. Int. Biodeterior. Biodegrad. 64, 135-138.

Mohareb, A., Thévenon, M.F., Wozniak, E., and Gérardin, P. (2010b). Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termite attack. Wood Sci. Technol. 45, 407-417.

Mohareb, A., Sirmah, P., Pétrissans, M., and Gérardin, P. (2012). Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*. Eur. J. Wood Wood Prod. 70, 519-524.

Momohara, I., Ohmura, W., Kato, H., and Kubojima, Y. (2003). Effect of High-Temperature Treatment on Wood Durability against the Brown-rot Fungus, *Fomitopsis palustris*, and the Termite, *Coptotermes formosanus*. 8 Th Int. IUFRO Wood Dry. Conf. 284-287.

Mouras, S., Girard, P., Rousset, P., Permadi, P., Dirol, D., and Labat, G. (2002). Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagéePhysical properties of non durable woods with a low temperature pyrolysis treatment. Ann. For. Sci. 59, 10.

Murphy, R., Dickinson, D., Turner, P., Wickens, P., and Hashim, R. (1993). Vapor boron treatment of wood composites. In: International Union of Forestry Research Organization

(IUFRO) Symposium on the Protection of Wood-based Composite Products, May 1993, Orlando, FL, USA. Forest Production Society, Madison, WI, pp. 49–56.

Nakano, T., and Miyazaki, J. (2003). Surface Fractal Dimensionality and Hygroscopicity for Heated Wood. Holzforschung 57, 289–294.

Nicholas, D., Kadir, A., Williams, A., and Preston, A. (2000). Water repellency of wood treated with alkylammonium compounds and chromated copper arsenate. Int. Res. Group Wood Preserv. Doc No IRGWP 30231.

Nunes, L., Nobre, T., and Rapp, A.O. (2004). Thermally modified wood in choice tests with subterranean. COST E37 Reinbeck 2004.

Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2005). Thermal Modifications in Softwood Studied by FT-IR and UV Resonance Raman Spectroscopies. J. Wood Chem. Technol. 24, 13-26.

Yilgör, N., and Kartal, S.N. (2010). Heat Modification of Wood: Chemical Properties and resistance to mold and decay fungi. Forest products journal 60, 357-361.

Obanda, D.N., Shupe, T.F., and Barnes, H.M. (2008). Reducing leaching of boron-based wood preservatives – A review of research. Bioresour. Technol. 99, 7312-7322.

Obounou-Akong, F., Gérardin, P., Thévenon, M.F., and Gérardin-Charbonnier, C. (2015). Hydrogel-based boron salt formulations for wood preservation. Wood Sci. Technol. 49, 443-456.

Oliver-Villanueva, J.V., Gascón-Garrido, P., and De Sales Ibiza-Palacios, M. (2013). Evaluation of thermally-treated wood of beech (*Fagus sylvatica L.*) and ash (*Fraxinus excelsior L.*) against Mediterranean termites *(Reticulitermes spp.*). Eur. J. Wood Wood Prod. 71, 391–393.

Ozaki, S.K., Yalinlilic, M.K., Imamura, Y., and Souza, M.F. (2001). Effect of boron compounds-furfuryl alcohol treatment of wood on dimensional stability, termite resistance and boron leachability. International Research Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WP, 01-40195.

Papadopoulos, A.N., and Hill, C. a. S. (2002). The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. Holz Als Roh-Werkst. 60, 329–332.

Pascale, L. Bois dégradation par des tremites, cahier pratique 2014. Le CTBA, Centre Technique du Bois et de l'Ameublement.

Peters, J., Fischer, K., and Fischer, S. (2008). Characterization of emissions from thermally modified wood and their reduction by chemical treatment. BioResources 3, 491-502.

Peters, J., Pfriem, A., Horbens, M., Fischer, S., and Wagenführ, A. (2009). Emissions from thermally modified beech wood, their reduction by solvent extraction and fungicidal effect of the organic solvent extracts. Wood Mater. Sci. Eng. 4, 61-66.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Pétrissans, M., Gérardin, P., bakali, I.E., and Serraj, M. (2005). Wettability of heat-treated wood. Holzforschung 57, 301-307.

Pfeffer, A., Dieste, A., Mai, C., and Militz, H. (2011). Effects of water glass and DMDHEU treatment on the colonisation of wood by *Aureobasidium pullulans*. Eur. J. Wood Wood Prod. 69, 303-309.

Pignolet, O. (2008). Optimisation de la durabilité de bois d'oeuvre (classe d'emploi 4) à l'aide d'anhydrides alkényles succiniques d'origine végétale. [Thèse de doctorat - Sciences des Agroressources]. Toulouse : Université de Toulouse.

Poncsak, S., Kocaefe, D., Simard, F., and Pichette, A. (2009). Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack pine. J. Wood Chem. Technol. 29, 251–264.

Ramiah, M.V. (1970). Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. J. Appl. Polym. Sci. 14, 1323–1337.

Ratajczak, I., and Mazela, B. (2007). The boron fixation to the cellulose, lignin and wood matrix through its reaction with protein. Holz Als Roh- Werkst. 65, 231-237.

Rayzal, M. (2002). Préservation du bois: guide d'emploi des normes (Centre technique du bois et de l'ameublement (CTBA)).

Repellin, V. (2006). Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique. Thesis. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Repellin, V., and Guyonnet, R. (2005). Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. Holzforschung 59, 28-34.

Ringman, R., Pilgård, A., Brischke, C., and Richter, K. (2014). Mode of action of brown rot decay resistance in modified wood: a review. Holzforschung *68*, 239–246.

Ripa, R., and Castro, L. (2000). Presencia de la termita subterranea *Reticulitermes santonensis* de Feytaud (Isoptera: Rhinotermitidae) en la comuna de Quillota. In: XXII Chilean Congress of Entomology, La Sociedad Chilena de Entomologia edn, Valdivia.

Roffael, E., and Schaller, K. (1971). The influence of thermal treatment on cellulose. Holz Als Roh- Werkst. 29, 275-278.

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

Rowell, R. M. (2006). Chemical modification of wood: A short review. Wood Mater. Sci. Eng. 1, 29-33.

Rowell , R.M. (2005). Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites (CRC Press).

Saha Tchinda, J.-B. (2015). Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l'industrie du bois : Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali . Thése de doctorat , Université de Lorraine.

Sailer, M., Rapp, A.O., and Leithoff, H. (2000). Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. In: International Research Group Wood Pre, Section 4- Processes, N_o IRG/WP 00-40162.

Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M.F., Dumarçay, S., Perrin, D., Pollier, B., Gérardin, p., 2014. Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: Effect of additives on boron leachability. European Journal of Wood and Wood Products 72, 355–365.

Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M.F., Dumarçay, S., Gérardin, P., 2016. Decay and termite resistance of pine blocks impregnated with different additives and subjected to heat treatment. European Journal of Wood and Wood Products 74, 37–42

Schultz, T.P., and Nicholas, D.D. (2002). Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. Phytochemistry 61, 555-560.

Shi, J.L., Kocaefe, D., Amburgey, T., and Zhang, J. (2007). A comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treated wood. Holz Als Roh- Werkst. 65, 353-358.

Simonsen, J., Freitag, C.M., Silva, A., and Morrell, J.J. (2005). Wood/plastic ratio: Effect on performance of borate biocides against a brown rot fungus. Holzforschung 58, 205-208.

Simsek, H., Baysal, E., and Peker, H. (2010). Some mechanical properties and decay resistance of wood impregnated with environmentally-friendly borates. Constr. Build. Mater. 24, 2279-2284.

Singh, A.P., and Butcher, J.A. (1991). Bacterial degradation of wood cell walls: a review of degradation patterns. J. Inst. Wood Sci. 12, 143-157.

Sivonen, H., Maunu, S.L., Sundholm, F., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2005). Magnetic resonance studies of thermally modified wood. Holzforschung 56, 648-654.

Sivrikaya, H., Can, A., de Troya, T., and Conde, M. (2015). Comparative biological resistance of differently thermal modified wood species against decay fungi, *Reticulitermes grassei* and *Hylotrupes bajulus*. Maderas Cienc. Tecnol. 17, 559-570.

Soulounganga, P., Loubinoux, B., Wozniak, E., Lemor, A., and Gérardin, P. (2004). Improvement of wood properties by impregnation with polyglycerol methacrylate. Holz Als Roh- Werkst. 62, 281–285.

Surini, T., Charrier, F., Malvestio, J., Charrier, B., Moubarik, A., Castéra, P., and Grelier, S. (2011). Physical properties and termite durability of maritime pine *Pinus pinaster* Ait., heat-treated under vacuum pressure. Wood Sci. Technol. 46, 487–501.

Thevenon, M.F., Pizzi, A., and Haluk, J.P. (1997). Non-toxic albumin and soja protein borates as ground-contact wood preservatives. Holz Als Roh- Werkst. 55, 293–296.

Thévenon, M.F., Pizzi, A., and Haluk, J.P. (1998). One-step tannin fixation of non-toxic protein borates wood preservatives. Holz als Roh und Werkstoff, 56, 90-90.

Thévenon, M.F.(1999). Développement de formulations de produites de préservation de bois de faible toxicité et à longue durée d'action. Applications aux associations acide borique-tannins condensés et aux associations acide borique-protéines, thèse de Doctorat, Technologies industrielles -Sciences du bois, Université Nancy1, Nancy France.

Thévenon, M.F., Pizzi, A., and Haluk, J.P. (1999). Potentialities of protein borates as low toxic, long term wood preservatives. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP, 99-30212.

Thevenon, M.F., and Pizzi, A. (2003). Polyborate ions' influence on the durability of wood treated with non-toxic protein borate preservatives. Holz Als Roh- Werkst. 61, 457–464.

Thevenon, M.F., Tondi, G., and Pizzi, A. (2008). High performance tannin resin-boron wood preservatives for outdoor end-uses. Eur. J. Wood Wood Prod. 67, 89–93.

Thevenon, M.F., Pizzi, A., and Haluk, J.P. (2009). Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives. Holzforsch. Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood 52, 241–248.

Thévenon, M. F., Tondi, G., and Pizzi, A. (2010). Friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. Maderas. Ciencia y tecnología, 12, 253-257

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

Tjeerdsma, B.F., Stevens, M., and Militz, H. (2000). Durability aspects of hydrothermal treated wood. International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, No IRG/WP 00-40160.

Tjeerdsma, B.F., and Militz, H. (2005). Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. Holz Als Roh- Werkst. 63, 102-111.

Todorovic, N.V., Popović, Z., Milić, G., and Popadić, R. (2012). Estimation of heat-treated beechwood properties by color change. BioResources 7, 0799-0815.

Tomak, E.D., Hughes, M., Yildiz, U.C., and Viitanen, H. (2011). The combined effects of boron and oil heat treatment on beech and Scots pine wood properties. Part 1: Boron leaching, thermogravimetric analysis, and chemical composition. J. Mater. Sci. 46, 598-607.

Tondi, G., Wieland, S., Lemenager, N., Petutschnigg, A., Pizzi, A., and Thevenon, M.F. (2012). Efficacy of tannin in fixation boron in wood. BioResources 7, 1238-1252.

Treu, A., Pilgard, A., Puttman, S., Krause, A., and Westin, M. (2009). Material properties of furfurylated wood for window production. The International Research Group on Wood Protection, IRG/WP, 09-40480.

Tsunoda, K. (2001). Preservative properties of vapor-boron-treated wood and wood-based composites. J. Wood Sci. 47, 149–153.

Verma, M., Sharma, S., and Prasad, R. (2009). Biological alternatives for termite control: A review. Int. Biodeterior. Biodegrad. 63, 959–972.

Vernois, M. (2001). Heat treatment of wood in France–state of the art. Cent. Tech. Bois L'Ameublement Paris Fr.

Viitaniemi, P., Jämsä, S., and Viitanen, H. (1997). Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products. U. S. Pat. No 5678324 US005678324.

Visakh, P.M., and Thomas, S. (2010). Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass. Waste Biomass Valorization 1, 121–134.

Weiland, J., and Guyonnet, R. (2001). Physicochemical study of a thermal treatment of wood. Récents Progrès en Genie des Procèdes 15 (88, Elaboration et Traitement des Matériaux), 195-202.

Welzbacher, B., Brischke, C., and Rapp, A. (2007). Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modifies timber. Wood material science and engineering. 2, 66-76.

Williams, L.H. (1996). Borate Wood-Protection Compounds: A Review of Research and Commercial Use. APT Bull. 27, 46-51.

Williams, L.H. Laboratory and field testing of borates used as pesticides. Second Int. Conf. on wood protection with diffusible preservatives and pesticides. Mobile, AL. Nov 6-8 1997. Proceedings No. 7284. Forest Prod. Soc., Madison, Wis. 14-19.

Windeisen, E., Strobel, C., and Wegener, G. (2007). Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. Wood Sci. Technol. 41, 523-536.

Windeisen, E., and Wegener, G. (2009). Chemical characterization and comparison of thermally treated beech and ash Wood. In.Mater. Sci. Forum 599, 143–158.

Wu, Q., Lee, S., and Jones, J.P. (2003). Decay and mold resistance of borate modified oriented strandboard. In Proceedings of the 34th Annual Conference for the International Research Group on Wood Preservation (pp. 18-23).

Yalinkilic, M.K., Gezer, E.D., Takahashi, M., Demirci, Z., Ilhan, R., and Imamura, Y. (1999). Boron addition to non- or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood. Holz Als Roh- Werkst. 57, 351-357.

Yamaguchi, H. (2003). Silicic acid: boric acid complexes as wood preservatives. Wood Sci. Technol. 37, 287-297.

Yemiş, O., and Mazza, G. (2011). Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. Bioresour. Technol. 102, 7371-7378.

Yildiz, S. (2002). Effects of heat treatment on water repellence and anti-swelling efficiency of beech wood. In: International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, No IRG/WP 02- 40223.

Yildiz, S., Gezer, E.D., and Yildiz, U.C. (2006). Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. Build. Environ. 41, 1762-1766.

Zaman, A., Alen, R., and Kotilainen, R. (2000). Heat behavior of Pinus sylvestris and Betula pendula at 200- 230 °C. Wood Fiber Sci. 32, 138-143.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Résumé: Les pressions environnementales apparues en France et en Europe au cours des dernières décennies ont considérablement changé les méthodes de protection du bois. Dans ce contexte, le règlement relatif aux produits biocides et la directive relative aux produits biocides conduisent au développement de méthodes de préservation plus soucieuses de l'environnement et à l'intérêt croissant pour des alternatives non biocides comme le traitement thermique ou la modification chimique. Le traitement thermique à des températures de 180 à 220°C conduit à la modification chimique de la structure des différents constituants pariétaux du bois en lui conférant de nouvelles propriétés comme une meilleure résistance aux champignons basidiomycètes et une grande stabilité dimensionnelle. Malgré ces améliorations, la durabilité conférée au bois traité thermiquement demeure insuffisante pour des applications en classes 3 ou 4 dans lesquelles le bois est en contact avec le sol ou est en présence de termites. Par ailleurs, le bore sous forme d'acide borique ou de borax présente des propriétés fongicides et termiticides. Cependant, les produits à base de bore présentent l'inconvénient d'être très facilement lessivables les rendant inutilisables pour des applications en conditions extérieures. Les modifications chimiques réalisées suite à l'imprégnation de solutions à 10% d'anhydride maléique de polyglycérol ou de méthacrylates de polyglycérol ou de résine phénol formaldéhyde avec ou sans borax avant le traitement thermique ont apporté une amélioration des propriétés des bois modifiés thermiquement et surtout une résistance aux termites avec ou sans lessivage.

Mots clés: bois, borax, termites, durabilité, modification chimique, traitement thermique

Abstract: Environmental pressures appeared in France and in Europe in the last decades have substantially changed the methods for wood protection. In this context the Biocidal Products Regulations and the Biocidal Products Directive lead to the development of more environmentally friendly preservation methods and the growing interest in non-biocidal alternatives such as thermal treatment or chemical modification. Wood heat treatment at temperatures of 180 to 220 °C leads to the chemical modification of wood cell wall polymers conferring new properties to the material like its increased decay resistance and high dimensional stability. Despite these improvements, the durability of wood heat treatment is not sufficient to envisage use class 3 and 4 applications; where the wood is in contact with soil or termites. Moreover, Boron compounds present fungicidal and termiticidal properties. However, boron compounds have the drawback of being very easily leached out from wood making it unusable for applications in outdoor conditions. Wood chemical modification carried by the impregnation of aqueous solutions (10 %) of maleic anhydride polyglycerol adduct or polyglycerol methacrylates or phenol-formaldehyde resin, with or without borax followed by heat treatment at 220°C has shown some improvement of thermally modified wood properties particularly its resistance to termites in case of leach or not.

Keywords: boron, termites, durability wood, chemical modification heat treatment