

WILLIAM NGUEGANG NKEUWA

# **DÉTERMINATION DE LA POROSITÉ DES PAROIS CELLULAIRES DU BOIS**

Mémoire présenté  
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval  
dans le cadre du programme de maîtrise en sciences du bois  
pour l'obtention du grade de maître en sciences (M.Sc.)

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DU BOIS ET DE LA FORÊT  
FACULTÉ DE FORESTERIE ET DE GÉOMATIQUE  
UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC

2010

© William Nguegang Nkeuwa, 2010

## Résumé

Ce travail de recherche avait comme objectif général d'évaluer la taille des pores des parois cellulaires de trois espèces canadiennes à l'aide de deux méthodes expérimentales. L'érable à sucre, le bouleau jaune, et l'épinette noire constituaient les trois espèces. La thermoporosimétrie (DSC ; *differential scanning calorimetry*) et la porosimétrie au mercure (MIP ; *mercury intrusion porosimetry*) ont été utilisées. L'ensemble des échantillons fut prélevé à partir des tranches de bois d'épaisseur d'environ 0,5 mm. Nous avons en DSC, observé la présence d'un pic (pic I) à de très basses températures et celle de deux autres pics (pics II et III) à des températures autour de 0 °C. La différence au niveau de l'ultrastructure des parois cellulaires, pourraient expliquer les différences significatives observées pour le pic I d'une part entre l'érable à sucre versus le bouleau jaune et d'autre part entre ce dernier versus l'épinette noire. La présence de différentes quantités d'extractibles associés à l'eau liquide dans les lumens, pourrait expliquer les différences significatives observées pour le pic II entre les trois espèces et pour le pour III, entre l'épinette noire versus chaque feuillu. Les pores apparents des parois cellulaires des trois espèces dont le diamètre moyen, calculé à l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson, variait entre 1,27 et 1,61 nm. Des différences significatives ont été observées pour cette variable entre les deux feuillus et entre l'érable à sucre versus l'épinette noire. Celles-ci, seraient attribuées à une différence d'ultrastructure des parois cellulaires des trois espèces. Les résultats obtenus à l'aide de la méthode de MIP, ont montré que la pénétration du mercure dans la structure poreuse des trois espèces a été incomplète et que les pores des parois cellulaires des deux feuillus ont été atteints par le mercure, ce qui ne fut pas le cas pour le résineux. Nous avons également constaté à partir des résultats de MIP, que le diamètre des pores des parois cellulaires de l'érable à sucre serait plus grand que celui des pores dans les parois cellulaires du bouleau jaune et de l'épinette noire.

## **Avant-propos**

Le présent travail a été réalisé sous la direction de M. Bernard Riedl, et sous la codirection de M. Roger Hernández, tous deux professeurs titulaires au département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval.

Ce travail de recherche a été effectué dans les laboratoires du centre de recherche sur le bois (CRB), du département de génie chimique et celui de géologie et de génie géologique de l'Université Laval, grâce au financement qui fut offert par le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG).

Ce document est présenté sous forme d'un mémoire conventionnel. Il a été conçu selon les critères de présentation adoptés par le comité des programmes de 2<sup>ième</sup> et 3<sup>ième</sup> cycles en sciences du bois de l'Université Laval, en juillet 1998.

Le présent document est constitué de trois chapitres. Afin de permettre une meilleure compréhension du sujet traité dans ce travail, les aspects fondamentaux basés sur le dit sujet de recherche à savoir : quelques généralités sur les parois cellulaires des fibres de bois, les états de l'eau dans le bois, la porosité des parois cellulaires du bois et enfin, les principales méthodes utilisées pour la détermination de la porosité des parois cellulaires du bois, en particulier celles qui ont été utilisées dans ce travail de recherche (méthode de la thermoporosimétrie et celle de la porosimétrie au mercure), sont tous présentés au chapitre 1 sous forme de revue de littérature. Dans ce même chapitre, l'on retrouve également les hypothèses de recherche formulées ainsi que les objectifs à réaliser. Le chapitre 2 quant à lui, décrit le matériel utilisé et explique de manière chronologique et détaillée, les méthodologies expérimentales qui ont été utilisées au cours de cette étude. Enfin, l'ensemble des résultats ainsi que la discussion de ceux-ci, sont tous deux présentés au chapitre 3.

Les résultats de ce travail de recherche ont également fait l'objet de présentations orales et écrites (affiches) lors de congrès scientifiques provinciaux :

1. Journée du centre de recherche sur le bois (CRB), Université Laval, Québec, Canada, le 27 novembre 2009.
2. 78<sup>e</sup> congrès de l'association francophone pour le savoir (ACFAS), Université de Montréal, Canada, le 12 mai 2010.
3. 2<sup>e</sup> colloque étudiant du centre de recherche sur les matériaux avancés (CERMA), Université Laval, Québec, Canada, le 6 juillet 2010.

Enfin, un article scientifique rédigé en anglais: *Water state characterization and pore size determination in the cell walls of wood above the fiber saturation point using differential scanning calorimetry*, dont le contenu basé sur une partie des résultats obtenus par la méthode de la thermoporosimétrie (DSC), et ne faisant pas partir du présent mémoire sera soumis sous peu pour fins de publication dans la revue scientifique *European Journal of Wood and Wood Products*.

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Bernard Riedl qui, me connaissant juste à partir de mon curriculum vitae, compte tenu du fait que je me trouvais encore en Italie à l'Université de Florence, m'a accepté dans son groupe d'étudiants gradués et a bien voulu diriger mes travaux de recherches en sciences du bois.

Je remercie également le professeur Roger Hernández qui, ayant répondu à l'appel de mon directeur de recherche comme codirecteur de ce travail, m'a beaucoup aidé durant mes études de maîtrise en particulier lors des différentes phases de planification pour la réalisation de mon projet de recherche.

Je me dois aussi de remercier tous les autres professeurs du département des sciences du bois et de la forêt en l'occurrence M. Alain Cloutier, M. Yves Fortin, Mme Tatjana Stevanovic, M. Robert Beauregard, M. Michel Beaudoin, M. Alexis Achim et M. Alexander Salenikovich pour leurs conseils.

Je remercie le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) qui a financé mon projet de maîtrise sans oublier le bureau des bourses et des affaires financières de l'Université Laval (BBAF) qui m'a offert une bourse d'exemption des frais de scolarité supplémentaires pour étudiants étrangers.

Je remercie tous les techniciens du centre de recherche sur le bois (CRB), du département de génie chimique et celui de géologie et de génie géologique de l'Université Laval qui, grâce à leur disponibilité et conseils m'ont aidé lors des différentes phases expérimentales de ce travail.

Je tiens à l'occasion, à remercier tous les professeurs du département de technologie du bois de l'Université de Florence en Italie en particulier le professeur Marco Togni qui m'a beaucoup encouragé et aidé surtout sur le point de vu linguistique et culturel durant mon long séjour en Italie. Je n'oublie pas de

remercier tous mes encadreurs du programme de menuiserie au collège et lycée technique de Bertoua au Cameroun.

Enfin, toute ma profonde gratitude va à mes parents, toute ma grande famille en particulier mes deux grandes sœurs (Raïssa Nguegang Matemeza et Sandrine Nguegang Ngoueko), ma copine (Audrey Teufack) et tous mes ami-(e)-s qui, m'ont vraiment encouragé dans mes études universitaires. Merci pour tout.

*À mes parents, toute ma grande famille et mes ami(e)s.*

## Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>ii</b>
<b>Avant-propos .....</b>	<b>iii</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>v</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>x</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Revue de littérature.....</b>	<b>3</b>
1.1 Généralités sur les parois cellulaires du bois .....	3
1.1.1 Composition chimique .....	3
1.1.1.1 Composantes primaires .....	4
1.1.1.2 Extractibles.....	7
1.1.2 Ultrastructure.....	7
1.2 États de l'eau dans le bois .....	10
1.2.1 Eau dans les parois cellulaires.....	11
1.2.1.1 Eau liée non congelable .....	13
1.2.1.2 Eau liée congelable .....	13
1.2.2 Eau dans les lumens .....	14
1.3 Porosité des parois cellulaires du bois .....	15
1.4 Détermination de la porosité des parois cellulaires du bois.....	17
1.4.1 Thermoporosimétrie.....	18
1.4.1.1 Théorie et développement .....	19
1.4.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage.....	19
1.4.1.3 Équation de Gibbs-Thomson .....	20
1.4.1.4 Variables mesurées.....	22
1.4.2 Porosimétrie au mercure .....	25
1.4.2.1 Théorie et développement .....	26
1.4.2.2 Porosimètre au mercure.....	27
1.4.2.3 Équation de Washburn .....	31
1.4.2.4 Variables mesurées.....	32
1.5 Hypothèses et objectifs de recherche .....	37
<b>Chapitre 2 Matériel et méthodes expérimentales .....</b>	<b>38</b>
2.1 Matériel .....	38
2.2 Méthodes expérimentales.....	39
2.2.1 Dispositif expérimental .....	39
2.2.2 Essais préliminaires.....	40
2.2.3 Essais finaux .....	41
2.2.3.1 Préparation des échantillons.....	42
2.2.3.2 Mesures de la masse volumique basale.....	52
2.2.3.3 Mesures de porosité.....	53
2.3 Analyses statistiques .....	64



<b>Chapitre 3 Résultats et discussion .....</b>	<b>66</b>
3.1 Caractérisation de la matière ligneuse.....	66
3.2 Porosité des parois cellulaires du bois .....	67
3.2.1 Thermoporosimétrie .....	67
3.2.1.1 Volet # 1.....	67
3.2.1.2 Volet # 2.....	84
3.2.2 Porosimétrie au mercure .....	96
3.2.2.1 Intrusion du mercure dans le bois .....	96
3.2.2.2 Distribution de la taille des pores.....	102
3.3 Comparaison des deux méthodes.....	105
<b>Conclusions et recommandations .....</b>	<b>107</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>110</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b>	Composition chimique de la paroi cellulaire du bois (adapté de Siau 1995).....	4
<b>Tableau 1.2.</b>	Principales méthodes utilisées pour la détermination de la taille des pores dans les parois cellulaires du bois.....	18
<b>Tableau 2.1.</b>	Caractéristiques du pénétromètre.....	60
<b>Tableau 3.1.</b>	Masse volumique basale des 3 espèces ; Moyenne et coefficient de variation.....	66
<b>Tableau 3.2.</b>	Moyenne et écarts-type (s) du point de fusion des 3 pics pour les 3 espèces ligneuses.....	77
<b>Tableau 3.3.</b>	Point de fusion et surface du pic I pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; Moyenne et coefficient de variation (C.V.).....	86
<b>Tableau 3.4.</b>	ANOVA du point de fusion et de la surface du pic I pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; <i>F</i> : Fisher.....	88
<b>Tableau 3.5.</b>	Point de fusion et surface des pics II et III pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; Moyenne et coefficient de variation (C.V.).....	89
<b>Tableau 3.6.</b>	ANOVA du point de fusion et de la surface du pic II et pic III pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; <i>F</i> : Fisher.....	91
<b>Tableau 3.7.</b>	Diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire des 3 espèces; Moyenne et coefficient de variation (C.V.). <i>Cas du volet # 2</i> .....	93
<b>Tableau 3.8.</b>	ANOVA de la variable <i>diamètre moyen apparent des pores</i> pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; <i>F</i> : Fisher.....	93
<b>Tableau 3.9.</b>	Valeurs moyennes du diamètre des pores à l'intérieur des parois cellulaires de différents matériaux.....	95
<b>Tableau 3.10.</b>	Masse volumique anhydre de la paroi cellulaire et porosité totale des 3 espèces; Moyenne et coefficient de variation (C.V.).....	100
<b>Tableau 3.11.</b>	ANOVA de la masse volumique anhydre de la paroi cellulaire et de la porosité totale pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; <i>F</i> : Fisher.....	102
<b>Tableau 3.12.</b>	Intervalle du diamètre des pores apparents des parois cellulaires en fonction de la méthode utilisée (DSC versus MIP).....	106

## Liste des figures

<b>Figure 1.1.</b>	Représentations schématiques <b>(A)</b> : Structure de la cellobiose (d'après Siau 1995); <b>(B)</b> : Structure partielle de la cellulose (d'après Tsoumis 1991). .....	5
<b>Figure 1.2.</b>	Structure partielle de la lignine des résineux (d'après Wangaard 1981). .....	6
<b>Figure 1.3.</b>	<b>(A)</b> : Représentation schématique de la structure d'une microfibrille (d'après Tsoumis 1968), <b>(B)</b> : Ultrastructure des microfibrilles à l'intérieur de la paroi cellulaire du bois (d'après Fengel 1970). .....	8
<b>Figure 1.4.</b>	Représentation schématique de la paroi cellulaire chez une trachéide de conifère. <b>M</b> : lamelle moyenne; <b>P</b> et <b>P'</b> : paroi primaire; <b>S1</b> : couche externe de la paroi secondaire; <b>S2</b> : couche médiane de la paroi secondaire; <b>S3</b> : couche interne de la paroi secondaire; <b>W</b> : membrane verruqueuse (d'après Siau 1995). .....	9
<b>Figure 1.5.</b>	Représentation schématique des principaux états de l'eau dans une cellule de bois. ....	11
<b>Figure 1.6.</b>	Modèle des états de l'eau dans la paroi cellulaire des matériaux hydrophiles (d'après Endo et al. 2008). .....	12
<b>Figure 1.7.</b>	Pics de fusion de l'eau pure et de l'eau liquide dans le bois d'hêtre (tiré de Repellin et Guyonnet 2005). .....	15
<b>Figure 1.8.</b>	Représentation schématique des microfibrilles de la paroi cellulaire du bois (d'après Wangaard 1981). .....	17
<b>Figure 1.9.</b>	Représentation schématique du four du DSC avec ses principales parties. ....	20
<b>Figure 1.10.</b>	Représentation schématique d'une hystérèse entre la transition de <i>crystallisation</i> et celle de <i>fusion</i> . <b>(mW)</b> et <b>(K)</b> sont respectivement l'unité de mesure (micro watts) du flux de chaleur et celle de la température de la transition en Kelvin (adapté de Yamamoto et al. 2005). .....	22
<b>Figure 1.11.</b>	Représentation schématique de la méthode conventionnelle DSC et celle par balayage discontinu. $\Delta t$ est la longueur du segment isotherme, $\Delta T$ est la taille de l'étape et $\Delta T/\Delta t$ est la vitesse de balayage (adapté de Fahlén 2005). .....	23
<b>Figure 1.12.</b>	Exemple d'une courbe DSC obtenue à partir de la méthode conventionnelle de DSC sur une solution aqueuse de glycol de polyéthylénique (d'après Yamauchi et Tamai 2003). .....	24
<b>Figure 1.13.</b>	Exemple d'une courbe DSC obtenue via la méthode isotherme par balayage discontinu sur échantillon de bois saturé d'eau (adapté de Fahlén 2005). .....	25

<b>Figure 1.14.</b> Représentation schématique montrant la pénétration du mercure dans un pore à l'aide d'une pression ( <b>P</b> ) (d'après Chesson et al. 1997).....	27
<b>Figure 1.15.</b> Porosimètre au mercure AutoPore IV Analyzer (adapté de micromeritics®).....	28
<b>Figure 1.16.</b> Principe d'intrusion du mercure. <b>E</b> : préphase de dépression sous vide ; <b>P</b> : pression ; <b>h</b> : volume de mercure pénétré (d'après Pfriem et al. 2009). ....	29
<b>Figure 1.17.</b> Modèle généralisé du flux des liquides dans le bois des feuillus (d'après .....)	30
<b>Figure 1.18.</b> Distribution de la taille de pores du bouleau jaune (d'après Almeida et Hernández 2007).....	33
<b>Figure 1.19.</b> Représentation schématique d'une section tangentielle montrant la présence du mercure (Hg) à l'intérieur d'un échantillon de sapin épais de 6 mm dans la direction des fibres ( <b>a</b> ) : lumen rempli par le Hg ; ( <b>b</b> ) : lumen non rempli et ( <b>c</b> ) : ponctuation aréolée (d'après Pfriem et al. 2009). ....	34
<b>Figure 1.20.</b> Illustration des différents types de volume dans le bois (d'après Webb 2001). ....	36
<b>Figure 2.1.</b> Représentation schématique d'une planche de bois d'aubier sciée sur dosse à partir d'un tronc d'arbre.....	38
<b>Figure 2.2.</b> Représentation schématique du dispositif expérimental pour les méthodes DSC (volet # 2) et MIP. ....	40
<b>Figure 2.3.</b> Usinage des planches de bois. ....	43
<b>Figure 2.4.</b> Préparation des tranches et de la baguette de bois.....	44
<b>Figure 2.5.</b> Prélèvement des échantillons de DSC ( <b>A</b> et <b>B</b> ); MIP ( <b>C</b> ) et de masse volumique basale ( <b>D</b> ).....	47
<b>Figure 2.6.</b> Montages utilisés pour le prélèvement des échantillons de DSC et de MIP. ....	49
<b>Figure 2.7.</b> Saturation des échantillons de DSC. ....	50
<b>Figure 2.8.</b> Saturation des échantillons de masse volumique basale. ....	51
<b>Figure 2.9.</b> Mesure du volume d'un échantillon par la méthode d'immersion. ....	53
<b>Figure 2.10.</b> Calorimètre différentiel à balayage (DSC 823 <sup>°</sup> ).....	54
<b>Figure 2.11.</b> Représentation schématique des méthodes du volet # 1 et 2. Les lignes verticales en trait noir continues et discontinues sur l'axe des températures (°C) représentent respectivement la phase de <i>congélation</i> et celle de <i>fusion</i> . ....	55
<b>Figure 2.12.</b> Mesure du point de fusion de l'eau à l'aide du DSC.....	57
<b>Figure 2.13.</b> Porosimètre au mercure AutoPore IV.....	58
<b>Figure 2.14.</b> Pénétrromètre utilisé pour les mesures de porosimétrie au mercure (Source: micromeritics®).....	59

<b>Figure 2.15.</b> Graissage et scellage du pénétromètre contenant un échantillon de bois. (Source: micromeritics®). (A) dépôt de la graisse à la surface des bords de la cellule; (B) scellage de l'ensemble "pénétromètre + échantillon".....	61
<b>Figure 2.16.</b> Installation du pénétromètre dans le port de la basse pression (source: micromeritics®).....	62
<b>Figure 2.17.</b> Installation du pénétromètre dans la chambre de haute pression (source micromeritics®).....	63
<b>Figure 3.1.</b> Courbes DSC <i>pour une répétition</i> : Cas du <b><i>bouleau jaune</i></b> (A) : vue d'ensemble; (B) : agrandissement de pic I et (C) : agrandissement des pics II et III.....	68
<b>Figure 3.2.</b> Courbes DSC <i>pour une répétition</i> : Cas de <b><i>l'érable à sucre</i></b> (A) : vue d'ensemble; (B) : agrandissement de pic I et (C) : agrandissement des pics II et III.....	69
<b>Figure 3.3.</b> Courbes DSC <i>pour une répétition</i> : Cas de <b><i>l'épinette noire</i></b> (A) : vue d'ensemble; (B) : agrandissement de pic I et (C) : agrandissement des pics II et III.....	70
<b>Figure 3.4.</b> Effet de la vitesse de balayage sur la <b><i>position des pics</i></b> I; II et III (A) : cas du bouleau jaune; (B) : cas de l'érable à sucre et (C) : cas de l'épinette noire.....	78
<b>Figure 3.5.</b> Effet de la vitesse de balayage sur la <b><i>surface des pics</i></b> I; II et III; (A) : cas du bouleau jaune; (B) : cas de l'érable à sucre et (C) : cas de l'épinette noire.....	81
<b>Figure 3.6.</b> Diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire chez le bouleau jaune (BJ); l'érable à sucre (ERS) et l'épinette noire (EPN) en fonction de la vitesse de balayage. <b>Cas où <math>\Delta H = 333,6 \text{ J/g}</math></b> .....	83
<b>Figure 3.7.</b> Diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire chez le bouleau jaune (BJ); l'érable à sucre (ERS) et l'épinette noire (EPN) en fonction de la vitesse de balayage. <b>Cas où <math>\Delta H = f(T)</math></b> .....	84
<b>Figure 3.8.</b> (A) : Représentation schématique de l'échantillon # 2 prélevé à partir de la tranche d'une planche; (B) : Courbes DSC pour les 3 espèces; vitesse de balayage: $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	85
<b>Figure 3.9.</b> Agrandissement du pic I; (A): répétition # 1; (B): répétition # 2 et (C): répétition # 3.....	87
<b>Figure 3.10.</b> Agrandissement des pics II et III; (A) : répétition # 1, (B) : répétition # 2 et (C) : répétition # 3.....	90
<b>Figure 3.11.</b> Courbes d'intrusion du mercure dans la structure poreuse des 3 espèces ( <i>Cas d'une seule répétition</i> ). ....	96
<b>Figure 3.12.</b> Principales directions de pénétration du mercure dans un échantillon de bois, (A) : pénétration radiale ( <i>cas dans cette étude</i> ), (B) : pénétration longitudinale ( <i>cas dans l'étude réalisée par Almeida et Hernández 2007</i> ). ....	98

- Figure 3.13.** Représentation schématique de l'effet de la bouteille d'encre. Cas d'un échantillon de résineux ayant une épaisseur longitudinale de 6 mm (D'après Pfriem et al. 2009)..... 99
- Figure 3.14.** Courbes de distribution de la taille des pores dans tout le bois des 3 espèces. **(A)** : cas du bouleau jaune; **(A\*)** : cas du bouleau jaune obtenu par Almeida et Hernández (2007), **(B)** : cas de l'érable à sucre et **(C)** : cas de l'épinette noire..... 104

## Introduction

D'après la littérature, les propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité (MOE) et le module de rupture (MOR), sont les paramètres les plus utilisés pour la caractérisation des éléments en bois utilisés pour la production de la plupart des produits dérivés de ce matériau. Au fait, les résultats de certaines études statistiques, montrent bien que ces produits (bois d'ingénierie par exemple), sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la construction des structures non résidentielles. Cependant, le bois étant un matériau biologique, ces propriétés mécaniques sont sans doute fonction des principales caractéristiques (*composition chimique, masse volumique et porosité*) de l'ensemble des parois des cellules qui constituent ses différents tissus. Parmi ces principales caractéristiques, la *porosité des parois cellulaires du bois*, serait celui ayant un impact majeur sur les propriétés mécaniques des produits dérivés de ce matériau si complexe. Certains chercheurs ont également mentionné que le fait d'étudier la porosité des parois cellulaires du bois permettrait de mieux comprendre certains procédés comme celui de la pourriture du bois, de la relation eau-bois et enfin de la modification chimique du bois.

Les parois cellulaires du bois sont composées de plusieurs couches de microfibrilles (ensemble de chaînes de cellulose liées entre elles) dont la majorité du volume est contenu dans la couche S<sub>2</sub> de la paroi secondaire. Selon certains chercheurs, chaque paroi cellulaire du bois est une *matrice poreuse* qui serait due au remplissage incomplet des espaces vides entre les microfibrilles par les hémicelluloses, la lignine et les extractibles. Plusieurs méthodes dans le passé, ont été développées afin d'investiguer la porosité des parois cellulaires du bois. Parmi celles les plus utilisées, nous avons la méthode de la thermoporosimétrie (DSC) et celle de la porosimétrie au mercure (MIP).

La méthode de DSC (*differential scanning calorimetry*) est principalement basée sur les mesures du point de fusion de l'eau contenue à l'intérieur des pores d'un échantillon de bois. Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode sont présentés sous forme de courbes DSC montrant la présence de différents pics. Les pics ainsi observés, représentent le point de fusion des états de l'eau dans le bois. Pour ce qui est par contre

de la méthode de MIP (*mercury intrusion porosimetry*), le principe de celle-ci repose sur la pénétration du mercure qui, étant un liquide non mouillant, est forcé de pénétrer à l'intérieur des pores d'un échantillon anhydre en appliquant une pression externe à la surface du mercure. Les résultats qui découlent de cette méthode sont présentés sous forme de différentes courbes montrant par exemple, l'intrusion du mercure à l'intérieur de la structure poreuse du bois et les différentes classes des pores qui se trouvent dans le bois.

Le but du présent travail a été de déterminer, en se servant de la méthode de DSC, la taille des pores des parois cellulaires de deux feuillus : *bouleau jaune* et *érable à sucre* et d'un résineux, *épinette noire*. Il a également été question d'utiliser la méthode de MIP afin de déterminer si le mercure, compte tenu de sa tension superficielle nettement très supérieure à celle de l'eau et du fait qu'il soit considéré comme un liquide non mouillant, était capable à l'aide des hautes pressions, de pénétrer dans les plus petits pores des parois cellulaires des mêmes espèces étudiées par la méthode de DSC.



# Chapitre 1 Revue de littérature

## 1.1 Généralités sur les parois cellulaires du bois

### 1.1.1 Composition chimique

Les parois cellulaires du bois sont composées de plusieurs polymères (macromolécules obtenues par répétitions de plusieurs monomères). D'après Panshin et de Zeeuw (1980), ces polymères peuvent être regroupés en deux principales composantes, à savoir, les composantes primaires et les composantes secondaires. Les composantes primaires occupent une plus grande proportion massique des parois cellulaires et sont constituées des *polysaccharides* (cellulose et hémicelluloses) et de la *lignine*. Les composantes secondaires sont représentées par les *extractibles* et les *cendres* (composées inorganiques du bois). Selon Siau (1995), le pourcentage des extractibles peut varier de 0 à 25 % (tableau 1.1). Notons également que dans le cas de certains bois tropicaux comme le Wallaba (*Eperua falcata* Aubl.), le pourcentage total d'extractibles dans le bois de cette espèce tropicale, est plus élevé (29 %) (Amusant 2007) que celui présent dans les bois de zones tempérées. Le tableau 1.1 présente la composition chimique de la paroi cellulaire du bois.

La cellulose, bien qu'étant le polysaccharide dont le pourcentage est plus élevé par rapport aux hémicelluloses et aux composantes secondaires se trouvant également à l'intérieur des parois cellulaires du bois, ne serait toute seule, en mesure de donner au bois des bonnes propriétés physiques et mécaniques. D'où l'importance de la lignine car cette dernière, joue non seulement un rôle d'agent de liaison entre les agrégats (ensemble de plusieurs microfibrilles) présents dans les parois cellulaires mais, aussi entre les différentes cellules qui constituent le bois. Ainsi, les hémicelluloses, la lignine, sans oublier les extractibles, constituent la matrice qui enveloppe les agrégats. Il serait

important de mentionner que les extractibles, pouvant se trouver soit dans les parois cellulaires du bois, ou encore à l'intérieur des lumens ont et ce, tout dépendamment de leur nature, un impact sur la stabilité hygroscopique et dimensionnelle du bois lesquelles, sont considérées comme étant des propriétés très importantes.

**Tableau 1.1.** Composition chimique de la paroi cellulaire du bois (adapté de Siau 1995).

<i>Constituant</i>	<i>Proportion massique anhydre de la paroi cellulaire (%)</i>	
	<i>Résineux</i>	<i>Feuillus</i>
Cellulose	40 – 50	40 – 50
Hémicelluloses	20 - 30	25 – 40
Lignine	25 - 35	20 – 25
Extractibles	0 - 25	0 - 25

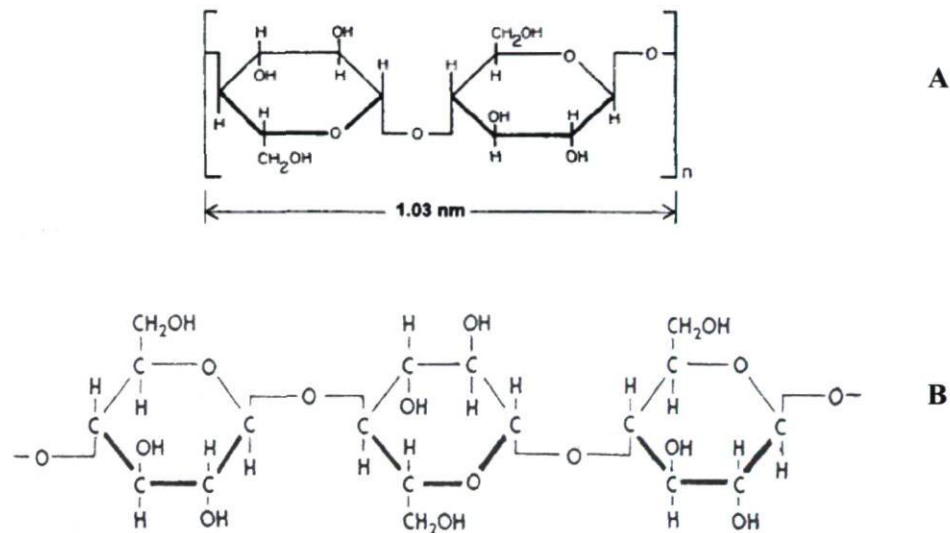
### 1.1.1.1 Composantes primaires

#### *a) Cellulose*

La cellulose est la composante la plus importante des parois cellulaires du bois et ce, soit en termes de son volume que de son effet sur les caractéristiques du bois (Cloutier (2009)). La cellulose (figure 1.1 B) est un polymère linéaire du glucose. Elle est obtenue par polymérisation de plusieurs molécules de cellobiose (union de deux molécules de glucose). Les molécules de cellobiose (figure 1.1 A) qui constituent la cellulose sont liées entre elles par des liaisons chimiques du type *1,4 -β -glucosiques* où l'atome de carbone numéro un (C<sub>1</sub>) du glucose, est lié au carbone numéro quatre (C<sub>4</sub>) du glucose suivant. Comme mentionné par Cloutier (2009), chacune des unités de cellobiose a une longueur d'environ 1,03 nm et une section transversale de 0,84 nm × 0,79 nm.

La cellulose est également le principal polymère qui constitue les microfibrilles encore appelées fibrilles (ensemble de plusieurs chaînes de cellulose dont le diamètre est d'environ 3 à 4 nm (Zimmermann et al. 2006)). Ces microfibrilles, sont regroupées à l'intérieur des parois cellulaires du bois sous forme *d'agrégats* ayant un diamètre compris entre 15 et 30 nm (Zimmermann et al. 2006). Les agrégats sont enveloppés par

une matrice constituée d'hémicelluloses, de la lignine et d'extractibles. Les chaînes de cellulose du bois dont le degré de polymérisation (**DP**) est d'environ 10000 (Panshin et de Zeeuw 1980), auraient une longueur moyenne de 5  $\mu\text{m}$ . Les représentations schématiques de la cellobiose (A) et de la structure partielle de la cellulose (B) sont présentées à la figure 1.1.



**Figure 1.1.** Représentations schématiques (A) : Structure de la cellobiose (d'après Siau 1995); (B) : Structure partielle de la cellulose (d'après Tsoumis 1991).

### b) Hémicelluloses

À différence de la cellulose, les hémicelluloses sont des polymères solubles dans certains solvants. Les hémicelluloses sont constituées de différents monomères comme le mannose, l'arabinose, la xylose, le galactose et le glucose (Fahlén 2005). Leur degré de polymérisation est relativement inférieur à celui de la cellulose. Il serait compris entre 100 et 200 (Fahlén 2005). Les macromolécules d'hémicelluloses, comme la lignine, sont liées à la surface des agrégats qui constituent les parois cellulaires du bois.

Panshin et de Zeeuw (1980) mentionnent que les hémicelluloses qui prédominent à l'intérieur des parois cellulaires du bois des feuillus sont les *xylanes* tandis que celles qui prédominent dans le cas des résineux sont les *glucomannanes*.

### c) Lignine

La lignine est parmi les autres composantes primaires des parois cellulaires du bois, le polymère ayant une structure très complexe du type tridimensionnelle (figure 1.2). D'après Panshin et de Zeeuw (1980), il existe deux types de lignine à savoir la lignine naturelle encore appelée *protolignine*, qui est celle que l'on retrouve dans le bois et la *lignine*, comme définie par Cloutier (2009), qui est la fraction rémanente suite à l'extraction du bois à l'aide d'un acide minéral fort. Ce dernier mentionne également que la lignine serait différente de la protolignine à cause du procédé d'extraction qui change ses propriétés, en la dégradant ou en l'hydrolysant. Comme dans le cas des hémicelluloses, la protolignine (lignine présente dans le bois) que l'on retrouve chez les feuillus est différente de celle présente chez les résineux. Ainsi, la lignine se trouvant chez les résineux est la lignine de type *guaiacyl* tandis que celle que l'on retrouve chez les feuillus est la lignine de type *guaiacyl-syringyl* (Panshin et de Zeeuw 1980). La plus grande propriété physique de la lignine est sa rigidité qui donne au bois un comportement plastique (Panshin et de Zeeuw 1980).

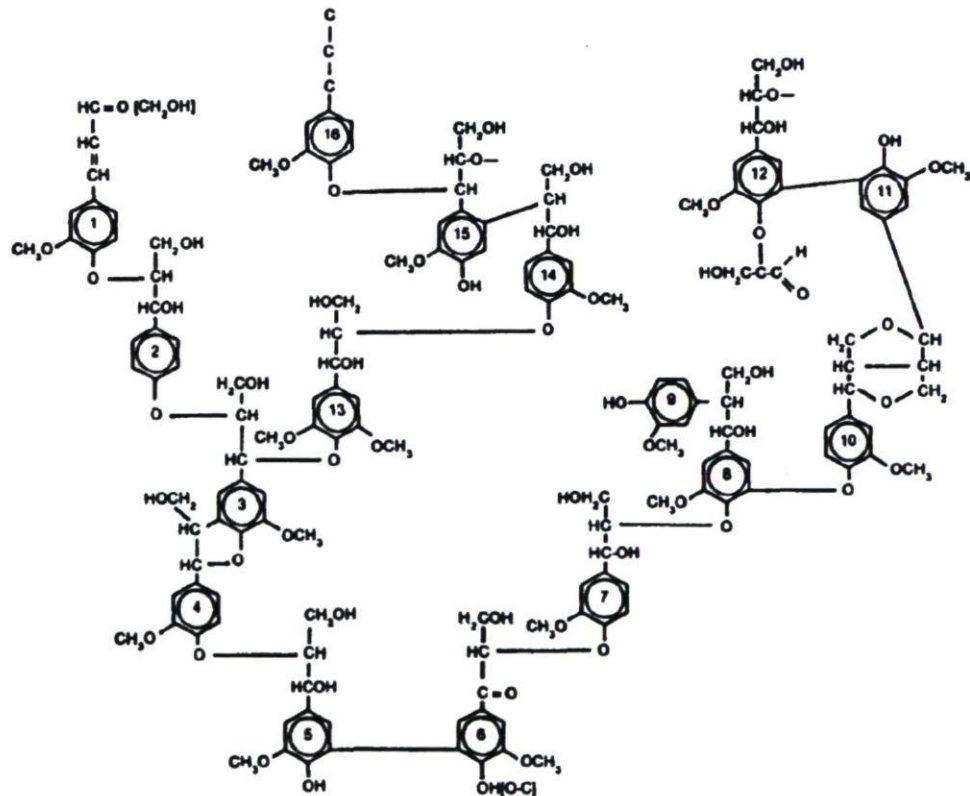


Figure 1.2. Structure partielle de la lignine des résineux (d'après Wangaard 1981).

### 1.1.1.2 Extractibles

Stevanovic et Perrin (2009) définissent les extractibles comme des composés de faible poids moléculaire que l'on retrouve dans la structure poreuse du bois. Royer et al. (2010) mentionnent que les extractibles présents dans les parois cellulaires du bois forment des liaisons chimiques (ponts d'hydrogène) avec les polymères qui constituent celles-ci. Une autre part des extractibles peut rester libres à l'intérieur du lumen des cellules du bois (Stevanovic et Perrin 2009). Comme l'indique leur nom, ces composés peuvent être extraits du bois à l'aide des solvants appropriés (solvants organiques et eau).

Il existe une vaste série d'extractibles se trouvant dans le bois et dont la nature et teneur, varient en fonction de plusieurs facteurs. Selon Stevanovic et Perrin (2009), les extractibles présents dans les espèces ligneuses les plus utilisées à cause du bois dans lequel ils se trouvent et aussi de l'importance de ceux-ci (extractibles) dans les domaines pharmaceutique et nutraceutique, sont les *polyphénols* et les *terpènes*.

Enfin, les extractibles comme mentionné par certains chercheurs, jouent un très grand rôle non seulement sur les propriétés acoustiques du bois (Obataya et al. 1999) mais, aussi sur les propriétés physiques de ce dernier par exemple la stabilité hygroscopique et dimensionnelle ainsi que la durabilité (Schultz et al. 1995). Des travaux récents de Hernández (2007) montrent bien que les extractibles extraits à l'acétone et au méthanol, à partir du bois de neuf espèces feuillues tropicales, ont un effet positif sur la stabilité dimensionnelle de celles-ci. Sahin (2008), affirme également d'avoir observé après extraction des extractibles chez quatre espèces de zone tempérée, une augmentation significative de la sorption d'eau et des propriétés de gonflement pour l'ensemble des espèces.

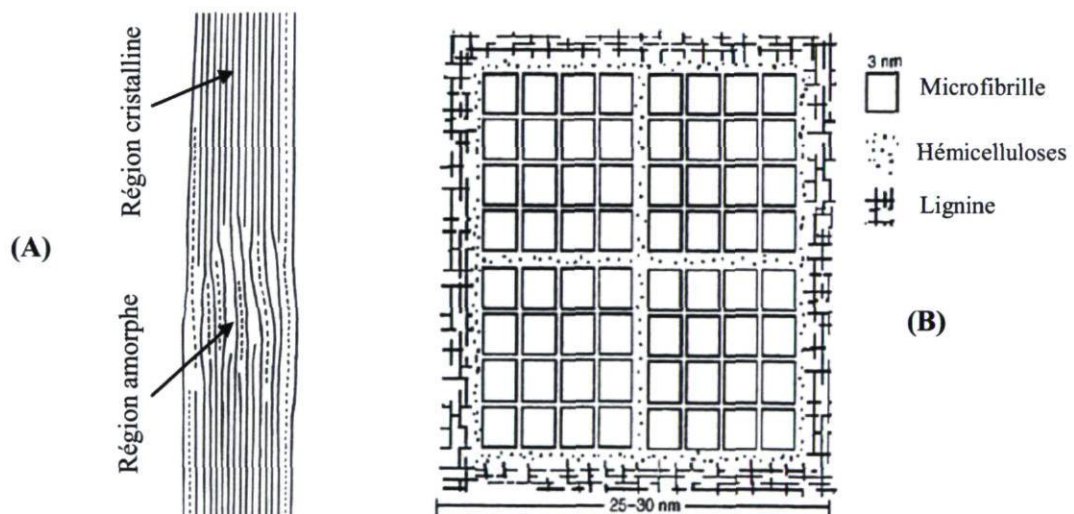
### 1.1.2 Ultrastructure

Plusieurs travaux ont bien montré que les parois cellulaires du bois sont en grande partie constituées des microfibrilles regroupées entre elles sous forme d'agrégats. Les

microfibrilles sont réparties à l'intérieur des parois primaire et secondaire suivant différents angles par rapport à l'axe principal des cellules dont elles font partie.

#### a) *Microfibrilles*

Les microfibrilles telles que présentées à la figure 1.3 A, sont constituées de deux régions, à savoir la *région cristalline* caractérisée par l'alignement parallèle entre les chaînes de cellulose liées entre elles latéralement par des liaisons à ponts hydrogènes et la *région amorphe* qui par contre, est caractérisée par l'absence des liaisons latérales entre les chaînes de cellulose et par la forte présence des groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) libres. Les  $-\text{OH}$  libres seraient donc responsables de la présence de l'eau liée à l'intérieur des parois cellulaires du bois. Fengel (1970) mentionne que les microfibrilles auraient une section approximativement rectangulaire avec une dimension qui varie de 3 à 4 nm. Les microfibrilles sont regroupées entre elles afin de former plusieurs agrégats (figure 1.3 B). Ces agrégats, sont enveloppés dans une matrice (hémicelluloses, lignine) qui confère ainsi aux parois cellulaires du bois, un comportement viscoélastique (Cloutier 2009).

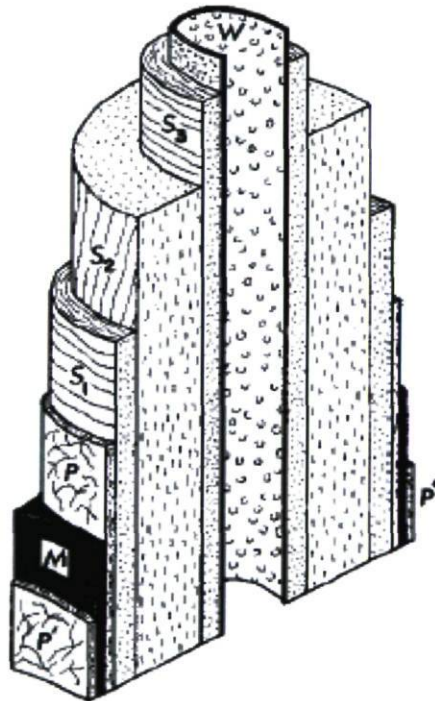


**Figure 1.3.** (A) : Représentation schématique de la structure d'une microfibrille (d'après Tsoumis 1968), (B) : Ultrastructure des microfibrilles à l'intérieur de la paroi cellulaire du bois (d'après Fengel 1970).

**b) Distribution des microfibrilles**

Les microfibrilles sont réparties à l'intérieur des parois primaire et secondaire de façon différente. Au fait, comme nous pouvons le remarquer à partir de la figure 1.4, les microfibrilles sont d'une part distribuées de manière entièrement aléatoire et d'autre part de manière systématique respectivement dans le cas de la paroi primaire (**P et P'**) et secondaire (couches : **S1, S2 et S3**).

En ce qui concerne la répartition des microfibrilles dans la paroi secondaire, nous pouvons sans doute constater toujours à partir de la figure 1.4 que les microfibrilles des couches S1 et S3, sont distribuées perpendiculairement à l'axe de la cellule tandis que dans le cas de la couche S2, celles-ci sont plus ou moins parallèles à l'axe de la cellule.



**Figure 1.4.** Représentation schématique de la paroi cellulaire chez une trachéide de conifère. **M**: lamelle moyenne; **P et P'**: paroi primaire; **S1**: couche externe de la paroi secondaire; **S2**: couche médiane de la paroi secondaire; **S3**: couche interne de la paroi secondaire; **W** : membrane verruqueuse (d'après Siau 1995).

## 1.2 États de l'eau dans le bois

À cause de sa bonne affinité envers l'eau, le bois est un matériau hydrophile. Un tel comportement de ce matériau, serait expliqué par la forte présence des groupements hydroxyles libres ( $\text{OH}^-$ ) situés au niveau des régions amorphes des microfibrilles se trouvant à l'intérieur des parois cellulaires de ce matériau. L'eau ainsi présente dans le bois suite à une phase de sorption, se retrouverait sous différents états dépendamment de sa localisation à l'intérieur des cellules et, aurait des propriétés thermodynamiques différentes.

Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'investiguer les différents états de l'eau dans le bois. Les travaux réalisés par Nakamura et al. (1981) et Kabeya (1993), ont bien montré que l'eau absorbée par le bois et maintenue à l'intérieur de ces cellules (parois et lumens), serait présente sous trois états différents : l'eau non congelable (*non freezing water*), l'eau liée congelable (*freezing bound water*) et enfin l'eau liquide

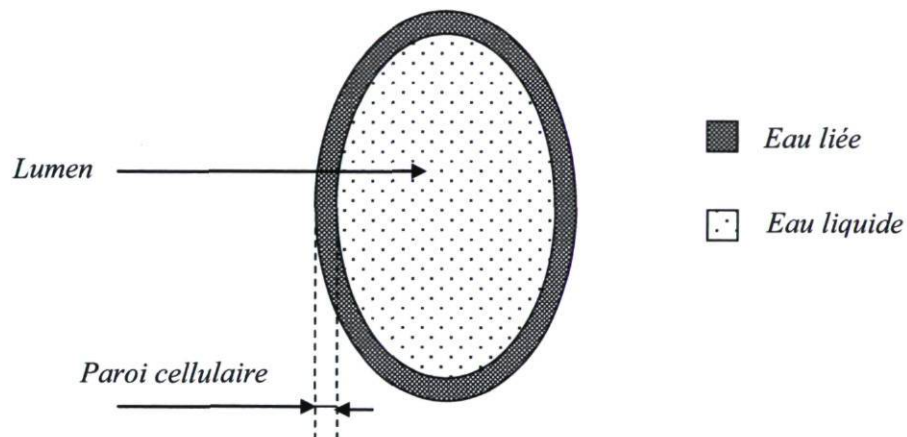
La figure 1.5 illustre une représentation schématique des deux principaux types d'eaux (eau liée et eau liquide) que l'on retrouve à l'intérieur d'une cellule de bois. Il s'agit dans ce cas, de la cellule d'un bois ayant une teneur en humidité ( $H$  ; %) située au dessus du point de saturation des fibres (PSF) c'est-à-dire que l'eau contenue dans une telle cellule est à la fois présente dans la paroi et à l'intérieur du lumen. Au fait, nous pouvons remarquer qu'un grand pourcentage de l'eau absorbée peut se trouver dans le lumen (partie centrale) tandis qu'une faible quantité de celle-ci serait localisée à l'intérieur de la paroi cellulaire (partie externe).

Les différents états de l'eau dans le bois tel que mentionné un peu plus haut, peuvent être investigués à l'aide de plusieurs méthodes non destructives. Parmi celles utilisées en chimie analytique, la méthode de la résonance magnétique nucléaire (RMN) comme rapporté par Merela et al. (2005), peut sans doute être un outil très utile afin d'étudier la distribution et la concentration de l'eau dans le bois. D'après Hart et Conia (1987), la RMN est une méthode principalement basée sur l'étude du déplacement du noyau des atomes d'hydrogène présents dans un composé chimique organique (cas typique de la  $^1\text{H}$  RMN). Des chercheurs tels que Almeida et al. (2007) se sont servis de la méthode de



la RMN afin d'étudier la distribution de l'eau dans le bois de trois feuillus (une espèce tropicale et deux tempérées) ayant différentes teneurs en humidité. Les résultats obtenus par ce groupe de chercheurs ont bien montré trois temps de relaxation ( $T_2$ : relaxation transversale) différents à savoir :  $T_2$  *lent* (eau liquide dans les lumens),  $T_2$  *moyen* (eau liquide dans les fibres et le parenchyme) et  $T_2$  *rapide* (eau dans les parois cellulaires). Ce qui confirme en effet, la présence de l'eau dans le bois sous différents états dépendamment de la localisation de cette dernière à l'intérieur des cellules du bois.

Dans la suite et le restant de cette partie dédiée aux *états de l'eau dans le bois*, nous apporterons une lumière aux différents concepts basés sur l'eau se trouvant d'une part à l'intérieur des *parois cellulaires* du bois et d'autre part dans le *lumen* des cellules de ce matériau.



**Figure 1.5.** Représentation schématique des principaux états de l'eau dans une cellule de bois.

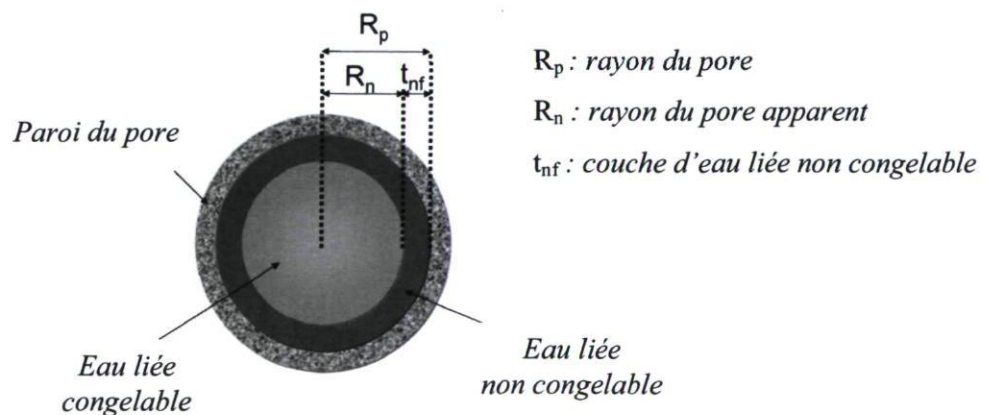
### 1.2.1 Eau dans les parois cellulaires

Selon Zografis (1988), l'eau associée aux régions amorphes des matériaux solides est classée en deux groupes à savoir l'eau adsorbée et l'eau absorbée. La présence de ces deux classes d'eau à l'intérieur des parois cellulaires du bois est due aux activités d'attraction des molécules d'eau ( $H_2O$ ) par le grand nombre des groupements

hydroxyles (-OH) libres c'est-à-dire qui ne participent pas à des liaisons hydrogènes, présents dans les régions amorphes des chaînes de cellulose.

D'après Ping et al. (2001), qui ont eu à étudier via l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (*differential scanning calorimetry* « DSC »), les états de l'eau dans différents polymères hydrophiles, l'eau dans les parois cellulaires serait dans un premier temps directement liée aux groupements -OH sous forme d'eau non congelable (*non freezing water*). Ensuite, au delà d'un certain seuil de teneur d'humidité, les molécules d'eau adsorbées deviendraient congelables (*freezing bound water*). Cependant, cette dernière (eau congelable) est caractérisée par des propriétés thermodynamiques (comme le point de fusion), différentes de celles de l'eau liquide dans le bois. Par exemple, une telle eau a un point de fusion déprimé par rapport à celui de l'eau liquide dans les lumens dont le point de fusion comme mentionné dans la littérature, correspondrait à celui de l'eau pure (0°C). La figure 1.6 montre une représentation schématique des états de l'eau dans la paroi cellulaire des matériaux hydrophiles, comme le bois par exemple.

Rappelons que l'eau dans le cas de la figure 1.6, se réfère uniquement à l'eau se trouvant dans les pores des parois cellulaires en non à l'eau liquide. Ainsi, nous pouvons sans doute remarquer la grande proportion d'eau liée capable de congeler ainsi que la faible couche d'eau liée non congelable située entre la paroi du pore et l'eau liée congelable. Une explication détaillée des différents types d'eau (eau liée non congelable et eau liée congelable) se trouvant toutes deux dans les parois cellulaires du bois est respectivement présentée dans les paragraphes qui suivent.



**Figure 1.6.** Modélisé des états de l'eau dans la paroi cellulaire des matériaux hydrophiles (d'après Endo et al. 2008).

### 1.2.1.1 Eau liée non congelable

L'eau liée non congelable (ENC) est l'eau **adsorbée** à la surface des régions amorphes des chaînes de cellulose (Luukkonen et al. 2001). D'après Zografi (1988), dépendamment des quantités de molécules adsorbées, l'ENC serait classifiée en mono et multicouches (Luukkonen et al. 2001).

Repellin et Guyonnet (2005) mentionnent que l'eau non congelable se trouvant à l'intérieur des parois cellulaires du bois, n'est pas capable de fondre lors d'une transition de fusion et pour cette raison, ne présente pas de pic sur un thermogramme montrant les résultats d'une transition de fusion. L'impossibilité d'une telle eau de fondre, serait due au fait que les molécules d'eau adsorbées seraient fortement liées aux groupements OH<sup>-</sup> présents à la surface externe des chaînes de cellulose de telle manière que même à des températures très basses (au dessous de zéro degré Celsius), cette dernière ne serait pas en mesure de cristalliser.

Simpson et Barton (1991) et Repellin et Guyonnet (2005) en se servant de la méthode de la DSC, ont évalué la quantité d'ENC présente dans les parois cellulaires du bois et, en se servant des résultats ainsi obtenus, ces derniers déterminèrent le point de saturation des fibres (PSF).

### 1.2.1.2 Eau liée congelable

L'eau liée congelable (EC) correspond à la quantité des molécules d'eau **absorbées** à l'intérieur des régions amorphes des chaînes de cellulose (Luukkonen et al. 2001). Cette eau, présente dans la plupart des matériaux hydrophiles, est maintenue dans les pores de très petites tailles localisés probablement à l'intérieur des parois cellulaires.

L'eau liée congelable a un point de fusion déprimé par rapport à celui de l'eau liquide contenue à l'intérieur des lumens. La température déprimée de cette eau est utilisée pour fins de calcul de la taille des pores en se servant de l'équation de Gibbs-Thomson (paragraphe 1.4.1.3). La dépression du point de fusion de l'eau retenue dans la plupart

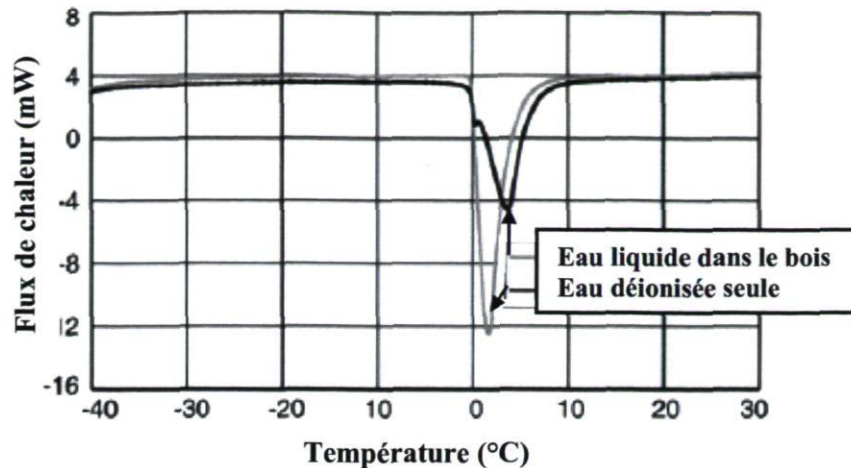
des matériaux hydrophiles a fait objet de plusieurs discussions. Un grand nombre de suppositions ont été proposées par plusieurs auteurs afin d'expliquer l'origine d'un tel phénomène.

Hay et Laity (2000) mentionnent deux explications possibles qui permettraient d'apporter plus de lumière au phénomène de dépression de l'eau maintenue dans les plus petits pores. La première, proposée par un très grand nombre d'auteurs, est celle basée sur les faibles interactions (liaisons de ponts d'hydrogène) entre les molécules d'eau et les chaînes de cellulose. Par contre, la seconde explication et qui d'après Hay et Laity (2000), serait la plus plausible et facile afin de mieux expliquer la dépression de l'eau dans les nano ou micropores, serait celle basée sur *l'effet de Gibbs-Thomson* reconnu comme l'effet de l'énergie de surface sur la température de fusion.

### 1.2.2 Eau dans les lumens

Contrairement à l'eau liée uniquement localisée dans les parois cellulaires du bois, l'eau liquide (EL), se trouve à l'intérieur des grandes cavités (lumens) des cellules de ce matériau. L'eau liquide dans le bois a des propriétés thermodynamiques comme le point de fusion, semblables à celles de l'eau pure, bien que l'eau liquide pourrait ne pas être exempte de certains extractibles du bois.

La figure 1.7 montre une comparaison entre le pic de fusion de l'eau pure et de l'eau liquide contenue dans un échantillon de bois d'hêtre (*Fagus sylvatica*) Le pic de fusion de l'eau liquide dans l'échantillon de bois, à la différence de celui de l'eau d'ionisée, présente un autre pic (*épaulement*) à sa gauche lequel coïncide avec la valeur du début de la fusion de l'eau pure (eau d'ionisée). Simpson et Barton (1991) avaient obtenu lors des déterminations du point de saturation des fibres (PSF) sur des échantillons de bois, une courbe de fusion de l'eau liquide ayant une allure et forme semblables à celle de la figure 1.7.



**Figure 1.7.** Pics de fusion de l'eau pure et de l'eau liquide dans le bois d'hêtre (tiré de Repellin et Guyonnet 2005).

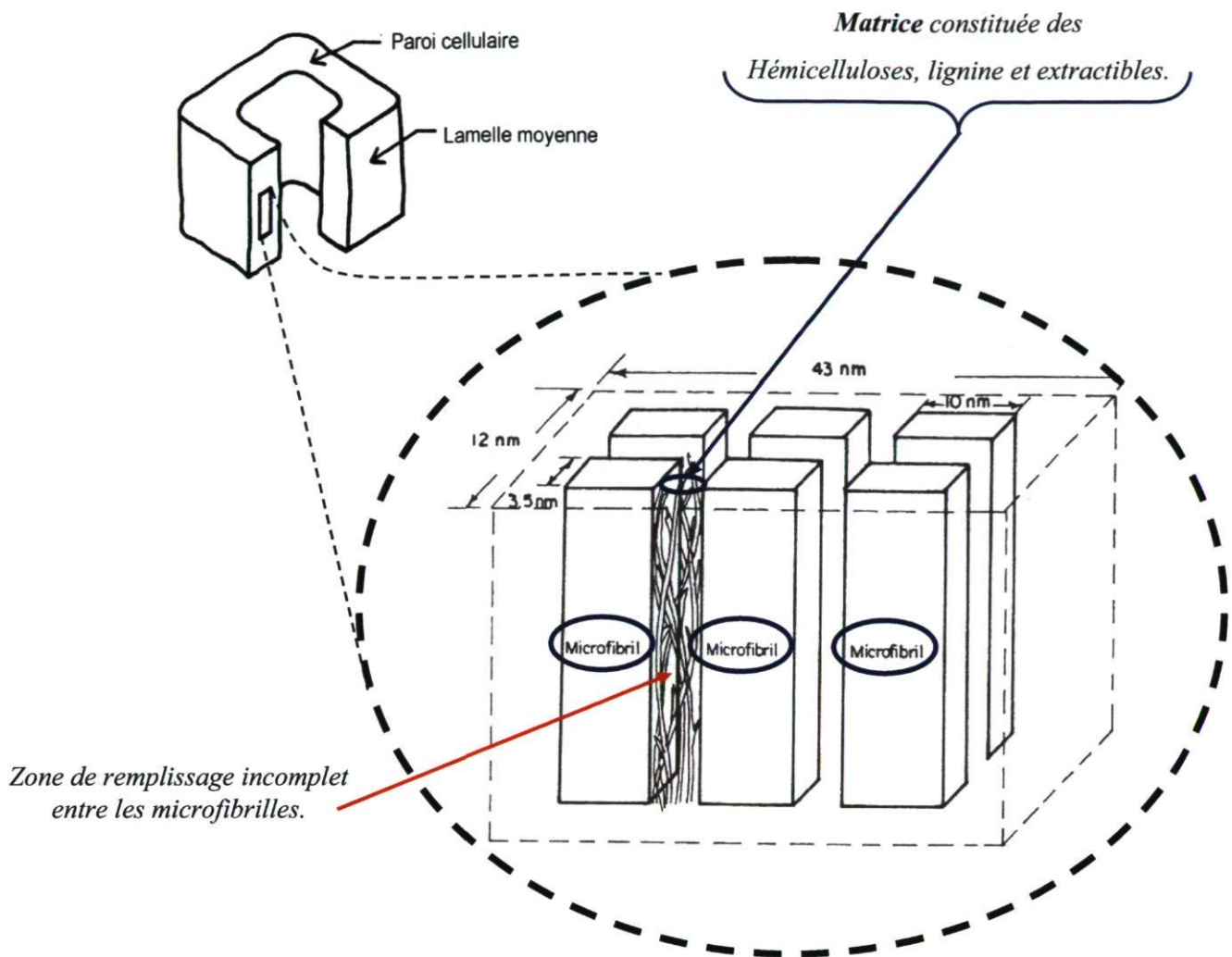
Les auteurs de la figure 1.7 ont proposé différentes suppositions afin d'expliquer la présence du second pic observé sur la courbe DSC de l'eau liquide contenue dans les lumens. L'explication qu'ils ont retenue fut que ce dernier serait produit par une couche d'eau comprise entre l'eau liquide et l'eau liée congelable se trouvant à l'intérieur des parois cellulaires.

### 1.3 Porosité des parois cellulaires du bois

De par sa structure anatomique, le bois est un matériau poreux. Des études sur la porosité totale du bois ont longtemps été réalisées dans le passé par plusieurs chercheurs tels que Stayton et Hart (1965), Almeida et Hernández (2007), Paredes et al. (2009). Cependant, aucun de ces auteurs ne s'était intéressé à évaluer la taille des pores à l'intérieur des parois cellulaires du bois.

Ding et Himmel (2006) affirment que chacune des parois cellulaires du bois est une matrice poreuse dont la porosité telle que mentionné par Hill et Papadopoulos (2001), Papadopoulos et al. (2003) et Papadopoulos (2005), est due au remplissage partiel des espaces vides entre les microfibrilles par la matrice constituée des hémicelluloses, de la

lignine, et des extractibles (figure 1.8). D'après Siau (1995), l'intervalle des espaces vides (diamètre) dans les parois cellulaires du bois varie de 0,3 à 60 nm. Nakatani et al. (2008) mentionnent que les plus petits pores des parois cellulaires du bois ont un diamètre compris entre 0,1 et 1 nm. Matsunaga et al. (2009) rapportent également que les parois cellulaires du bois lignifié contiennent un réseau nanocapillaire de taille allant de 1 à 10 nm. En général, les pores sont considérés comme étant des espaces vides se trouvant à l'intérieur de certains matériaux. Dans le cas du bois, ces pores sont représentés par les lumens, les espaces intercellulaires et l'ensemble des plus petites cavités à l'intérieur des parois cellulaires. Les résultats des travaux récents ont permis à Kojiro et al. (2009), de classer les pores des parois cellulaires du bois en deux catégories à savoir les *mesopores* et les *micropores*. Les mesopores ont un diamètre qui varie de 2 à 50 nm tandis que les *micropores*, ont un diamètre inférieur à 2 nm. Rappelons que la classification de ces pores se réfère à des parois cellulaires anhydres.



**Figure 1.8.** Représentation schématique des microfibrilles de la paroi cellulaire du bois (d'après Wangaard 1981).

#### 1.4 Détermination de la porosité des parois cellulaires du bois

Papadopoulos (2005) se servi de la méthode de modification chimique afin d'estimer le diamètre des pores à l'intérieur des parois cellulaires de 10 espèces (6 feuillus et 4 résineux) grecs. Les résultats obtenus variaient entre 0,66 nm et 0,80 nm. De même,

Sugimoto et al. (2007) déterminèrent le diamètre moyen des micropores dans les parois cellulaires du bois d'Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) par la méthode de la thermoporosimétrie. Les diamètres obtenus étaient compris entre 2 et 4 nm. Au fait, Hill et Papadopoulos (2001) mentionnent que les résultats de la taille des pores dans les parois cellulaires du bois dépendent non seulement de l'espèce ligneuse, mais aussi de la méthode utilisée. Le tableau 1.2 montre les méthodes généralement utilisées pour l'évaluation de la taille des pores dans les parois cellulaires du bois.

Dans cette étude, il était question d'utiliser uniquement deux des méthodes rapportées au tableau 1.2. Ainsi, seules les méthodes de la thermoporosimétrie (DSC) et celle de la porosimétrie au mercure (MIP), sont décrites dans les pages suivantes de cette partie consacrée à la *détermination de la porosité des parois cellulaires du bois*.

**Tableau 1.2.** Principales méthodes utilisées pour la détermination de la taille des pores dans les parois cellulaires du bois.

Méthode	Référence
Isothermes d'adsorption par gaz	Kojiro et al. (2009)
Exclusion par soluté	Hill et al. (2005)
Porosimétrie au mercure	Repellin et Guyonnet (2005)
	Almeida et Hernández (2007)
Modification chimique	Papadopoulos (2005)
	Maloney (2000)
	Laine et al. (2004)
Thermoporosimétrie	Repellin et Guyonnet (2005)
	Park et al. (2006)

### 1.4.1 Thermoporosimétrie

Selon Brun et al. (1977), la thermoporosimétrie est une méthode utilisée pour la détermination et la distribution de la taille des pores. Elle est basée sur les mesures de la



température de fusion déprimée des liquides contenus dans les plus petits pores. Cette méthode permettrait d'évaluer la taille des pores ayant un rayon compris entre 2 et 50 nm (Hay et Laity 2000).

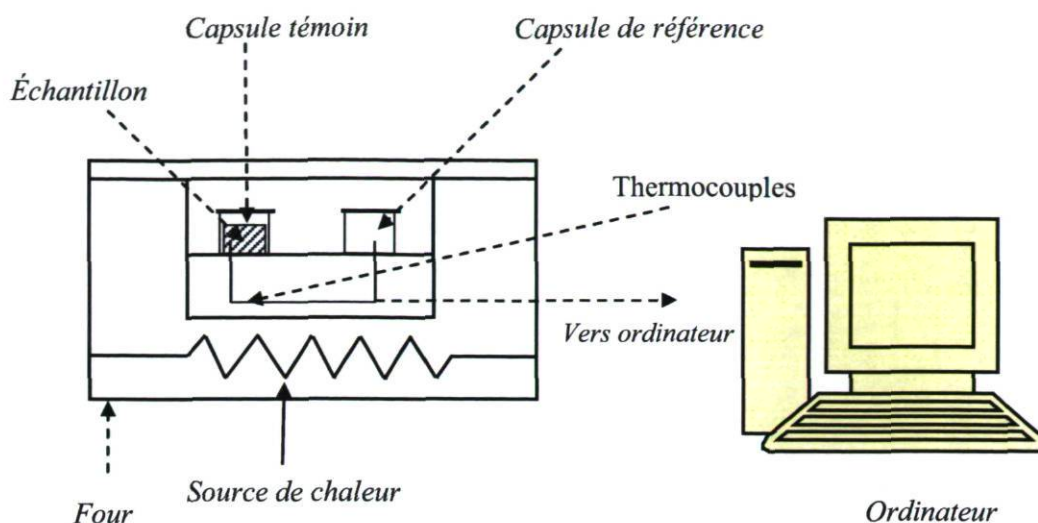
#### **1.4.1.1 Théorie et développement**

Le phénomène de la dépression du point de fusion des liquides contenus dans les plus petits pores des matériaux poreux étant aussi important pour l'étude de certaines propriétés thermodynamiques des liquides, porta ainsi Tammann (1920) à décrire un appareil pour l'étude du point de fusion déprimé (Hay et Laity 2000). C'est donc Kuhn et al. (1955) qui suggèrent pour la toute première fois, qu'il serait possible d'étudier la taille des pores à partir du concept de la température *de fusion déprimée des liquides* (Hay et Laity 2000).

#### **1.4.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage**

##### ***Description générale***

La méthode de la calorimétrie différentielle à balayage ou analyse enthalpique différentielle, reconnue sous l'abréviation « DSC » (*differential scanning calorimetry*), permet d'étudier ce qui arrive aux polymères et à d'autres matériaux lorsqu'ils sont chauffés ([www.matériaux.ecam.fr](http://www.matériaux.ecam.fr)). Le bois est un matériau principalement constitué de polymères (cellulose, hémicelluloses et lignine). Ainsi, le DSC pourrait être un outil très utile pour étudier certaines propriétés thermodynamiques comme le point de fusion de l'eau à l'intérieur des pores de ce matériau. La figure 1.9 montre une représentation schématique d'une partie du calorimètre différentiel à balayage.



**Figure 1.9.** Représentation schématique du four du DSC avec ses principales parties.

### *Principes de fonctionnement et de mesure*

Le DSC comporte un Dewar (réservoir cylindrique de grande capacité) contenant de l'azote liquide dont le flux de sortie est assuré grâce à une valve contrôlée automatiquement par le logiciel de l'appareil en question. L'entrée du flux d'azote liquide est à son tour contrôlé par deux débitmètres. L'utilisation de l'azote liquide permet le refroidissement rapide de l'appareil lorsqu'on travaille à des températures en dessous de 0°C. Deux thermocouples, situés en dessous des capsules (référence et témoin) et fixés à la surface du four de l'appareil (figure 1.9) lequel est relié directement à l'ordinateur, permettent de mesurer la différence de **capacité calorifique** entre l'échantillon contenu dans la capsule témoin (à gauche « *S* ») et la capsule vide servant de référence (à droite « *R* »). Ainsi, il est possible d'observer directement à travers l'écran de l'ordinateur, la courbe DSC montrant la variation du flux de chaleur (chaleur absorbée « *Q* » divisée par le temps « *t* ») en fonction de la température (*T* ; °C) de la transition thermique (fusion dans notre cas).

#### **1.4.1.3 Équation de Gibbs-Thomson**

Plusieurs auteurs tels que Rennie et Clifford (1976), Luukkonen et al. (2001), Park et al. (2006), montrent qu'il existe une relation entre la température de fusion déprimée de

l'eau contenue dans les petits pores et la taille de ces derniers. Cette relation, qui fut décrite initialement par les scientifiques Josiah Willard Gibbs et William Thomson, et reconnue aujourd'hui sous le nom : *d'équation de Gibbs-Thomson* (équation 1.1) (Skapski et al. 1957; Park et al. 2006), est présentée comme suit :

$$D = \frac{-4 T_0 \gamma_{ls} \cos \theta}{(T_0 - T_m) \rho H_f} \quad (1.1)$$

Où :

$D$  est le diamètre des pores (m) ;

$T_0$  est la température de fusion de l'eau pure (273,15 K) (Park et al. 2006) ;

$T_m$  est la température de fusion de l'eau contenue dans les pores (K) ;

$\theta$  est l'angle de contact formé entre la glace et la paroi cellulaire (180°) (Park et al. 2006);

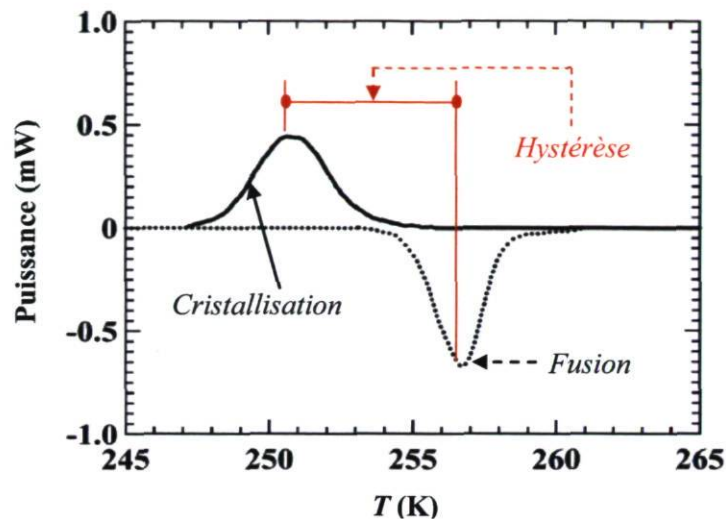
$\gamma_{ls}$  est l'énergie de surface de l'interface glace-liquide (12,1 mJ/m<sup>2</sup>) (Park et al. 2006);

$\rho$  est la densité de l'eau (1000 kg/m<sup>3</sup>) et

$H_f$  est « chaleur spécifique de fusion (334 J/g) (Luukkonen et al. 2001 ; Park et al. 2006).

Notons que l'équation 1.1, considère que les pores ont tous une forme cylindrique (Sugimoto et al. 2007; Park et al. 2006). Au fait, l'hypothèse que la géométrie des pores se trouvant à l'intérieur des matériaux poreux ne soit pas tout à fait la même pour l'ensemble des pores ne serait être exclue et l'on pourrait également supposer que les pores ont une forme *sphérique* et que ces deux types de pores pourraient tous deux, être présents dans un même matériau poreux. En effet, certains auteurs tels qu'Ishikiritama et al. (1995) ont supposé que la différence observée au niveau de la forme géométrique (cylindre *versus* sphérique) des pores à l'intérieur d'un même matériau poreux, serait la principale raison de l'hystérèse (figure 1.10) entre la courbe de cristallisation (phase de transition *liquide-solide*) et celle de fusion (phase de transition *solide-liquide*). Aussi, certains auteurs prétendent que la chaleur de fusion est également fonction de la taille des pores, ce qui complique un peu l'équation 1.1. Pour les différentes raisons précitées,

dans ce paragraphe concernant l'utilisation de l'équation 1.1, il serait donc très important de mettre un bémol sur la précision des résultats obtenus à l'aide de la méthode DSC car il s'agit ici de la mesure des pores dont le diamètre tend vers la dimension d'une molécule d'eau.



**Figure 1.10.** Représentation schématique d'une hystérèse entre la transition de *cristallisation* et celle de *fusion*. (**mW**) et (**K**) sont respectivement l'unité de mesure (micro watts) du flux de chaleur et celle de la température de la transition en Kelvin (adapté de Yamamoto et al. 2005).

#### 1.4.1.4 Variables mesurées

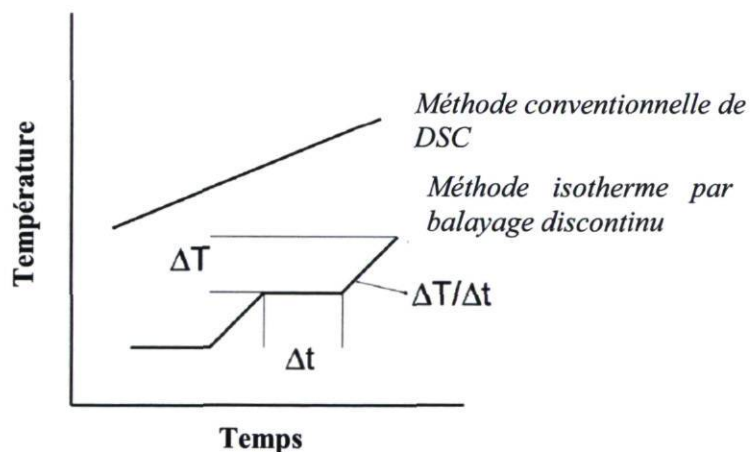
À l'aide des résultats d'une courbe DSC, on peut évaluer non seulement la taille des pores mais aussi, caractériser les états de l'eau se trouvant à l'intérieur de la structure d'un tel matériau. Dans cette partie, nous décrivons les différentes techniques généralement utilisées pour les mesures de la taille des pores.

##### *Taille des pores*

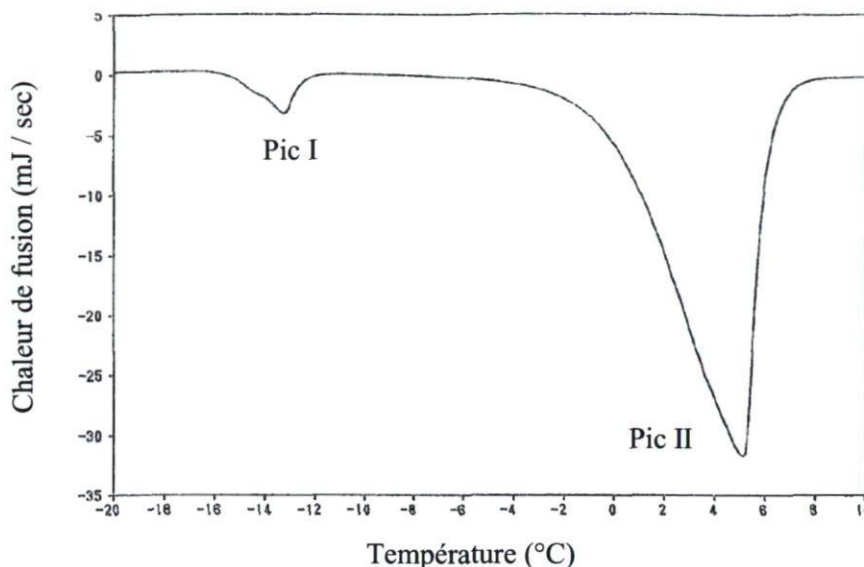
La détermination de la taille des pores à l'aide du DSC peut se faire au moyen de différentes méthodes. Les principales méthodes utilisées sont : 1) la méthode par

balayage continu, ou *méthode conventionnelle* et 2) la méthode isotherme par balayage discontinu (Fahlén 2005; Park et al. 2006).

La figure 1.11 montre une représentation schématique des deux méthodes. Nous pouvons sans doute constater que dans le cas de la méthode par balayage continu, la température augmente au fur et à mesure que le temps augmente, à une vitesse de balayage constante exemple : 1 °C/min ; 2 °C /min ou 3 °C/min. Un exemple de courbe DSC que l'on obtient à partir de cette méthode est présenté à la figure 1.12, laquelle courbe a été obtenue à partir d'un balayage effectué sur du *polyéthylène glycol* (PEG). Le pic I représente le point de fusion déprimé de l'eau (eau congelable) (Yamauchi et Tamai 2003) contenue dans les plus petits pores. Dans le cas des matériaux cellulosiques tels que les fibres de cellulose du bois et le bois lui même, le pic I correspondrait au point de fusion de l'eau contenue dans les plus petits pores des parois cellulaires du bois tandis que le pic II, quant à lui, représente le point de fusion de l'eau liquide (Yamauchi et Tamai 2003) contenue dans les lumens des cellules (vaisseaux, trachéides, fibres, etc.) et aurait d'après Repellin et Guyonnet (2005), un point de fusion semblable à celui de l'eau pure.



**Figure 1.11.** Représentation schématique de la méthode conventionnelle DSC et celle par balayage discontinu.  $\Delta t$  est la longueur du segment isotherme,  $\Delta T$  est la taille de l'étape et  $\Delta T / \Delta t$  est la vitesse de balayage (adapté de Fahlén 2005).

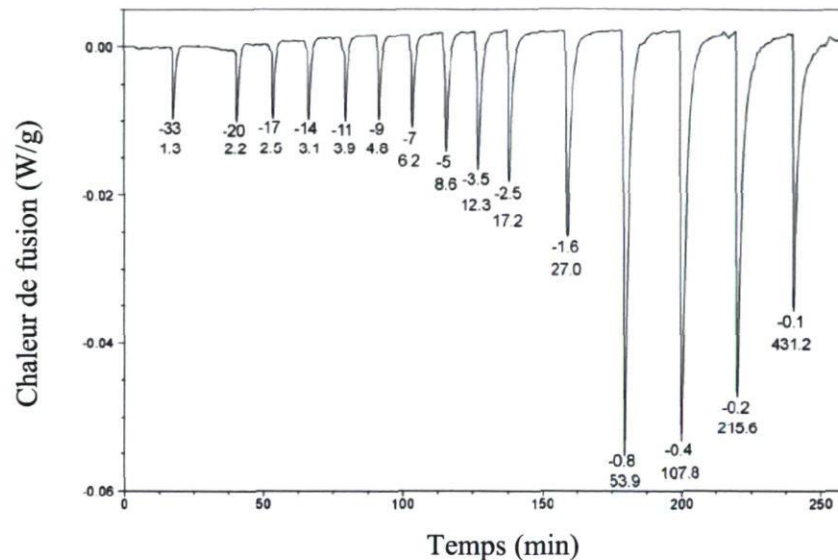


**Figure 1.12.** Exemple d'une courbe DSC obtenue à partir de la méthode conventionnelle de DSC sur une solution aqueuse de glycol de polyéthylénique (d'après Yamauchi et Tamai 2003).

Les valeurs de température du premier pic sont utilisées pour le calcul de la taille des pores à l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson (équation 1.1) (Park et al. 2006, Luukkonen et al. 2001, Maloney et Paulapuro 1999, Dieste et al. 2009, Maloney et al. 1998). Mentionnons que l'on peut aussi intégrer les pics sachant ou supposant la chaleur de fusion et estimer les quantités d'eau correspondantes.

La détermination de la taille des pores par l'utilisation de cette méthode a été critiquée par plusieurs auteurs en alléguant que l'utilisation d'une vitesse de balayage constante, créerait un retard thermique. Ce retard thermique aurait un effet sur la détermination de la taille des pores ce qui rendrait la méthode imprécise. Afin de pallier à ce problème, Maloney et al. (1998) ont développé une nouvelle méthode (figure 1.11, *méthode isotherme par balayage discontinu*) qui utilise un balayage discontinu. À différence de la méthode conventionnelle, la méthode isotherme par balayage discontinu consiste à augmenter la température à l'intérieur de l'échantillon congelé jusqu'à une valeur donnée où cette dernière est maintenue constante jusqu'à la fin de la transition (fusion) (Luukkonen et al. 2001). La figure 1.13 montre un exemple de courbe DSC ainsi que les

différentes valeurs des pics de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ ) de l'eau auxquelles correspondent les valeurs de diamètre des pores (nm) déterminés par cette méthode. Les valeurs négatives proches des pics représentent les températures de fusion déprimée de l'eau ( $^{\circ}\text{C}$ ) tandis que celles en dessous (valeurs positives) représentent les valeurs du diamètre des pores (nm)



**Figure 1.13.** Exemple d'une courbe DSC obtenue via la méthode isotherme par balayage discontinu sur échantillon de bois saturé d'eau (adapté de Fahlén 2005).

## 1.4.2 Porosimétrie au mercure

La méthode de la porosimétrie au mercure aussi connue sous l'acronyme « MIP » (*mercury intrusion porosimetry*), reste une technique de choix dans plusieurs applications où la connaissance de la porosité est importante (Moura et al. 2005). D'après Brakel et al. (1981) et Giesche (2006), cette méthode est utile pour la caractérisation des matériaux poreux. En effet, Hill et Papadopoulos (2001) ont mentionné dans leur publication portant sur les principales méthodes utilisées pour la détermination des microvides à l'intérieur des parois cellulaires du bois, qu'il serait également possible en se servant de la méthode MIP, de déterminer la porosité des parois cellulaires (tableau 1.2). Cette hypothèse, pourrait être confirmée par les

affirmations de Giesche (2006) qui mentionne que la distribution de la taille des pores ayant un diamètre compris entre environ 500  $\mu\text{m}$  et 3,5 nm, peut être investigué par l'utilisation de la porosimétrie au mercure. Au fait, Siau (1995) mentionna à partir des résultats de la littérature, que les microvides des parois cellulaires du bois déterminés via la pénétration des liquides non polaires et du mercure, ont un diamètre inférieur à 60 nm.

Dans cette partie, nous nous sommes principalement intéressés à la *théorie* utilisée par la méthode de la porosimétrie au mercure, aux *principes de mesure*, ainsi qu'à certaines des *variables* telles que la taille et la distribution de la taille des pores, le volume poreux total (porosité) et la densité; tous mesurés à l'aide de cette méthode.

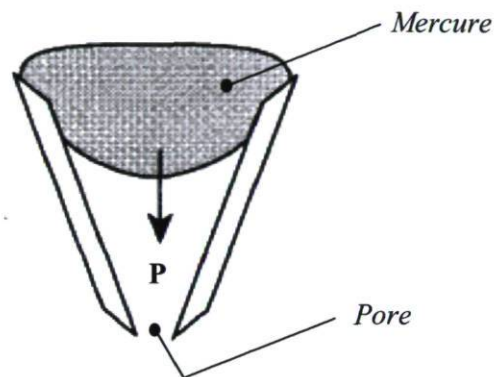
### 1.4.2.1 Théorie et développement

La méthode de la porosimétrie au mercure est une technique basée sur un principe physique où, un liquide non réactif et non mouillant ne peut pénétrer à l'intérieur des pores jusqu'à ce qu'une pression suffisante ( $P$ ) lui soit appliquée afin de forcer sa pénétration (Nagy et Vas 2005). Le liquide généralement utilisé par la cette méthode est le mercure, d'où le nom de la méthode « *porosimétrie au mercure* » (figure 1.14).

La caractérisation des différents aspects des matériaux poreux comme le bois par exemple, serait d'une grande importance afin de pouvoir les utiliser de manière intelligente. Ainsi, plusieurs scientifiques dans le passé, se sont penchés sur l'étude des principales caractéristiques de la structure poreuse du matériau bois. Smetana (1842), mentionna qu'il était possible de forcer le mercure, à pénétrer dans le bois afin de prouver sa structure poreuse. Cependant, il serait important de préciser que cela ne fonctionne que dans un matériau à pores ouverts et non fermés.



Dans une de ses notes, Washburn (1921), suggéra et ceci à partir du point de vue de Smetana (1842), qu'il serait possible d'obtenir à partir de la courbe « *pression-volume* », la distribution de la taille des pores des matériaux poreux en se servant de son équation proposée (voir **équation 1.2** un peu plus loin). Ce sont donc Henderson et al. (1940) qui furent ainsi, les tous premiers à appliquer l'équation proposée par Washburn (1921), afin de déterminer la distribution de la taille des pores en utilisant des pressions supérieures à 6MPa (Brakel et al. 1981).



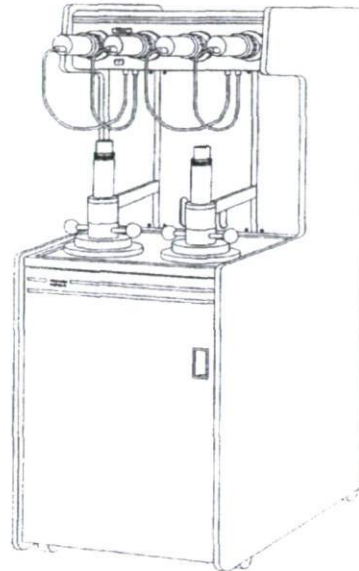
**Figure 1.14.** Représentation schématique montrant la pénétration du mercure dans un pore à l'aide d'une pression (**P**) (d'après Chesson et al. 1997).

### 1.4.2.2 Porosimètre au mercure

#### *Description générale*

Le porosimètre au mercure est un appareil utilisé pour les mesures de la taille, et de la distribution de la taille, des pores. Notons que d'autres variables comme la densité (apparente et celle de la paroi cellulaire), la surface totale des pores, etc., peuvent également être déterminées à l'aide de cet appareil. Tel que mentionné par Brakel et al. (1981), la plupart des porosimètres au mercure sont composés de trois principales parties, à savoir : 1) une partie inférieure à l'intérieur de laquelle se trouve un réservoir contenant le mercure et des équipements servant au contrôle du progrès de la pénétration du mercure à l'intérieur de l'échantillon en cours d'analyse, 2) un

pénétrromètre composé d'une tige et d'une cellule à l'intérieur de laquelle l'échantillon à analyser est introduit et, enfin 3) la source de pression (non représentée à la figure 1.15).

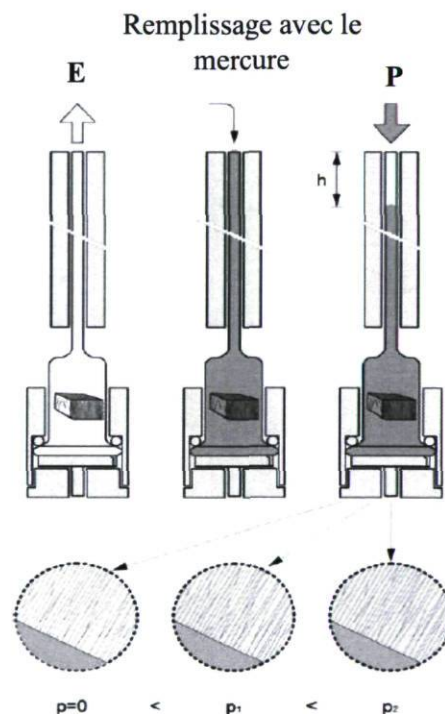


**Figure 1.15.** Porosimètre au mercure AutoPore IV Analyzer (adapté de micromeritics®).

#### ***Principes de fonctionnement et de mesures***

La méthode de la porosimétrie au mercure consiste à exercer à un ensemble *bois-mercure*, des pressions croissantes durant les phases de basses et hautes pressions et pour chaque valeur de pression, d'enregistrer le volume de mercure ayant pu pénétrer dans les pores de l'échantillon (Trenard 1980). L'échantillon introduit à l'intérieur de la cellule du pénétromètre est dans un premier temps, soumis à une préphase de dépression sous vide. Cette opération consiste à évacuer le restant d'air emprisonné d'une part dans les plus petits pores de l'échantillon et d'autre part à l'intérieur du pénétromètre. La préphase de dépression sous vide est suivie par les phases de pénétration du mercure (basses et hautes pressions) à l'intérieur des pores de l'échantillon ce qui porte à l'obtention de la courbe d'intrusion du mercure. Ainsi, pour chacune des phases de pénétration du mercure, correspond un volume de mercure qui a pu pénétrer à l'intérieur des pores présents dans l'échantillon analysé.

La figure 1.16 montre une représentation schématique du principe d'intrusion du mercure à l'intérieur du bois à différentes pressions ( $P = 0 ; P_1$  et  $P_2$ ). Nous pouvons à partir de cette figure, résumer de manière brève, les principales étapes utilisées par le porosimètre au mercure lors de l'ensemble des mesures (taille des pores, porosité densité, etc.) réalisées. En fait, la première image à partir de la gauche de la figure 1.16, correspondrait à la phase d'évacuation de l'air tandis que les deux dernières images correspondraient respectivement à la *phase de remplissage* du mercure dans la cellule et la tige du pénétromètre et celle d'intrusion du mercure dans les pores du bois à l'aide des pressions  $P$  ( $P = 0, P_1$  et  $P_2$ ).

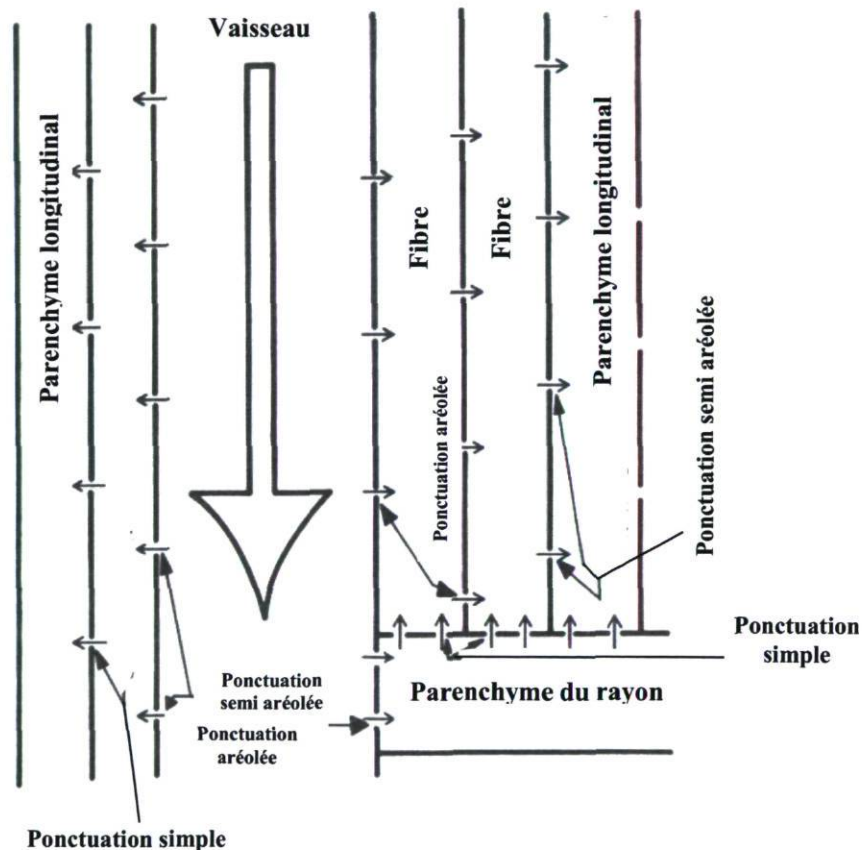


**Figure 1.16.** Principe d'intrusion du mercure. **E** : préphase de dépression sous vide ; **P** : pression ;  $h$  : volume de mercure pénétré (d'après Pfriem et al. 2009).

De par sa structure anatomique, le bois est un matériau poreux et hétérogène. D'autre part, le bois des feuillus a une structure plus complexe comparativement à celle des résineux ceci, à cause de la différence entre les différents éléments cellulaires qui constituent chacun de leur tissus ligneux. Ainsi, de façon générale le mode de

pénétration des liquides, à l'intérieur du bois des feuillus sera différent de celui suivi dans le cas des résineux.

Afin de permettre une meilleure compréhension concernant le principe de pénétration du mercure à l'intérieur du bois, concept sur lequel est basée la théorie de la présente méthode, nous avons présenté à la figure 1.17, une représentation schématique qui montre le flux de pénétration des liquides à l'intérieur des différentes cellules qui constituent le bois des feuillus.



**Figure 1.17.** Modèle généralisé du flux des liquides dans le bois des feuillus (d'après Siau 1995).

D'après l'auteur de la figure 1.17, dans le cas des feuillus, les *vaisseaux* seraient les principaux éléments cellulaires les plus ouverts pour la pénétration des liquides suivis du *parenchyme longitudinal*, des *fibres* et enfin des *rayons*. Notons que l'hypothèse de

Siau (1995) en ce qui concerne la perméabilité entre les fibres et les rayons, dépend de certains auteurs. Néanmoins, l'hypothèse de Siau (1995) pourrait être confirmée à partir des informations rapportées par Grioui et al. (2007). Ces auteurs mentionnent que les vaisseaux ayant un diamètre compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  sont les premières cellules à être remplies par le mercure suivis des ouvertures de diamètre compris entre 1-4  $\mu\text{m}$  et 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  qui correspondent respectivement à celui des fibres et des ponctuations. Aucune information en ce qui concerne le parenchyme et les rayons n'avaient été mentionnées par les auteurs. Notons également que les ponctuations, bien qu'étant des voies de communication présentes dans la structure poreuse du bois et utilisées par les liquides lors de la diffusion de ces derniers dans le bois, sont mesurées à l'aide de la MIP.

L'hypothèse à la base de cet appareil (porosimètre au mercure), pour le bois, est que la structure du bois n'est pas écrasée ou perturbée par les hautes pressions mises en cause. Dans ce qui suit, nous nous attarderons à décrire cette méthode appliquée au bois, bien qu'elle soit appliquée à bien d'autres substrats poreux dont le papier et les catalyseurs.

### 1.4.2.3 Équation de Washburn

Les mesures de la taille des pores à l'intérieur des matériaux poreux comme le bois par exemple, et ce à l'aide de la méthode de la porosimétrie au mercure, sont basées sur l'équation de Washburn (1921) (équation 1.2) (Trenard 1980, Westermarck 2000, Wang et Yan 2005, Moura et al. 2005, Almeida et Hernández 2007, Paredes et al. 2009).

$$r = \frac{-2\gamma \cos\theta}{P} \quad (1.2)$$

Où

$r$  est le rayon du pore (m) ;

$\gamma$  est la surface de tension ou tension superficielle du mercure (0,485 N/m à 25 °C) (Giesche 2006, Almeida et Hernández 2007, Paredes et al. 2009) ;

$\theta$  est l'angle de contact formé entre le mercure et la surface du pore ( $130^\circ$ ) (Almeida et Hernández 2007). Une valeur d'angle de contact correspondant à  $140^\circ$ , est également rapportée dans la littérature ;

P est la pression appliquée (Pa).

Notons que l'équation 1.2 suppose que les pores analysés sont tous de formes cylindriques.

#### **1.4.2.4 Variables mesurées**

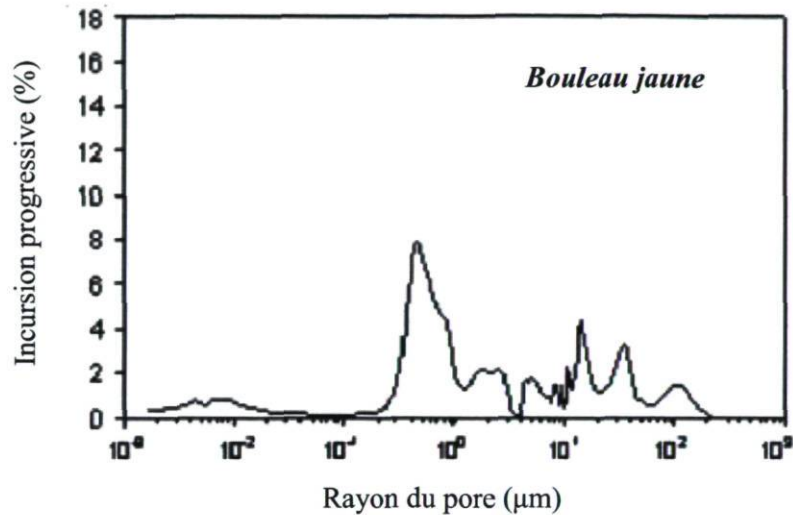
Plusieurs variables peuvent être déterminées par l'utilisation de la méthode de la porosimétrie au mercure. Celles les plus mesurées sont : la taille des pores suivie de leur distribution, la porosité totale, le volume total et la surface totale des pores, la densité (apparente et celle de la paroi cellulaire), etc. Dans cette partie, seules les variables telles que : taille et distribution de la taille des pores, porosité et densité sont décrites.

##### ***Taille et distribution de la taille des pores***

Stayton et Hart (1965), Trenard (1980), Wang et Yan (2005), Moura et al. (2005), Almeida et Hernández (2007), Paredes et al. (2009) se sont servis de la méthode de la porosimétrie au mercure afin d'obtenir des courbes de distribution de la taille des pores présents dans le bois. Cependant, très peu de ces auteurs, se sont par le passé, intéressés à savoir si la méthode ici décrite était capable de déterminer la taille des micropores probablement localisés à l'intérieur des parois cellulaires du bois.

Néanmoins, Siau (1995) mentionne que des études portant sur la pénétration des liquides non polaires (liquides ne mouillant pas la surface des matériaux) ainsi que celle du mercure à l'intérieur du bois, indiqueraient la présence des micropores de diamètre inférieur à 60 nm dans les parois cellulaires du bois anhydre. Des résultats semblables furent également obtenues par Bariska (1975) qui, s'étant servi de la méthode de la porosimétrie au mercure, en utilisant des échantillons de bois d'hêtre dont l'épaisseur en direction longitudinale était de 320  $\mu\text{m}$ , a constaté la présence des micropores ayant un diamètre d'environ 80 nm à l'intérieur des membranes cellulaires de l'essence de bois

utilisée. En effet, comme mentionné par Hill et Papadopoulos (2001) et Webb (2001), il serait possible, à l'aide des appareils modernes, d'atteindre des pressions allant jusqu'à 414 MPa. Ces hautes valeurs de pression, permettraient ainsi d'investiguer des pores ayant un rayon inférieur à  $0,0015 \mu\text{m}$ . La figure 1.18 montre un exemple des résultats de distribution de la taille des pores pour le bouleau jaune.



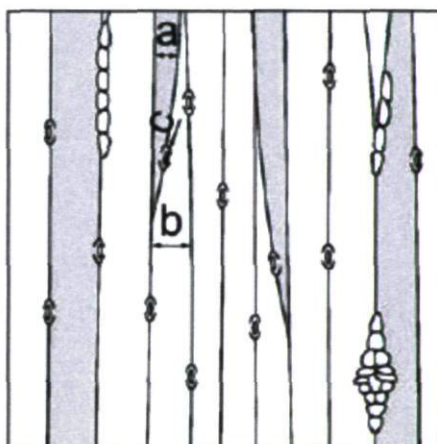
**Figure 1.18.** Distribution de la taille de pores du bouleau jaune (d'après Almeida et Hernández 2007).

D'après les auteurs de la figure 1.18, les différents pics observés sur la courbe de porosimétrie représentent chacun la valeur maximale de mercure ayant pénétré dans une classe des pores. Ainsi, nous pouvons constater, que la pénétration du mercure a été importante dans les pores dont les valeurs de rayon sont comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^0 \mu\text{m}$ .

Un des principaux problèmes de la méthode de la porosimétrie au mercure, est sans doute celui lié à la préparation des échantillons à analyser. En effet, comme le mentionne Trenard (1980), qui a eu à évaluer l'effet de l'épaisseur des échantillons de bois utilisés pour les mesures de MIP sur le taux de pénétration du mercure, l'épaisseur des échantillons suivant la direction longitudinale des fibres, devrait être inférieure à la longueur moyenne de cette dernière. Ceci, afin de permettre une pénétration complète du mercure dans les pores du bois et, d'évaluer ainsi la porosité réelle du bois. Notons que les auteurs de la figure 1.18 avaient mentionné que l'épaisseur finale de leurs

échantillons suivant la direction longitudinale des fibres, était de 3 mm, car ils étaient intéressés à observer l'effet de la bouteille d'encre.

La figure 1.19 montre un exemple de la présence de l'effet de la bouteille d'encre dans le cas d'un échantillon de sapin (*Picea abies* L. Karst.) ayant une épaisseur (6 mm) supérieure à la longueur moyenne des fibres. La présence de l'effet de la bouteille d'encre serait due au fait que les liquides introduits à l'intérieur de la structure poreuse du bois sont contraints afin de pouvoir atteindre les pores des cellules voisines, d'emprunter les voies de communications (ponctuations de toute sortes). Ceci porte ainsi à une diminution du taux de pénétration du mercure à l'intérieur de l'échantillon de bois (Trenard 1980) et à un impact sur l'ensemble des résultats qui en découlent.



**Figure 1.19.** Représentation schématique d'une section tangentielle montrant la présence du mercure (Hg) à l'intérieur d'un échantillon de sapin épais de 6 mm dans la direction des fibres **(a)** : lumen rempli par le Hg ; **(b)** : lumen non rempli et **(c)** : ponctuation aréolée (d'après Pfriem et al. 2009).

### *Porosité*

Afin de mieux comprendre le principe sur lequel est basée la détermination de la porosité par la méthode de la porosimétrie au mercure, il serait important de faire



quelques rappels de définition du concept *volume*. D'après les règles de physique, le volume d'un matériau non poreux ayant une géométrie rectangulaire par exemple, est obtenu en calculant le produit de sa longueur, largeur et hauteur (épaisseur). Cependant, dans le cas des matériaux poreux, cette règle nous permettrait d'obtenir juste la valeur du volume externe de l'échantillon de bois (volume apparent) et non celle du volume réel. Ce volume, encore appelé *envelope ou bulk volume* ("A" figure 1.20), est celui obtenu lorsque toute la surface de l'échantillon de bois a entièrement été enveloppée par le mercure (Webb 2001, Moura et al. 2005). Lorsque tout le volume poreux de l'échantillon a complètement été rempli par le mercure, et ce à des valeurs maximales de pression de l'appareil, il est possible en ce moment, de calculer le volume de la paroi cellulaire (skeletal volume) ("B" figure 1.20) en soustrayant au volume externe, le volume de mercure qui a pu pénétrer dans l'échantillon de bois (Webb 2001). Webb (2001) mentionne que le volume de la paroi cellulaire est affecté lorsque cette dernière contient des micropores comme dans le cas de la paroi cellulaire du bois (cas "C" figure 1.20).

L'équation 1.3 montre la formule utilisée par le logiciel installé sur le porosimètre au mercure pour les fins du calcul de la porosité totale de l'échantillon analysé.

$$\varepsilon_0 = \frac{V_{pt}}{V_B} \times 100 \quad (1.3)$$

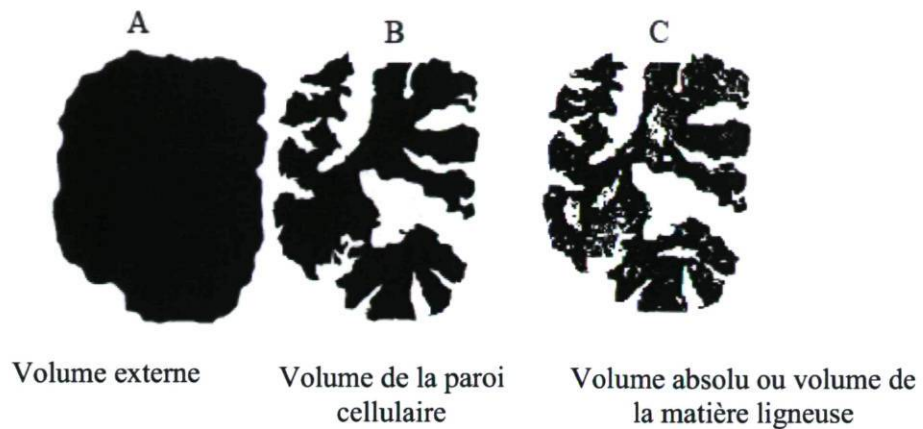
où

$\varepsilon_0$  est la porosité du bois (%);

$V_{pt}$  est le volume total d'espaces vides ( $V_B - V_{sk}$ ) ou  $V_{sk}$  est le volume de la paroi cellulaire du bois à l'état anhydre et

$V_B$  est le volume externe (*envelope volume*).

Notons que les valeurs de porosité du bois obtenues par la méthode de la porosimétrie au mercure (*mercury intrusion porosimetry, MIP*) sont affectées par les valeurs du taux de pénétration du mercure dans l'échantillon. De plus, le facteur qui pourrait causer une pénétration incomplète du mercure, serait bien évidemment l'épaisseur élevée des échantillons de bois à analyser. Il serait également probable que la qualité de surface de l'échantillon ait aussi un impact sur le taux de pénétration du mercure.



**Figure 1.20.** Illustration des différents types de volume dans le bois (d'après Webb 2001).

### ***Densité***

Selon Moura et al. (2005) et Almeida et Hernández (2007), la méthode de la porosimétrie au mercure permet également d'obtenir d'autres informations sur les propriétés physiques des matériaux poreux. Parmi celles-ci, la densité est une caractéristique très importante. Siau (1995) définit la densité du bois comme la masse de ce dernier par unité de son volume. Ainsi, compte tenu du fait que la densité est fonction du volume, nous aurons ainsi la densité apparente (*envelope or bulk density*) et la densité et des parois cellulaires (*skeletal density*).

## 1.5 Hypothèses et objectifs de recherche

### *a) Hypothèses*

Les hypothèses de recherche formulées dans notre projet étaient les suivantes :

1. Il existerait à l'intérieur des parois cellulaires du bois, des espaces vides qui constituent la porosité de celles-ci.
2. Les résultats de détermination de la porosité des parois cellulaires du bois sont fonction des méthodes de détermination utilisées.

### *b) Objectifs*

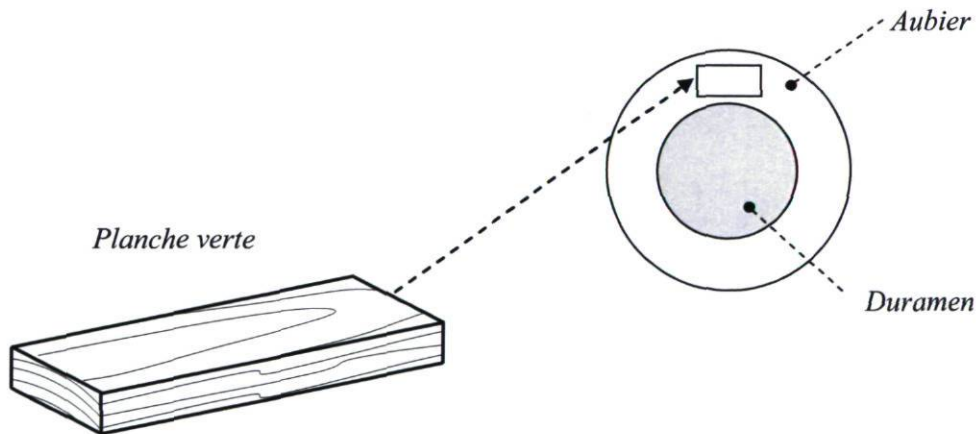
Le présent projet de recherche avait comme objectif général d'évaluer la porosité des parois cellulaires du bois et de manière spécifique, d'estimer la taille des pores se trouvant à l'intérieur des parois cellulaires du bois via l'utilisation de deux différentes méthodes à savoir la méthode de la *thermoporosimétrie* (DSC) et celle de la *porosimétrie au mercure* (MIP). Nous étions également intéressés à comparer les résultats obtenus à l'aide de chacune des méthodes utilisées dans cette étude.

## Chapitre 2 Matériel et méthodes expérimentales

### 2.1 Matériel

Un total de trente planches vertes d'aubier (figure 2.1) à raison de dix planches pour chacune des trois espèces ligneuses choisies dans cette étude, fut utilisé pour la préparation de l'ensemble des échantillons. Les trois espèces ligneuses choisies étaient constituées de deux *feuillus* (érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh.) et bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britton)) et d'un *résineux* (épinette noire (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.)). Les espèces feuillues provenaient d'une scierie québécoise (Scierie P.S.E. Inc. savard & fils Inc) tandis que le résineux provenait de la scierie Abitibi-Bowater.

Rappelons que chaque planche, prélevée d'un arbre différent, était sciée sur dosse.



**Figure 2.1.** Représentation schématique d'une planche de bois d'aubier sciée sur dosse à partir d'un tronc d'arbre.

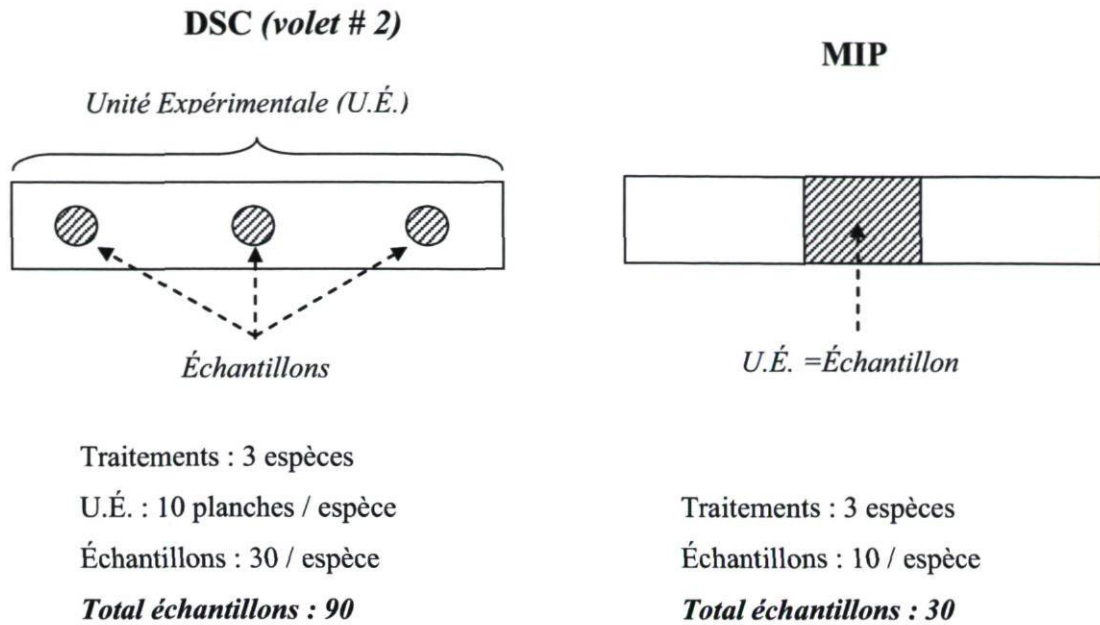
## 2.2 Méthodes expérimentales

### 2.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental qui fut choisi et utilisé dans cette étude était un plan entièrement aléatoire (PEA) *avec échantillonnages* dans le cas de la méthode de DSC et du *type simple* dans le cas de la méthode de MIP. Dans le premier cas, l'unité expérimentale (U.É.) était représentée par une planche de bois à l'intérieur de laquelle, étaient prélevés 3 échantillons. L'unité expérimentale dans le cas de la méthode de MIP, correspondait par contre, à un échantillon qui était prélevé au centre de la planche de bois. Ainsi, il était question dans cette étude, de préparer un total de 90 et 30 échantillons de bois respectivement pour la méthode de DSC et celle de MIP.

La figure 2.2 montre une représentation schématique du dispositif expérimental utilisé dans la présente étude.

Notons que la méthode concernant la méthode de DSC était divisés en deux volets (volet # 1 et # 2) et que le dispositif expérimental présenté du côté gauche de la figure 2.2, se réfère uniquement à ceux du volet # 2. Dans le cas du volet # 1 (non représenté à la figure 2.2), tel qu'expliqué un peu plus loin au chapitre 3, compte tenu du fait que nous étions intéressés à étudier uniquement *l'effet de la vitesse de balayage* sur les variables mesurées à l'aide du DSC, nous n'avons utilisé qu'une seule planche de bois comme unité expérimentale. Cependant, d'après les conditions d'utilisation d'un dispositif expérimental, il nous était très difficile de choisir un dispositif expérimental adéquat pour le volet # 1. Malgré cela, afin de présenter et de discuter les résultats de DSC du volet # 1 (voir chapitre 3), nous nous sommes contentés de quelques statistiques descriptives à savoir la moyenne et l'écart-type.



**Figure 2.2.** Représentation schématique du dispositif expérimental pour les méthodes DSC (volet # 2) et MIP.

### 2.2.2 Essais préliminaires

Les essais préliminaires réalisés dans cette étude avaient pour but de s'exercer sur comment préparer des bons échantillons et d'autre part, de se familiariser avec les différents appareils mis à notre disposition. Ceci, afin de développer les méthodologies correspondant à nos objectifs. La préparation des échantillons en particulier ceux de DSC, fut très difficile. Au fait, les échantillons pour DSC devant être de forme cylindrique, devaient être de coupe en direction tangentielle, un diamètre d'environ 4 mm et une épaisseur d'environ 0,5 mm suivant la direction radiale (une représentation schématique des échantillons de DSC est illustrée à la figure 2.6 A). De cette façon, les échantillons de DSC entreraient librement à l'intérieur de chaque capsule et la présence des gradients thermiques dans l'échantillon lors des mesures du point de fusion de l'eau, serait évitée. En plus de cela, les échantillons de DSC devaient être usinés au laser car, les images de microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues à partir des

échantillons de bois usinés manuellement à l'aide d'un outil mécanique poinçon ou «*punch*», montraient un écrasement considérable des parois cellulaires du bois.

Pour ce qui est des échantillons de MIP, l'unique difficulté liée à leur préparation était que ceux-ci devaient avoir une épaisseur, suivant la direction longitudinale des fibres, inférieure à la longueur moyenne de celles-ci. Malheureusement, les outils et appareils à notre disposition ne nous ont pas permis d'obtenir des échantillons tels qu'initialement souhaité. Ainsi, nous avons décidé de préparer des échantillons de faces tangentielles ayant une épaisseur suivant la direction radiale d'environ 0,5 mm. Donc, dans notre cas, la pénétration du mercure était faite à partir des faces tangentielles de l'échantillon tandis que dans la littérature (par exemple : cas du travail qui fut réalisé par Almeida et Hernández (2007)), celle-ci est généralement faite à partir des faces transversales de l'échantillon de bois.

Une dernière remarque à faire est celle liée au conditionnement des échantillons de DSC. Au fait, parmi nos objectifs initiaux en ce qui concerne la méthode de DSC (volet # 1 et 2), il était question d'évaluer la taille des pores des parois cellulaires du bois à différentes teneurs en humidité du bois situées en dessous et au dessus du point de saturation des fibres (PSF). Cependant, lors de nos essais préliminaires, il ne nous était pas possible de réaliser un tel objectif dû au manque du contrôle de l'humidité relative de l'air (HR). Ainsi, pour ce qui est de la méthode de la thermoporosimétrie, les essais finaux étaient tous effectués sur des échantillons de bois saturés en eau c'est-à-dire, des échantillons de bois ayant une teneur en humidité supérieure au PSF.

### **2.2.3 Essais finaux**

Ayant au bout des doigts les différentes méthodologies adéquates pour la préparation de nos échantillons et des différentes mesures à réaliser, nous étions prêts en ce moment à commencer avec la réalisation des essais finaux. Dans la suite et le restant de ce sous-chapitre (2.2.3), nous décrivons les étapes : *préparation des échantillons; mesures de densité et mesures de porosité.*

### 2.2.3.1 Préparation des échantillons

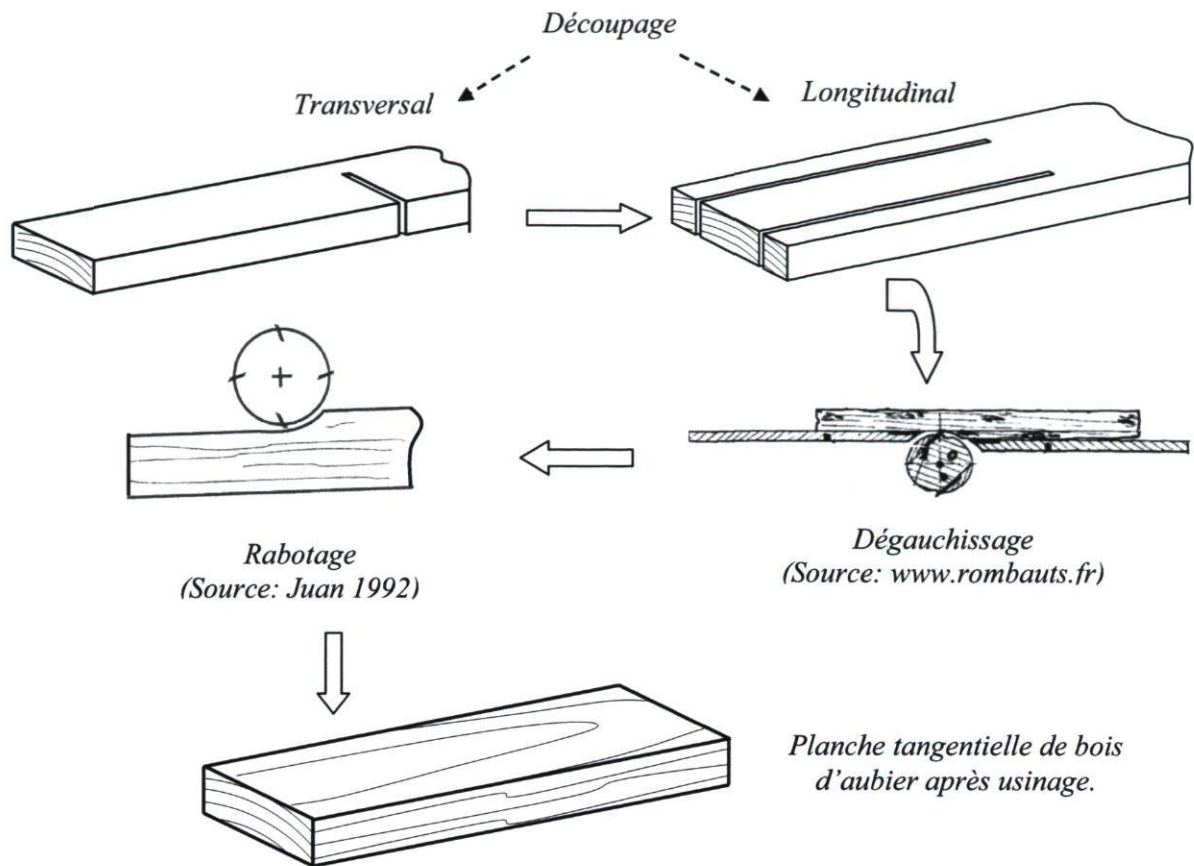
Dans l'attente de la réalisation des premières phases de préparation des échantillons, les planches de bois (à l'état vert) provenant directement de la scierie, étaient individuellement emballées avec un film de plastique imperméable, empilées et par la suite, stockées dans une chambre de conditionnement à une température  $T : -5 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ . Nous avons travaillé ainsi puisque le séchage et la réhumidification des échantillons pourraient changer leur nature ou les perturber. Or pour la DSC on peut travailler sur des échantillons au-dessus du PSF alors qu'en porosimétrie les échantillons doivent être secs. Ce la devra être tenu en compte lors de la discussion.

Dans cette partie (2.2.3.1), sont décrites de manière détaillée et chronologique, les différentes opérations (*usinage des planches de bois ; préparation des tranches et des baguettes de bois ; prélèvement des échantillons ; saturation des échantillons de DSC et enfin séchage des échantillons de MIP*) qui nous ont porté à obtenir des échantillons prêts à être utilisés pour les fins des mesures de densité et porosité des trois espèces ligneuses utilisées dans la présente étude.

#### *a) Usinage des planches de bois*

Les planches de bois étaient premièrement découpées perpendiculairement à la longueur des fibres ensuite, sciées suivant la direction de celles-ci et enfin corroyées (opérations de dégauchissage et de rabotage). Les planches de bois ainsi obtenues avaient les dimensions suivantes : 60 mm (T) × 30 mm (R) × 1000 mm (L). La figure 2.3 montre de manière schématique, les différentes opérations d'usinage. Une fois les planches usinées, celles-ci étaient utilisées afin d'obtenir des tranches de bois à partir desquelles les échantillons de DSC et de MIP étaient prélevés.



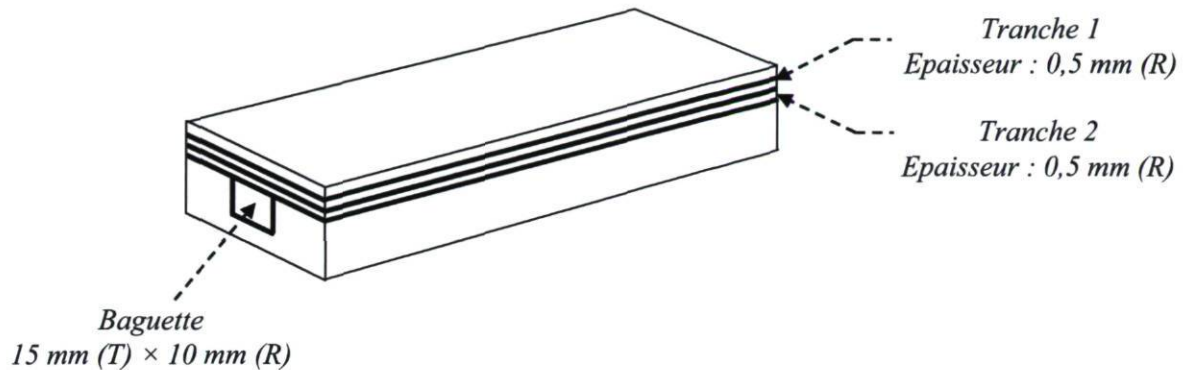


**Figure 2.3.** Usinage des planches de bois.

#### ***b) Préparation des tranches et des baguettes de bois***

Comme illustré à l'aide de la figure 2.4, deux tranches de bois de faces tangentielles chacune d'environ 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant la direction radiale, étaient prélevées sur chacune des dix planches de chaque espèce à l'aide de la trancheuse oblique (marunaka, SLT-200). La première tranche de bois était utilisée pour le prélèvement des échantillons de DSC tandis que la seconde tranche, était utilisée pour la préparation des échantillons de MIP. Mentionnons que les deux tranches de bois ainsi obtenues, étaient prises en dessous d'une des deux faces tangentielles de chacune des planches de bois préalablement rabotées.

Outre les deux tranches prélevées à partir d'une planche de bois, une baguette de 10 mm d'épaisseur suivant la direction radiale et ayant la même largeur (15 mm [T]) que celle des échantillons de MIP, était également prélevée juste en dessous de la deuxième tranche de bois (figure 2.4). Cette baguette, a servi à la préparation des échantillons qui furent utilisés pour la détermination de la masse volumique basale ( $D_B$ ;  $g/cm^3$ ) des dix planches de chacune des 3 espèces.



**Figure 2.4.** Préparation des tranches et de la baguette de bois.

### *c) Prélèvement des échantillons DSC, MIP et $D_B$*

Afin de minimiser le plus possible la variabilité de masse volumique entre les différents échantillons, variabilité qui serait sans doute due à une variation de densité inter-cernes annuelles, les échantillons (DSC, MIP et  $D_B$ ) provenant des dix planches de bois de chaque espèce étaient prélevés au centre de la largeur de la pièce de bois.

#### *Cas des échantillons de DSC*

À partir de la première tranche de bois, 41 (21 + 20) échantillons de forme cylindrique ayant chacun un diamètre de 4 mm et une épaisseur d'environ 0,5 mm suivant la direction radiale, étaient prélevés seulement sur la première tranche de bois de la première planche (figure 2.5 A). Vingt et un échantillons de même forme et dimensions que ceux à la gauche de la première tranche provenant de la planche # 1, étaient prélevés sur chacune des neuf autres premières tranches du restant des neuf planches de bois (figure 2.5 B).

Rappelons que seuls 3 échantillons (échantillons hachurés) parmi les 21 prélevés du côté gauche de la première tranche de bois des 10 planches, étaient ceux utilisés pour les mesures de DSC du **volet # 2**. Pour ce qui est des deux groupes d'échantillons constitués chacun de 3 échantillons (échantillons non hachurés) situés de part et d'autre de chaque échantillon hachuré, ceux-ci étaient utilisés afin d'estimer la teneur en humidité contenue dans un échantillon de type DSC.

En ce qui concerne les 20 échantillons prélevés du côté droit de la première tranche de bois, et ce juste sur une des 10 planches, seuls 10 de ceux-ci (échantillons hachurés) étaient utilisés comme échantillons du **volet # 1** de la DSC. Les deux groupes de 5 échantillons situés aux extrémités des 10 échantillons du volet # 1, étaient utilisés dans le même but que ceux prélevés autour de chaque échantillon de DSC du volet # 2, soit pour estimer la teneur en humidité des échantillons centraux.

Les échantillons de DSC utilisés dans cette étude, étaient semblables à ceux qui furent utilisés par Simpson et al. (1991) et Sugimoto et al. (2007).

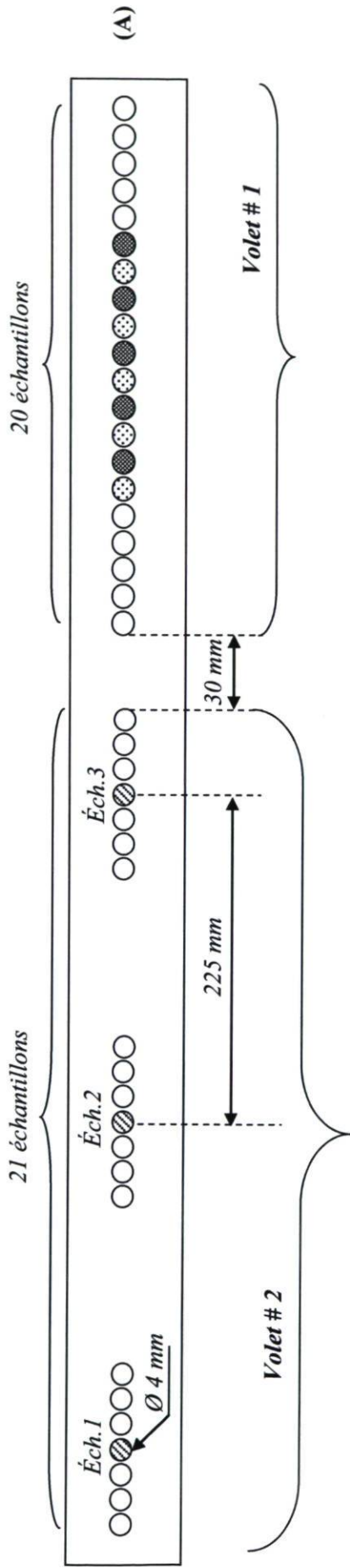
#### ***Cas des échantillons de MIP***

À cause des coûts très élevés encourus afin de réaliser 3 mesures (3 répétitions) de porosimétrie au mesure pour chaque tranche comme dans le cas du volet # 2 de la DSC, nous avons été donc contraints de réduire le nombre de répétitions. Ainsi, nous avons prélevé un seul échantillon de MIP (au centre) par tranche de bois pour chacune des dix planches de chaque espèce (figure 2.5 C).

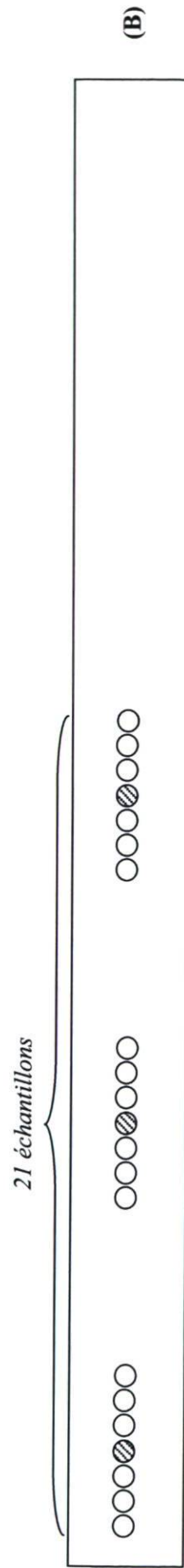
#### ***Cas des échantillons de $D_B$***

Les échantillons (figure 2.5 D) pour la détermination de la masse volumique basale des planches de bois, ont été identiques en longueur (direction des fibres) et en largeur (direction tangentielle) à ceux utilisés pour les mesures de MIP. À la seule différence que ceux-ci, avaient une épaisseur de 10 mm (R) tandis que les échantillons de MIP avaient une épaisseur de 0,5 mm (R).

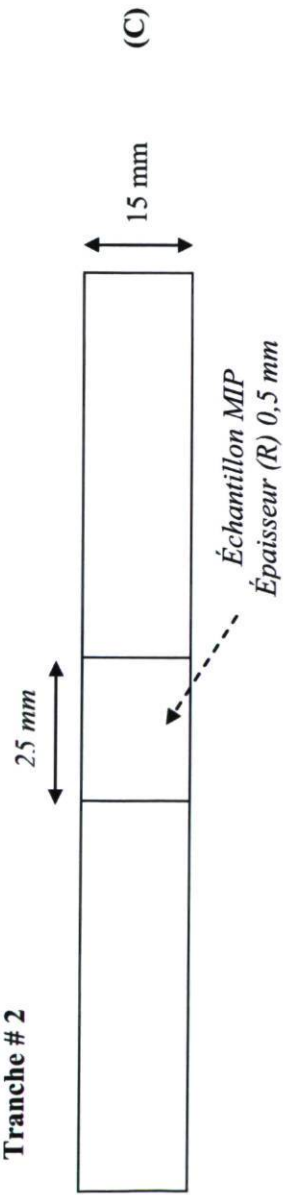
Tranche # 1 de la planche # 1

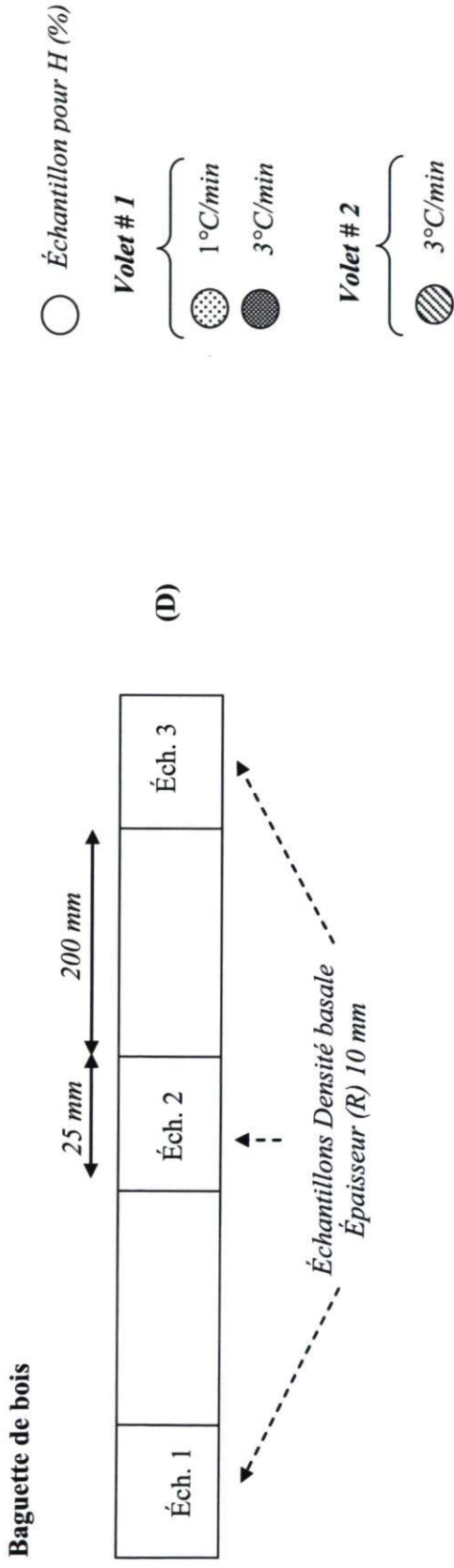


Tranche # 1 des planches # 2 à # 10



Tranche # 2



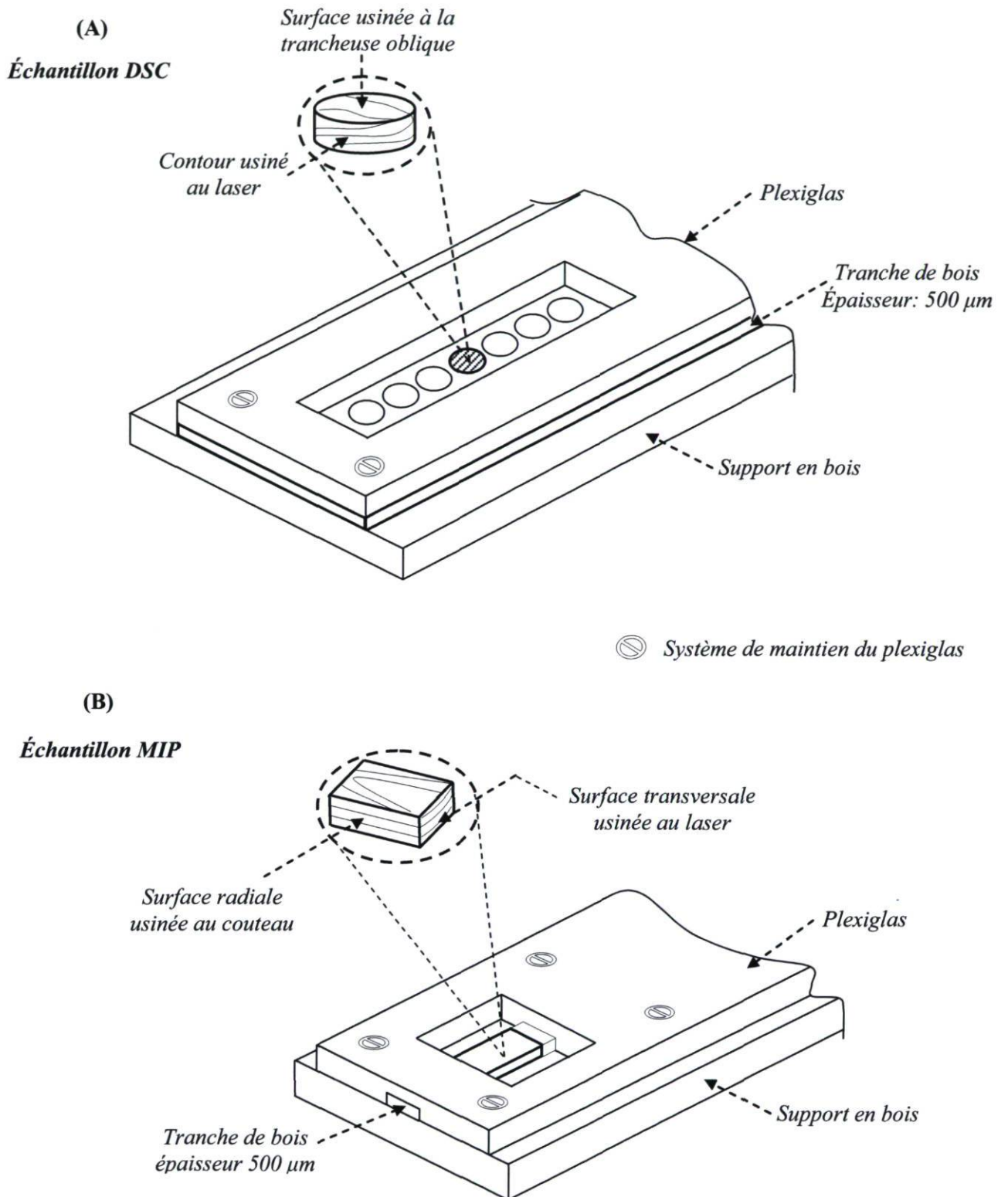


**Figure 2.5.** Prélèvement des échantillons de DSC (A et B); MIP (C) et de masse volumique basale (D).

Dans le cas du prélèvement des échantillons de DSC aussi bien que dans celui des échantillons de MIP, chacune des tranches de bois était déposée sur un support en bois et ensuite fixée avec un plexiglas à l'aide de vis. Le plexiglas ici utilisé, avait préalablement été usiné au laser selon le type des échantillons à prélever et la distance entre ceux-ci. Une représentation schématique du montage adapté pour le prélèvement des échantillons de DSC et de MIP est présentée à la figure 2.6.

Le contour des échantillons de DSC était complètement obtenu par découpage au laser (figure 2.6 A) tandis que la surface des bords longitudinaux-radiaux et transversaux des échantillons de MIP (figure 2.6 B), étaient respectivement usinées par découpage manuel à l'aide d'un couteau et au laser.

À différence des échantillons de DSC et de MIP, les échantillons pour fins de mesure de la masse volumique basale étaient obtenus par sciage en direction longitudinale, rabotage et enfin par découpage perpendiculairement aux fibres à l'aide d'une scie circulaire ébouteuse.



**Figure 2.6.** Montages utilisés pour le prélèvement des échantillons de DSC et de MIP.

*d) Saturation des échantillons de DSC et de  $D_B$*

*Cas des échantillons de DSC*

Une fois tous les échantillons de DSC obtenus, ceux-ci étaient regroupés selon l'origine de la tranche et de la planche de bois et par la suite, conservés à l'état vert par immersion dans l'eau déminéralisée dans un flacon en verre (figure 2.7).

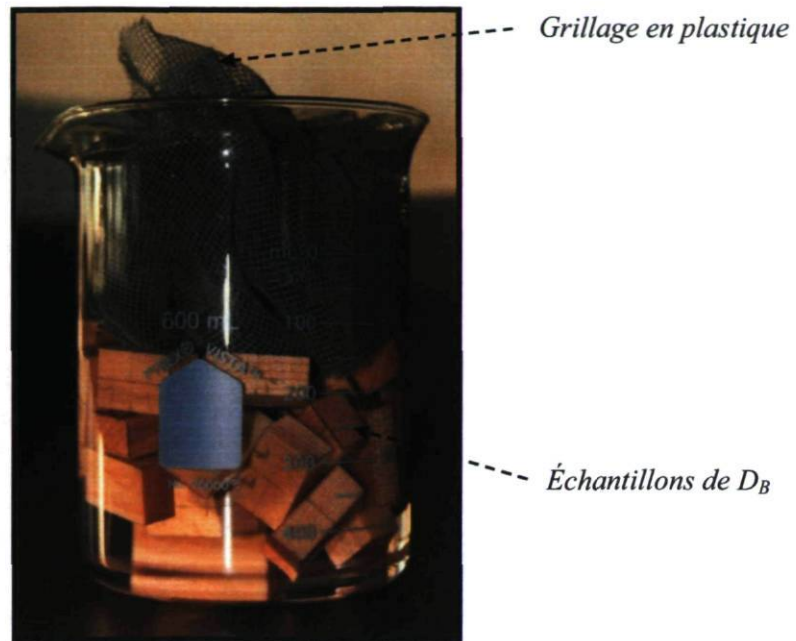


**Figure 2.7.** Saturation des échantillons de DSC.

*Cas des échantillons de  $D_B$*

Les 30 échantillons (3 échantillons  $\times$  10 planches de bois) destinés aux mesures de la masse volumique basale de chacune des espèces utilisées dans la présente étude, étaient regroupés et ensuite, conservés à l'état vert par immersion dans un b cher contenant de l'eau déminéralisée (figure 2.8).





**Figure 2.8.** Saturation des échantillons de masse volumique basale.

*e) Séchage des échantillons de MIP*

Les échantillons destinés aux mesures de porosimétrie au mercure doivent être exempts d'humidité afin de faciliter la pénétration du mercure à l'intérieur de la structure poreuse de l'échantillon de bois. En outre d'être exempts d'humidité, les échantillons ne devraient pas contenir des fissures car, celles-ci pourraient biaiser les résultats de porosité. Ainsi, nos échantillons de MIP ont été séchés sans avoir recours à la chaleur. Les échantillons, ont été séchés de manière progressive dans un dessiccateur contenant du chlorure de potassium (capable de créer une humidité relative (HR) d'environ 86 %), transférés dans un autre dessiccateur contenant du bromure de sodium (HR de 58 %) et finalement, placés au-dessus de  $P_2O_5$  (HR  $\approx$  0%) afin d'obtenir l'état anhydre.

Chacune des étapes de conditionnement des échantillons avait une durée minimale de 7 jours.

### 2.2.3.2 Mesures de la masse volumique basale

La détermination de la masse volumique basale consistait à mesurer la masse des échantillons de bois à l'état anhydre ( $M_0$ ) et le volume de ceux-ci à l'état vert ( $V_S$ ) et, en se servant de l'équation 2.1, de calculer la masse volumique basale des échantillons. Les mesures des masses anhydres étaient effectuées à l'aide d'une balance numérique.

$$D_B = \frac{M_0}{V_S} (g / cm^3) \quad (2.1)$$

Où

$D_B$  est la masse volumique basale;

$M_0$  est la masse de l'échantillon à l'état anhydre (g) et

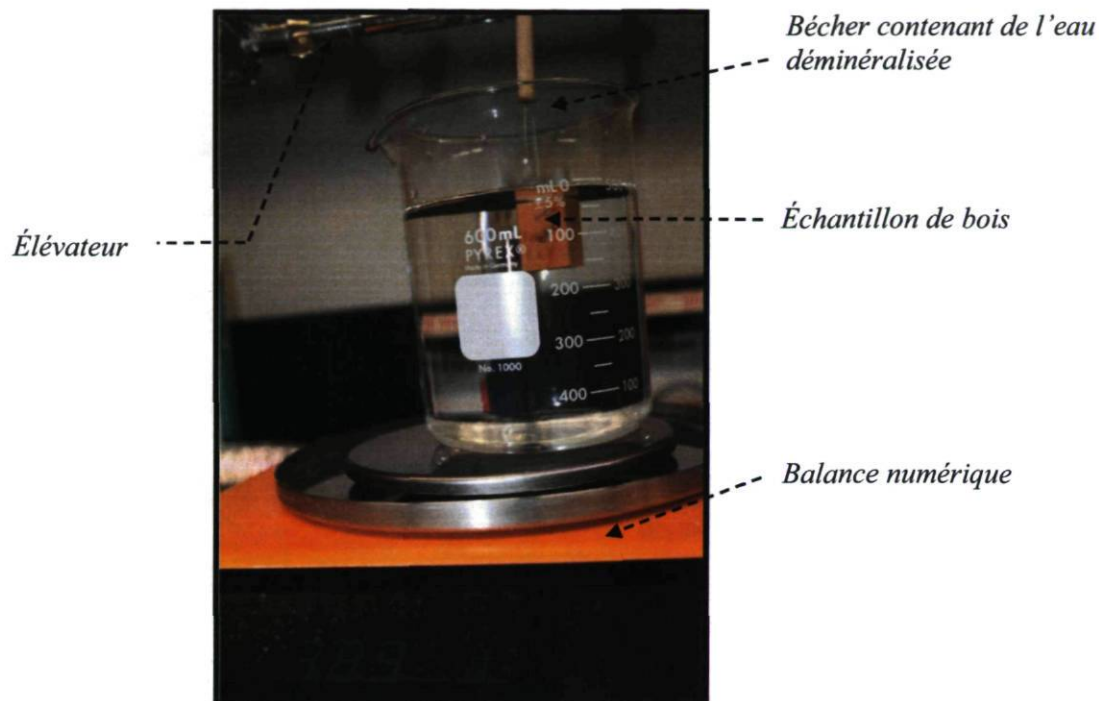
$V_S$  est le volume de l'échantillon de bois à l'état vert ou saturé ( $cm^3$ )

Le volume des échantillons après saturation ( $V_S$ ), était mesuré par la méthode d'immersion. Cette méthode est basée sur le principe de la poussée d'Archimède qui décrit la masse du volume du fluide (liquide dans le cas de la présente expérience) déplacé en direction verticale et ce, du bas vers le haut, lorsqu'un solide y est immergé.

La méthodologie adaptée à ce principe et utilisée dans la présente expérience, consistait dans un premier temps, à déposer sur une balance tarée ( $\pm 0,1$  g de précision), un récipient (bêcher) contenant de l'eau déminéralisée ensuite, de fixer l'échantillon de bois à l'extrémité inférieure d'une fine pointe en métal reliée à l'élévateur placé à côté de la balance. Dans un second temps, en se servant de l'élévateur, l'échantillon était descendu jusqu'à immersion complète à l'intérieur du bêcher rempli d'eau. Il était également nécessaire, afin de réduire les erreurs de manipulation,

1. de contrôler, bien avant la phase de mesure du volume des échantillons, le niveau (stabilité) de la balance
2. lors de la mesure du volume de échantillon, d'immerger ce dernier de sorte que sa surface supérieure soit légèrement en dessous de celle de l'eau.

La figure 2.9 montre l'immersion d'un échantillon de bois (érable à sucre) lors des mesures du volume après saturation complète.



**Figure 2.9.** Mesure du volume d'un échantillon par la méthode d'immersion.

### 2.2.3.3 Mesures de porosité

Dans la présente étude, deux différentes méthodes à savoir la méthode de la *thermoporosimétrie* (DSC) et celle de la *porosimétrie au mercure* (MIP) furent utilisées afin d'évaluer la porosité des parois cellulaires du bois.

#### a) Thermoporosimétrie (DSC)

##### Appareil

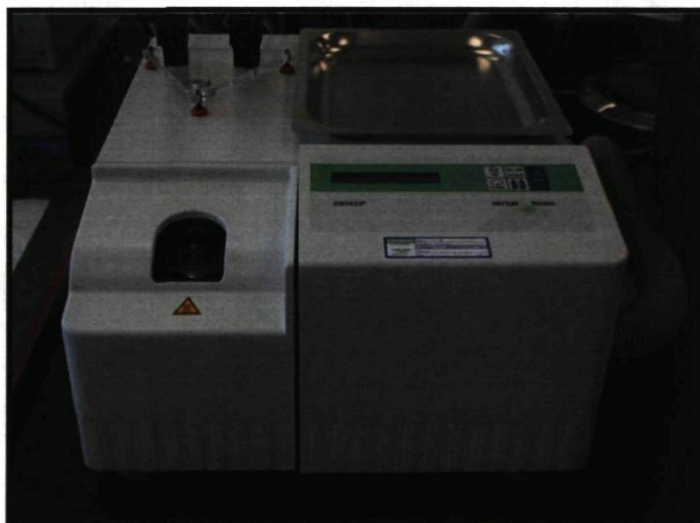
Le calorimètre différentiel à balayage utilisé était le DSC 823<sup>e</sup> Mettler Toledo (figure 2.10) situé au département de génie chimique de la faculté des sciences et génie de

l'Université Laval. Cet appareil est généralement utilisé pour l'étude des propriétés thermiques (cristallisation, fusion, transition vitreuse, etc..) des polymères. Dans la présente méthodologie, le DSC était utilisé pour l'étude de la phase de fusion de l'eau contenue dans les échantillons de bois saturés en eau.

Compte tenu du fait que les mesures de température de fusion débutaient à des très basses températures ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), un Dewar (Perkin Elmer, *Thermal Analysis*) de 50 L de capacité interne contenant de l'azote liquide était branché en permanence à l'appareil afin de permettre un refroidissement accéléré de ce dernier.

### Principe

Le principe de la méthode de la thermoporosimétrie est essentiellement basé sur les mesures du point de fusion déprimé de l'eau contenue dans les pores des parois cellulaires des matériaux poreux, et à l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson (équation 1.1), il est donc possible de déterminer le diamètre des pores.



**Figure 2.10.** Calorimètre différentiel à balayage (DSC 823<sup>e</sup>).

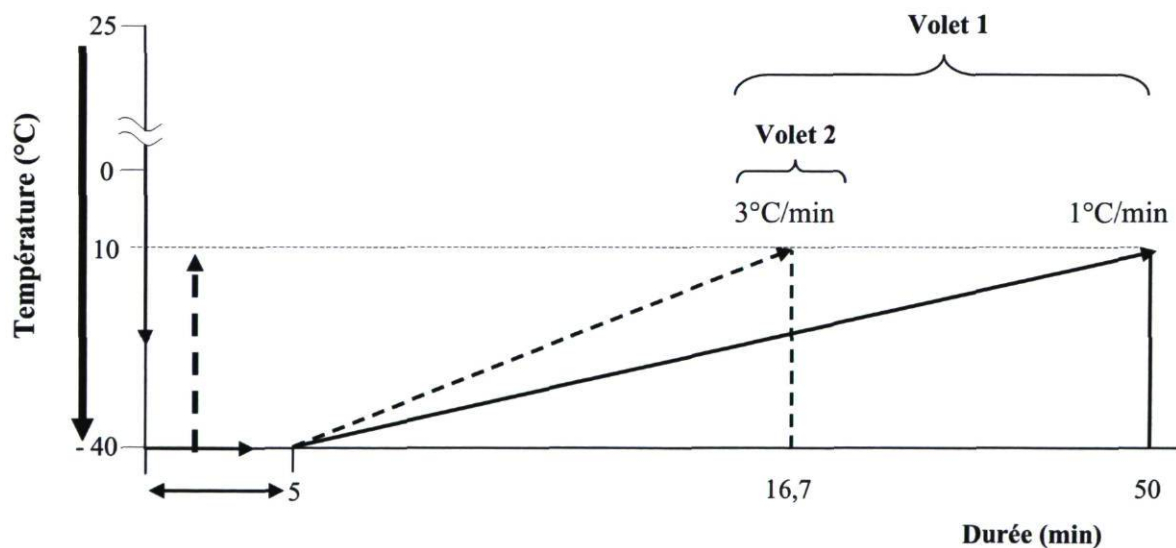
### Procédure

Dans cette partie, sont décrites de manière chronologique la:

- description des méthodes utilisées;
- calibration de la température et de la chaleur de fusion;
- détermination de la taille des pores.

### Description des méthodes

À l'aide du logiciel STAR<sup>e</sup> qui était installé sur l'ordinateur relié au DSC, nous avons dans un premier temps, créé les deux méthodes à utiliser (figure 2.11). La première méthode constituée de deux vitesses de balayage (1 et 3°C/min), représentait le volet # 1 tandis que la deuxième méthode constituée d'une seule vitesse de balayage (3°C/min) représentait le volet # 2.



**Figure 2.11.** Représentation schématique des méthodes du volet # 1 et 2. Les lignes verticales en trait noir continues et discontinues sur l'axe des températures (°C) représentent respectivement la phase de *congélation* et celle de *fusion*.

### ***Calibration des mesures de la température et de la chaleur de fusion***

Afin de s'assurer que les valeurs du point de fusion obtenues après chaque balayage étaient exactes, il était nécessaire avant chaque série d'analyse DSC (avant d'introduire la capsule contenant l'échantillon de bois à l'intérieur du four du DSC), de calibrer l'appareil c'est-à-dire de calibrer la température de fusion et la chaleur de fusion. L'opération de calibration consistait, à effectuer un balayage à l'aide du DSC sur une capsule d'aluminium hermétiquement scellée et contenant 6,26 mg d'Indium. Le balayage était fait dans un intervalle de température compris entre 120°C et 180°C à une vitesse de balayage constante de 10°C/min. Cette opération de calibration était répétée jusqu'à ce que la valeur de température de fusion et celle de chaleur de fusion de l'indium, soient toutes deux comprises dans leur intervalle normalisés, à savoir 156,3°C à 156,9°C pour la température de fusion et 27,85 à 29,05 J/g pour la chaleur de fusion.

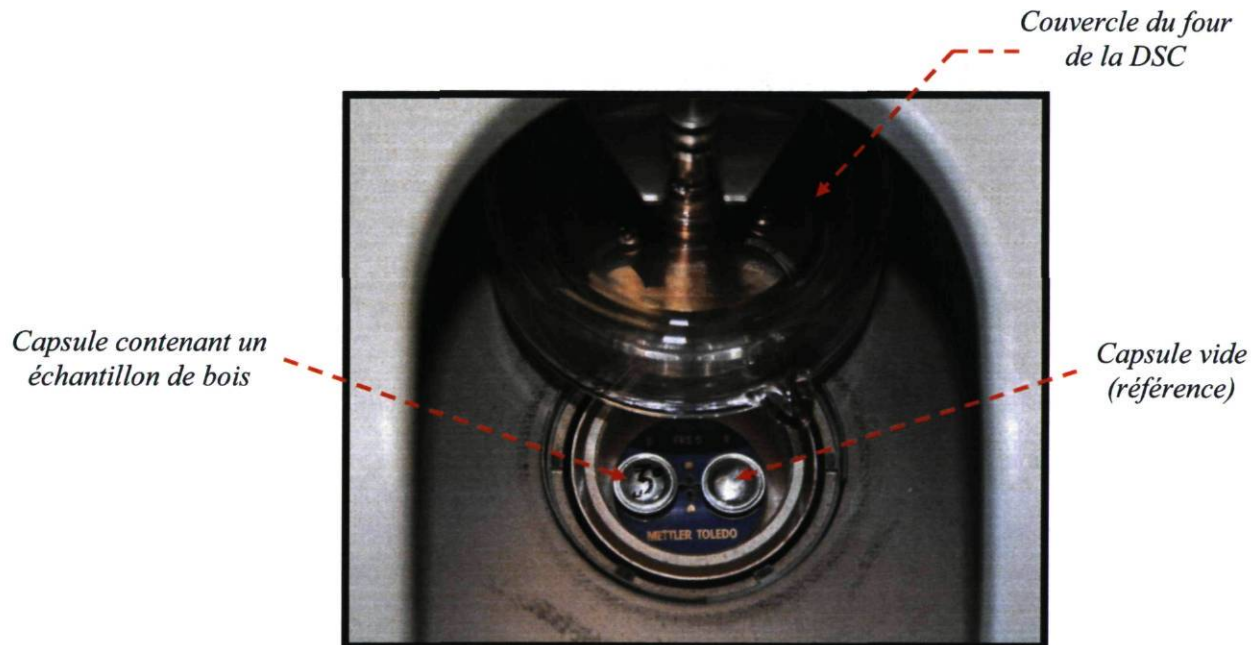
### ***Détermination de la taille des pores de la paroi cellulaire***

Chaque capsule en aluminium (*ME-27331, AL-crucibles 40 µl*) hermétiquement scellée et contenant un échantillon de bois saturé en eau, était placée dans le four du DSC juste à côté de la capsule de référence (capsule vide à droite) (figure 2.12). La capsule ainsi placée dans le four du DSC était soumise à chacune des méthodes du volet # 1 et # 2 tel que décrit un peu plus haut. Notons que la température de fusion de l'eau dans les pores du bois n'était mesurée qu'après que toute une telle eau ait complètement congelée. Ce qui nous amène donc à diviser les mesures réalisées à l'aide du DSC en deux phases.

Dans la **première phase**, l'échantillon de bois saturé enfermé à l'intérieur de la capsule d'aluminium, était dans un premier temps refroidi de la température de la pièce (25°C) jusqu'à -40°C et par la suite, maintenu pour une durée de 5 minutes (*segment isotherme*). Ce temps, encore appelé *temps de congélation*, était nécessaire afin de s'assurer que toute l'eau (eau dans les lumens et eau dans les parois cellulaires) contenue dans l'échantillon de bois soit complètement congelée. Le temps de congélation ici choisi correspondait à celui qu'avaient utilisé Park et al. (2006). Notons que durant cette phase de refroidissement de l'échantillon, la diminution de la température (de 25°C à -40°C) était automatiquement contrôlée par le DSC.

Dans la **seconde phase** par contre, une fois le temps de congélation terminé, l'échantillon était progressivement réchauffé de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$  (*segment dynamique*) et ce à une vitesse de balayage constante. Les vitesses de balayage ici utilisées étaient :  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dans le cas du volet # 1 et juste  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pour le volet # 2.

Afin de déterminer la taille des pores des parois cellulaires, la surface du pic de fusion (pic situé à des très basses températures) de l'eau contenue dans de tels pores, était ainsi intégrée en utilisant le logiciel **STAR**<sup>e</sup> installé sur l'ordinateur relié au DSC, afin d'obtenir la valeur de température de fusion ( $T_m$ ). Les valeurs du diamètre moyen des pores apparents étaient donc calculées à l'aide du tableur «*Excel*» en remplaçant dans l'équation de Gibbs-Thomson (équation 1.1),  $T_m$  par sa valeur numérique.

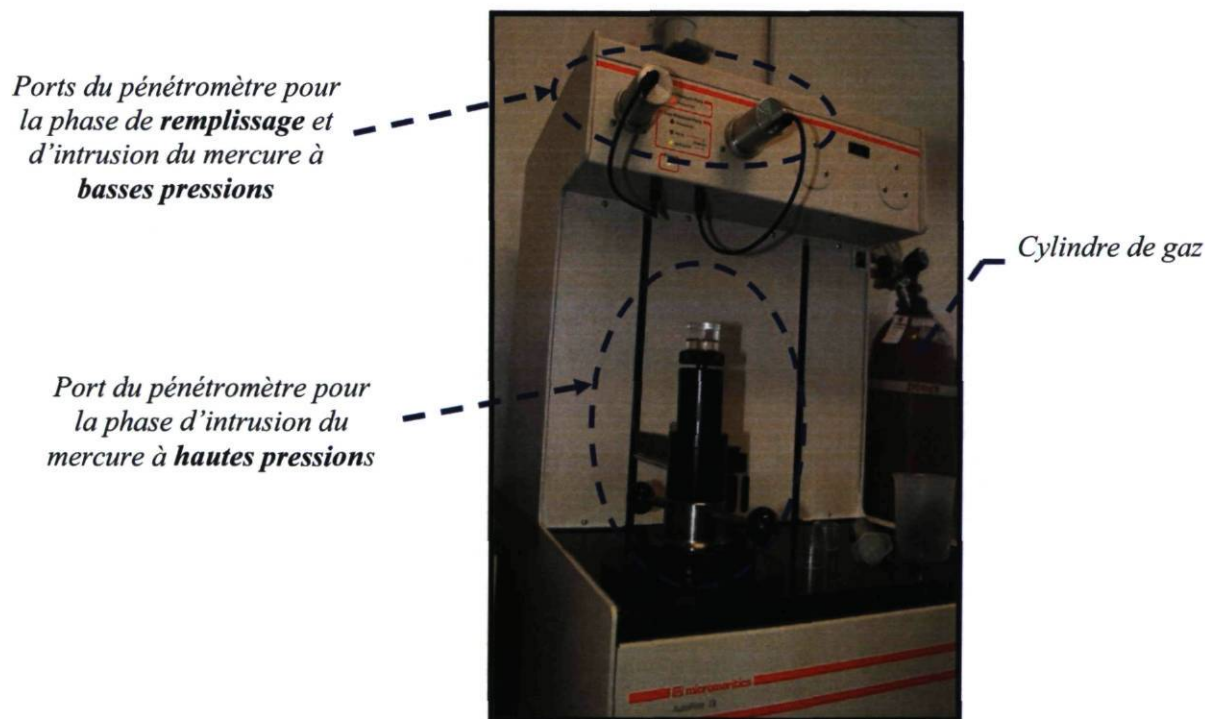


**Figure 2.12.** Mesure du point de fusion de l'eau à l'aide du DSC.

## b) Porosimétrie au mercure (MIP)

### Appareil

Les mesures de porosité des parois cellulaires du bois via la méthode de la porosimétrie au mercure étaient réalisées à l'aide du porosimètre au mercure « AutoPore IV » de la *Micromeritics Instrument Corporation* (figure 2.13) situé au département de géologie et de génie géologique de l'Université Laval. Le porosimètre au mercure était relié à un cylindre de gaz (figure 2.13) contenant de l'azote qui était requis afin de générer des pressions nécessaires à appliquer au mercure. Les pressions ainsi générées, permettaient de forcer le mercure à pénétrer à l'intérieur de la structure poreuse de l'échantillon analysé. Notons qu'il était possible à l'aide du porosimètre utilisé dans cette étude, de mesurer des pores ayant un rayon d'environ  $0,0015 \mu\text{m}$  (1,5 nm) et ce, grâce à des pressions allant jusqu'à 414 MPa.



**Figure 2.13.** Porosimètre au mercure *AutoPore IV*.



### Principe

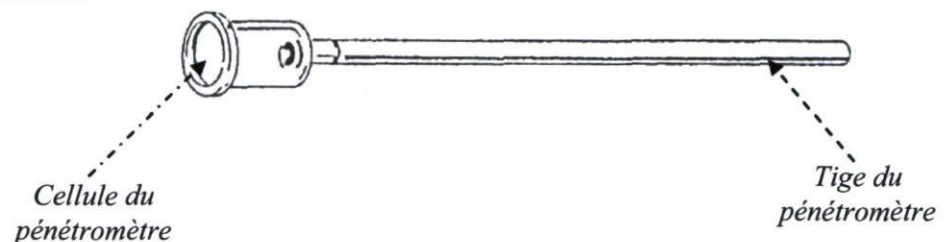
Le principe de mesure de la taille des pores se trouvant à l'intérieur des matériaux poreux par l'utilisation de la méthode de MIP, repose essentiellement sur le volume du liquide non mouillant (liquide ayant une tension de surface très élevée) tel que le mercure ayant pénétré à l'intérieur de la structure poreuse d'un échantillon ; d'où le nom de la méthode «*Porosimétrie au mercure*». Au fait, le mercure est forcé à l'aide des pressions externes qui y sont appliquées, à pénétrer dans les pores de l'échantillon en suivant l'équation modifiée de Young-Laplace qui est reconnue aujourd'hui sous le nom d'équation de Washburn (équation 1.2). Un logiciel installé sur l'ordinateur relié au porosimètre calcule directement le diamètre des pores en fonction de la pression appliquée.

### Procédure

#### *Choix du pénétromètre*

Les résultats obtenus par la méthode de la porosimétrie au mercure sont fonction non seulement des caractéristiques du porosimètre au mercure utilisé (pression maximale, résolution, précision, etc....) mais, aussi de celles du pénétromètre choisi. Ainsi, le choix du pénétromètre est donc d'une importance majeure afin d'obtenir des meilleurs résultats. Le choix du pénétromètre était fait selon les recommandations rapportées dans le manuel d'utilisation de l'appareil.

Une représentation schématique ainsi que les principales caractéristiques du pénétromètre qui fut utilisé dans cette étude sont respectivement présentées à la figure 2.14 et au tableau 2.1.



**Figure 2.14.** Pénétromètre utilisé pour les mesures de porosimétrie au mercure (Source: micromeritics®).

**Tableau 2.1.** Caractéristiques du pénétrromètre.

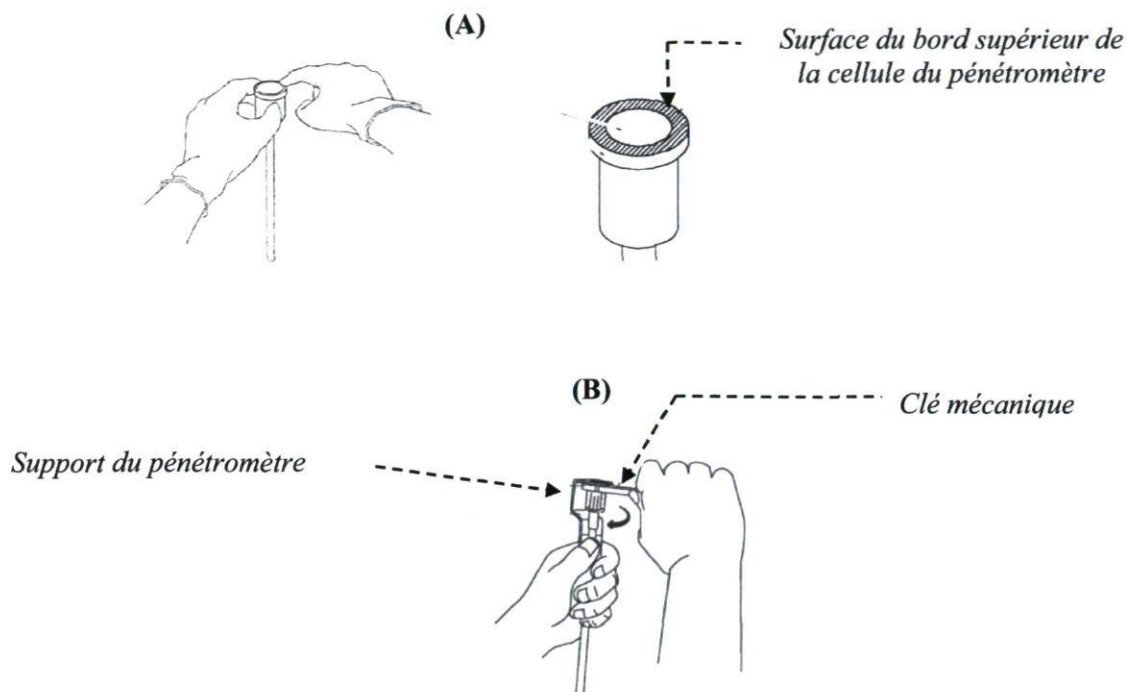
Volume (mL)		Masse (g)
Tige	Pénétrromètre	Pénétrromètre
0,3660	6,0973	62,78

Rappelons qu'afin d'éviter l'effet du facteur *variabilité des caractéristiques du pénétrromètre*, ceci dans le but de mieux comparer les résultats obtenus, les mesures individuelles de porosimétrie au mercure étaient effectuées en se servant d'un même pénétrromètre (figure 2.14) pour l'ensemble des tests.

***Préparation des échantillons et scellage du pénétrromètre***

Après avoir choisi et ce de manière adéquate le pénétrromètre à utiliser, un ensemble d'étapes préliminaires consistaient à : peser à l'aide d'une balance analytique l'échantillon de bois anhydre, introduire ce dernier à l'intérieur de la cellule du pénétrromètre, appliquer une fine couche de graisse à la surface supérieure des bords de la cellule du pénétrromètre et enfin, de sceller le tout (pénétrromètre + échantillon) correctement en se servant d'une clé mécanique.

La figure 2.15 montre une représentation schématique des différentes étapes décrites ici haut



**Figure 2.15.** Graissage et scellage du pénétrromètre contenant un échantillon de bois. (Source: micromeritics®). (A) dépôt de la graisse à la surface des bords de la cellule; (B) scellage de l'ensemble "pénétrromètre + échantillon".

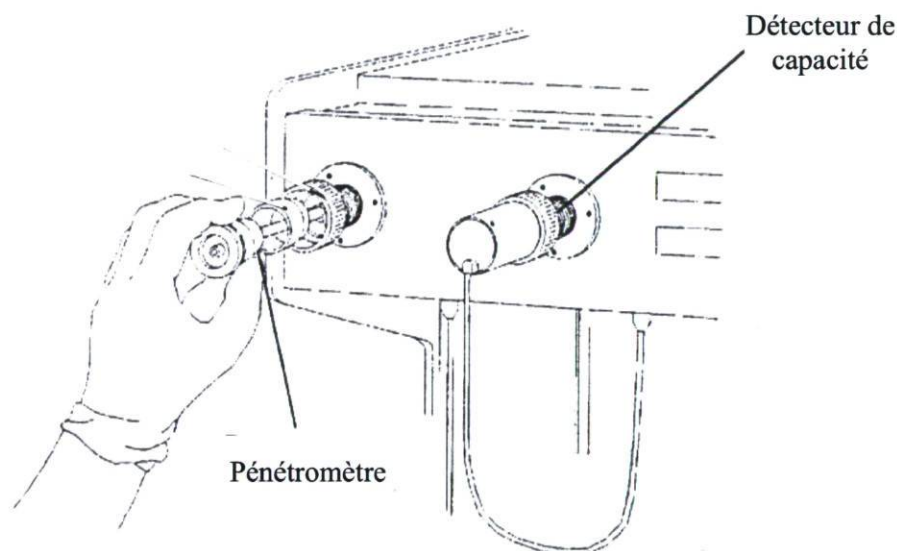
Une fois le pénétrromètre préparé, les mesures de porosimétrie au mercure étaient réalisées en deux phases différentes telles que décrites ci-dessous.

#### ***Phases de remplissage du mercure et de basses pressions***

Dans cette phase, l'ensemble « pénétrromètre + échantillon » était introduit dans la partie horizontale de l'appareil (figure 2.16) pour les phases de remplissage et d'intrusion du mercure à des basses pressions. Bien avant l'étape de remplissage du mercure à l'intérieur du pénétrromètre (cellule contenant l'échantillon et capillaire de la tige), tout le restant d'air retenu dans les plus petits pores de l'échantillon de bois ainsi que celui se trouvant dans le pénétrromètre, était complètement évacué par l'appareil à l'aide de l'application d'un vide. Le vide correspondait à 50  $\mu\text{mL}$  de mercure (environ 0,13 Pa) et était maintenu pendant environ 5 minutes. Notons également que le temps nécessaire à

l'appareil afin d'atteindre un vide de 50  $\mu\text{mL}$  de mercure variait d'un échantillon de bois à un autre.

Une fois terminée la phase d'évacuation de l'air, le mercure était forcé dans un premier temps à l'intérieur de la cellule et de la tige du pénétromètre à une pression de 1500 Pa (*phase de remplissage du mercure*) et ensuite, forcé à l'aide des basses pressions allant jusqu'à 345 KPa, à pénétrer dans les plus larges pores (lumens des vaisseaux, trachéides, fibres etc.) de l'échantillon de bois en cours d'analyse. Le surplus de mercure se trouvant à la surface externe du pénétromètre, était évacué par un système de drainage contrôlé automatiquement par l'appareil en question et directement retourné à l'intérieur du réservoir contenant le mercure.



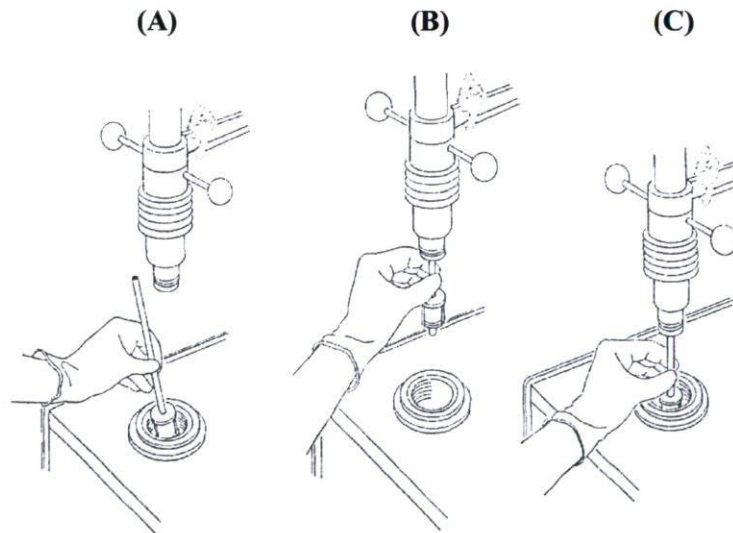
**Figure 2.16.** Installation du pénétromètre dans le port de la basse pression (source: micromeritics®).

Le volume de mercure ayant pénétré à l'intérieur de l'échantillon de bois à la fin de cette première phase d'intrusion du mercure (phase de basses pressions) était enregistré par le logiciel de l'appareil par l'intermédiaire de l'ordinateur. Théoriquement, le volume de mercure ayant pu pénétrer dans les pores de l'échantillon est obtenu en calculant la différence entre le volume capillaire de la tige du pénétromètre et celui du mercure contenu au terme de la phase de basses pressions. Afin de permettre au logiciel

de calculer également la densité apparente de l'échantillon (masse volumique anhydre), à la fin de chaque phase de basses pressions, la valeur massique de l'ensemble « *pénétrömètre + échantillon + mercure* » était déterminée à l'aide de la même balance analytique qui avait servi pour les autres mesures de masse anhydre des échantillons et « *pénétrömètre + échantillon* » ensuite, manuellement introduite dans le logiciel de l'appareil (Giesche 2006).

### ***Phase de hautes pressions***

La phase de hautes pressions consistait à faire pénétrer le mercure dans les plus petits pores de l'échantillon de bois à l'aide des pressions allant jusqu'à 414 MPa. Ainsi, une fois la phase de basses pressions terminée, l'ensemble « *pénétrömètre + échantillon + mercure* » était installé dans la chambre de hautes pressions de l'appareil suivant les différentes étapes **A**, **B** et **C** montrées à la figure 2.17.



**Figure 2.17.** Installation du pénétrömètre dans la chambre de haute pression (source micromeritics®).

Mentionnons que le facteur « *temps d'équilibration du mercure* » après chaque poussée du mercure dans la structure poreuse du bois est un paramètre très important surtout dans le cas de la phase à hautes pressions. Au fait, Giesche (2006) mentionne que ce temps d'équilibration du mercure aurait une grande influence sur les résultats de la *taille*

*des pores* et ceux du *volume poreux* (porosité) de l'échantillon analysé. Dans ce travail, le facteur *temps d'équilibration du mercure* après chaque poussée du mercure lors des phases d'intrusion (basses et hautes pressions), était de 5 secondes.

À la fin de chaque analyse, c'est-à-dire au terme de chaque phase à hautes pressions, le pénétromètre contenant l'échantillon de bois et le mercure, était retiré de la chambre de hautes pressions, nettoyé à l'aide d'un détergent liquide et de l'eau déminéralisée, rincé à l'acétone et ensuite séché à l'air. De cette manière, le pénétromètre était directement réutilisable pour un autre test.

Dans l'intérêt du respect de l'environnement, les échantillons de bois contenant le mercure étaient introduits dans un contenant pour fins de recyclage. En ce qui a trait à la structure des échantillons de bois contenant le mercure, la méthode de la microscopie électronique à balayage (MEB) pourrait être utilisée non seulement dans le but de localiser la présence du mercure à l'intérieur des échantillons de bois mais, aussi de voir si la structure de ceux-ci n'aurait pas été écrasée suite à l'intrusion du mercure.

## 2.3 Analyses statistiques

L'ensemble des données finales obtenues via les méthodes de DSC et de MIP a été soumis à des analyses statistiques selon les conditions requises pour l'analyse d'un plan entièrement aléatoire (PEA) (dispositif expérimental utilisé dans la présente étude). Ainsi, en se servant du logiciel d'analyses statistiques « **SAS** », nous avons réalisé dans un premier temps une *analyse de la variance (ANOVA)* et ensuite, effectué des *tests de comparaisons multiples*. Ces tests consistaient à comparer toutes les espèces entre elles, pour chacune des variables mesurées. Les comparaisons faites étaient les suivantes : bouleau jaune *versus* érable à sucre, bouleau jaune *versus* épinette noire et enfin érable à sucre *versus* épinette noire.

Notons que pour l'ensemble des résultats présentés au chapitre 3, le niveau de signification ( $\alpha$ ) qui fût utilisé était de 5 % soit 0,05. Ainsi, toutes les valeurs de probabilités strictement inférieures à 0,05 ( $Pr < 0,05$ ), signifient que les moyennes des traitements sont significativement différentes. Vice versa, les valeurs de probabilité strictement supérieures à 0,05 ( $Pr > 0,05$ ), signifient par contre que les moyennes des traitements ne sont pas significativement différentes.

## Chapitre 3 Résultats et discussion

### 3.1 Caractérisation de la matière ligneuse

Le tableau 3.1 montre les valeurs moyennes et celles du coefficient de variation (C.V.) de la masse volumique basale obtenues pour l'ensemble des 3 espèces ligneuses utilisées dans la présente étude. Afin de mieux comparer les résultats, il a été ajouté à ce tableau pour chacune des espèces, les valeurs de masse volumique basale obtenues par Jessome (1977). Rappelons que les valeurs rapportées au tableau ci-dessous pour chacune des espèces ont été obtenues à partir de 10 planches à raison de 3 mesures par planche (c'est-à-dire 30 mesures pour chaque valeur).

**Tableau 3.1.** Masse volumique basale des 3 espèces ; Moyenne et coefficient de variation.

Espèce	Masse volumique basale (g/cm <sup>3</sup> )		
	Moyenne	C.V. (%)	Littérature <sup>1</sup>
Érable à sucre	0,574	4,1	<b>0.60</b>
Bouleau jaune	0,562	4,6	<b>0.56</b>
Épinette noire	0,423	9,9	<b>0.41</b>

<sup>1</sup>Jessome (1977)

Les résultats d'analyses statistiques ont montré des différences très significatives (probabilité < 0,0001) entre les deux feuillus *versus* le résineux et aucune différence significative (probabilité = 0,3643) entre les deux feuillus (bouleau jaune *versus* érable à sucre). Les différences remarquées pour la variable masse volumique basale entre les deux feuillus versus le résineux montrent bien une différence de structure anatomique entre les espèces qui furent utilisées dans cette étude.



## **3.2 Porosité des parois cellulaires du bois**

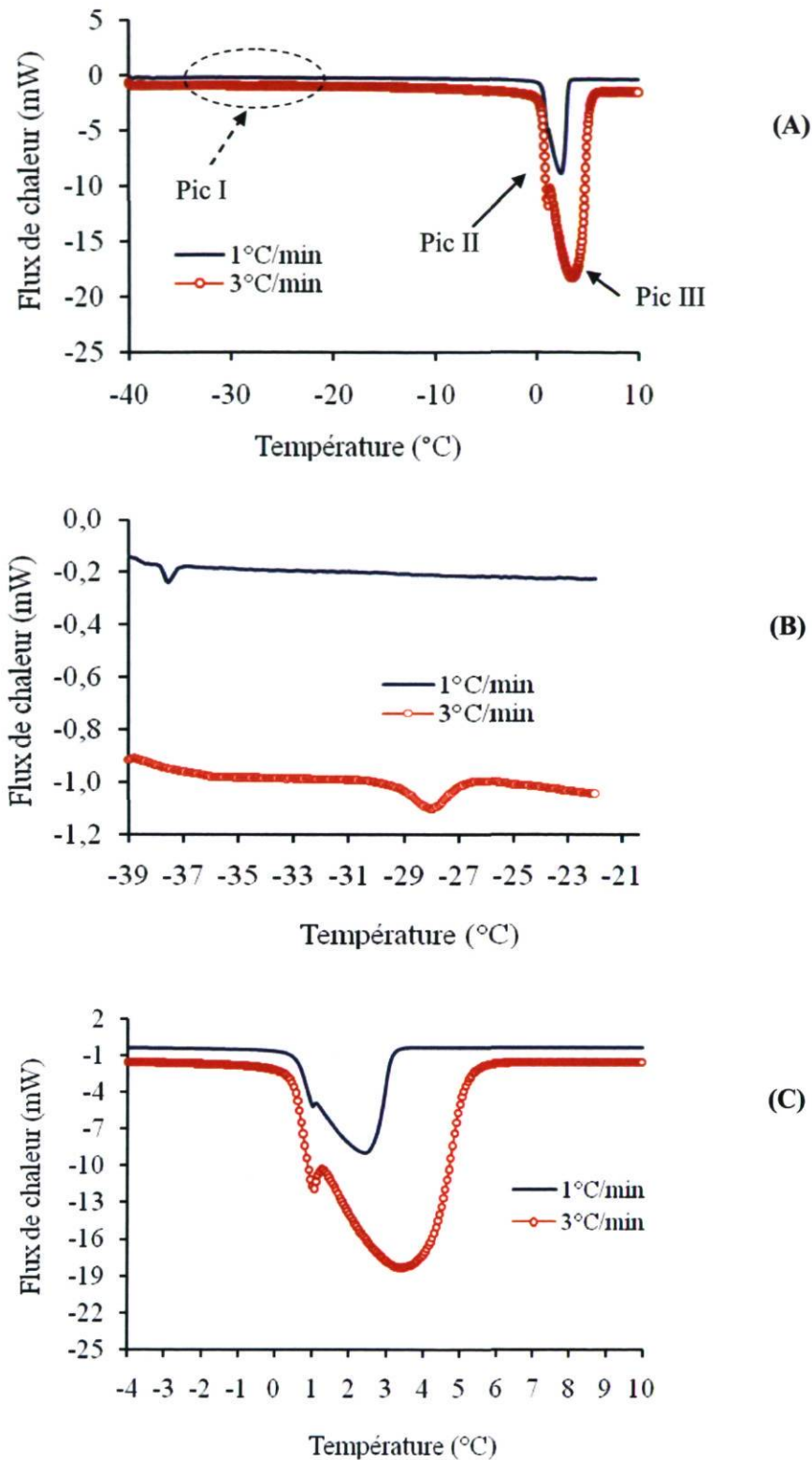
### **3.2.1 Thermoporosimétrie**

Les résultats de porosité de la paroi cellulaire obtenus par la présente méthode sont présentés en deux volets (volet # 1 et volet # 2). Le **volet # 1** avait pour but d'étudier l'effet de la vitesse de balayage (1°C/min versus 3°C/min) sur les principales caractéristiques (point de fusion et surface des pics) de l'eau contenue dans les échantillons de bois saturés en eau. Le **volet # 2** quant à lui, consistait à utiliser une seule vitesse de balayage (3°C/min) afin de mesurer les mêmes variables qui avaient été déterminées au volet # 1.

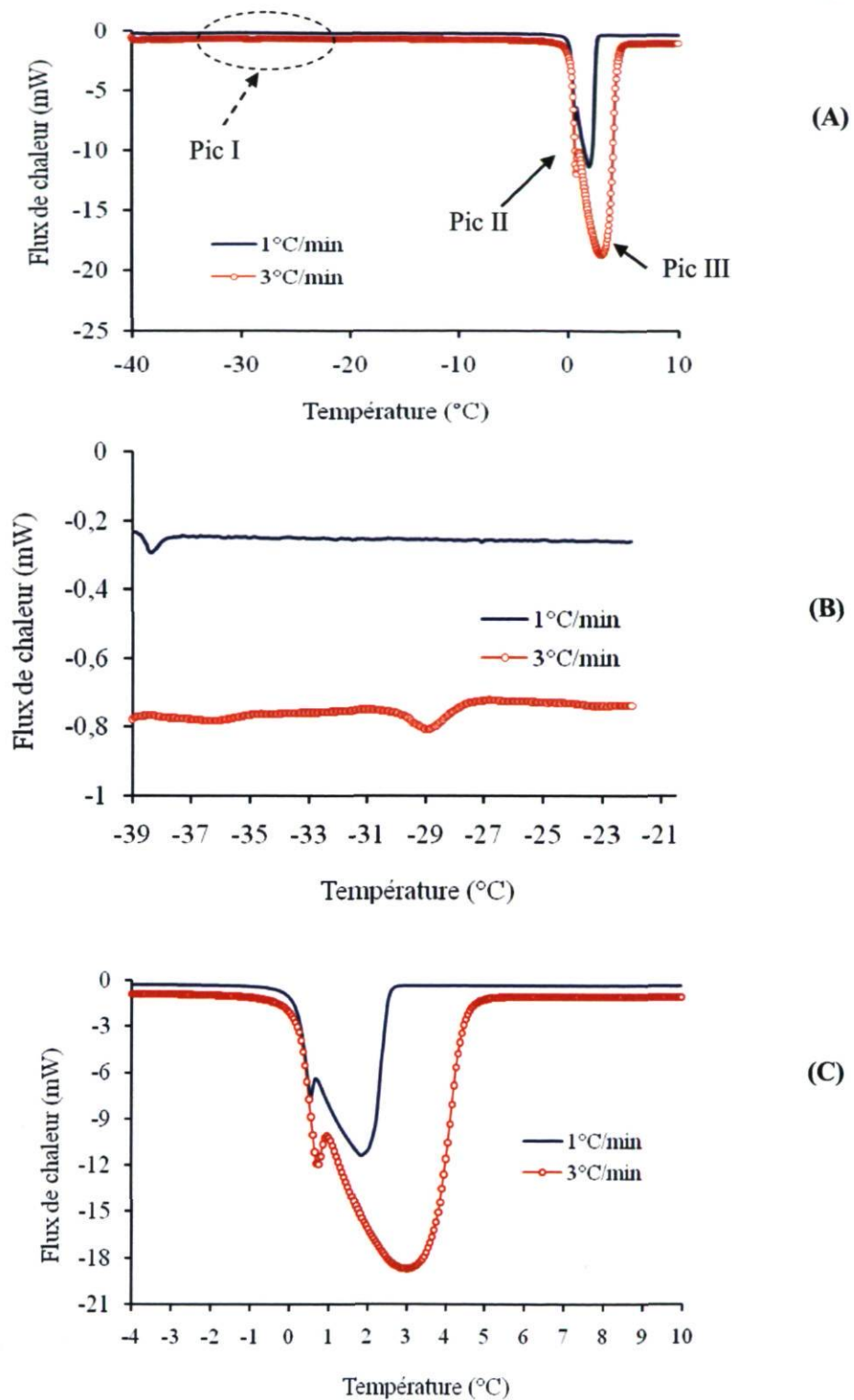
#### **3.2.1.1 Volet # 1**

##### **Courbes DSC**

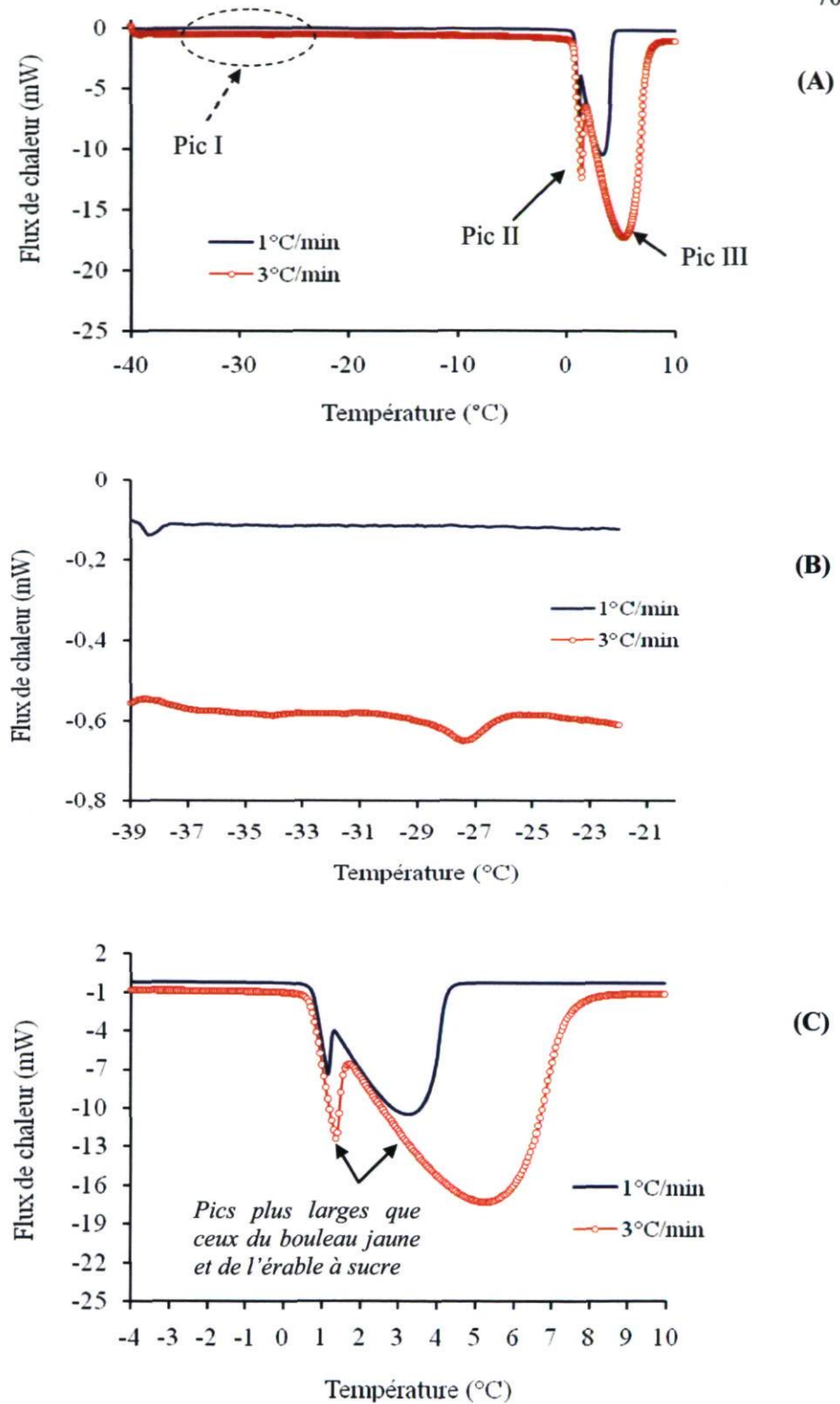
Les courbes DSC présentées aux figures 3.1 A; 3.2 A et 3.3 A sont celles respectivement obtenues sur un des 5 échantillons de bouleau jaune, d'érable à sucre et d'épinette noire tous saturés en eau. Notons que chacune des courbes représente le comportement typique observé pour l'ensemble des trois espèces ligneuses. Pour ce qui est des figures 3.1 (B et C); 3.2 (B et C) et 3.3 (B et C), celles-ci représentent les agrandissements respectifs des pics I (B), pics II et III (C) qui, étaient observés sur chacune des courbes DSC. Remarquons que pour le pic I, les valeurs de flux de chaleur sont très faibles versus celles obtenues pour les pics II et III.



**Figure 3.1.** Courbes DSC pour une répétition: Cas du *bouleau jaune* (A) : vue d'ensemble; (B) : agrandissement de pic I et (C) : agrandissement des pics II et III.



**Figure 3.2.** Courbes DSC pour une répétition: Cas de *l'érable à sucre* (A) : vue d'ensemble; (B) : agrandissement de pic I et (C) : agrandissement des pics II et III



**Figure 3.3.** Courbes DSC pour une répétition: Cas de *l'épinette noire* (A) : vue d'ensemble; (B) : agrandissement de pic I et (C) : agrandissement des pics II et III.

Nous pouvons remarquer à partir des figures 3.1 A, 3.2 A et 3.3 A que, indépendamment du facteur « *vitesse de balayage* », il existe peu de différence entre les courbes DSC pour les 3 espèces. En effet, pour chacune de ces courbes, et ce pour l'ensemble des 3 espèces à chaque vitesse de balayage, nous avons observé la présence d'un premier pic (pic I) situé à des très basses températures et celle de deux autres pics (pic II et pic III). Les deux autres pics sur chacune des courbes DSC étaient par contre remarqués à des températures autour de 0°C (les résultats obtenus sont présentés et discutés aux sections suivantes).

Comme mentionné par d'autres chercheurs, le pic III représente le point de fusion de l'eau liquide contenue dans le lumen des différentes cellules du bois (vaisseaux, fibres, trachéides, parenchymes, etc.). À partir des agrandissements du pic III tels que représentés aux figures 3.1 (C), 3.2 (C) et 3.3 (C), nous avons constaté qu'indépendamment des espèces, et bien que les valeurs du pic III soient assez différentes de celles du pic de fusion de l'eau pure (0°C), le début de la fusion de l'eau liquide a lieu à des températures situées aux alentours de 0°C chez le bouleau jaune et l'érable à sucre et tendent un peu plus vers 1°C dans le cas de l'épinette noire. Le pic III sur chaque courbe DSC avait également été remarqué par Simpson et al. (1991) et Repellin et Guyonnet (2005). En outre, l'observation du début de fusion de l'eau liquide (0°C) à l'intérieur de la plupart des matériaux cellulotiques, avait également été mentionnée par Hatakeyama et al. (1988), Ping et al. (2001) et Repellin et Guyonnet (2005). Les valeurs obtenues dans cette étude correspondent à celles des auteurs précités.

Lors des comparaisons du point de fusion de l'eau liquide (pic III) à l'intérieur des lumens d'un échantillon de bois saturé en eau versus le pic de fusion de l'eau pure, nous avons dans cette étude constaté, tout comme l'avait également observé Repellin et Guyonnet (2005), que le pic III à différence de celui de l'eau pure, présentait un autre pic (pic II). Il a été supposé dans la présente étude que la présence du pic II, encore appelé épaulement du pic III (Repellin et Guyonnet 2005), représenterait le point de fusion d'une certaine fine couche d'eau qui se trouverait probablement, à la surface interne des lumens. Il se pourrait également que le pic II représente plutôt l'eau liquide emprisonnée dans les endroits les plus difficiles ou imperméables. Par exemple, les bouts des lumens des fibres, comme suggéré par Cáceres (2009). Simpson et al. (1991),

avaient eux aussi, constaté la présence lors de leur étude portant sur la détermination du point de saturation des fibres (PSF) à l'aide de la méthode de la DSC sur 3 espèces ligneuses (deux feuillus et un résineux) différentes de celles considérées ici. Ces derniers ont proposé plusieurs hypothèses parmi lesquelles celle la plus vraisemblable serait que le pic II représente la couche d'eau qui serait comprise entre l'eau liée congelable et l'eau liquide. Cependant, ces mêmes auteurs n'avaient donné aucune information à propos de la nature d'une telle eau. L'hypothèse mentionnée par Simpson et al. (1991) était également supportée par Repellin et Guyonnet (2005) qui, avaient observé un phénomène semblable lors des comparaisons des courbes de DSC obtenues sur des échantillons de bois d'hêtre saturés en eau versus celle obtenue pour de l'eau d'ionisée.

En ce qui concerne la présence du pic I observé sur l'ensemble des courbes DSC, indépendamment non seulement de la vitesse de balayage mais aussi des différentes espèces, ce pic représente tel que mentionné par Yamauchi et Tamai (2002), le point de fusion déprimé (*depressed melting temperature*) de l'eau liée congelable. Cette eau serait contenue à l'intérieur des plus petits pores présents dans les parois cellulaires des matériaux cellulotiques comme le bois dans notre cas. La dépression ( $\Delta T$ ) du pic I par rapport au pic III, serait en rapport avec le rayon de courbure formé au niveau de l'interface **solide** (*surface du pore*) - **liquide** (*eau dans les pores*). Cette dépression serait certainement due au faible diamètre des pores. Luukkonen et al. (2001) et Park et al. (2006) se sont servis du paramètre **rayon de courbure** afin d'expliquer la dépression du point de fusion de l'eau liée contenue dans les nanopores. Enfin, notons que les valeurs de températures de fusion du pic I sont celles utilisées dans la méthode de la thermoporosimétrie afin de déterminer le diamètre moyen des pores apparents présents dans les parois cellulaires du bois. D'autre part, le pic I observé indépendamment de la vitesse de balayage utilisée serait, d'après Chen et Cebe (2008), un artefact qui probablement, serait dû à la présence d'une fine couche de sulfate d'aluminium  $[Al_2(SO_4)_3]$  présente à la surface interne des capsules d'aluminium utilisées pour les mesures du point de fusion de l'eau contenue à l'intérieur de l'échantillon de bois saturé en eau (voir tableau 3.2) Des résultats de courbes DSC obtenus à l'aide des capsules préalablement nettoyées à l'acétone, et séchées au four à une température de 103°C ( $\pm 2^\circ C$ ) pour une durée d'environ 2 heures, montraient à peine la présence du pic I et encore plus, son inexistence totale lorsqu'on utilisait des capsules en or (capsule en

métal dont les surfaces interne et externe sont recouvertes d'une fine couche d'or). Mentionnons qu'il y a très peu de méthodes pour détecter ces phénomènes.

Malgré le fait que le pic I observé sur chacune des courbes DSC obtenues dans ce volet ait été considéré comme étant un *pic artéfact* dont la valeur coïnciderait à celle du pic de fusion de l'eau adsorbée sur le  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  présente à la surface interne des capsules en aluminium, nous avons supposé que ce dernier (pic I), correspondrait à la valeur moyenne du point de fusion de l'eau contenue dans les parois cellulaires du bois. Car les valeurs obtenues (voir sections suivantes du volet # 1) correspondent plus ou moins à celles rapportées par Maloney et Paulapuro (1999), Luukkonen et al. (2001).

### **Effet de la vitesse de balayage**

Tout comme plusieurs autres facteurs (taille des échantillons, contact et position du creuset à l'intérieur du four du DSC, etc.), la *vitesse de balayage* utilisée lors d'une étude de transition de premier ordre (fusion dans notre cas) d'un liquide contenu dans les pores d'un matériau, a également un effet sur les caractéristiques des courbes DSC (Wang et Harrison 1994). Un tel effet rend l'interprétation des courbes DSC assez complexe. En outre, cette difficulté (interprétation des courbes DSC) très commune en DSC, ne se limite pas juste à notre étude. Les principales caractéristiques observées sur les courbes DSC obtenues pour l'ensemble des 3 espèces utilisées, varient dépendamment de la vitesse de balayage (1 versus 3°C/min).

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la position (*point de fusion*) ainsi que la forme (*surface*) des pics, sont réellement influencées par la vitesse de balayage utilisée, et ceci indépendamment des espèces (figures 3.1A; 3.2A et 3.3A). Nous avons également constaté à partir des courbes DSC que, les valeurs de flux de chaleur ( $dQ/dt$ ) c'est-à-dire, la quantité de chaleur absorbée par rapport au temps et exprimées en microwatts (mW), étaient plus élevées pour les courbes obtenues à une vitesse de balayage de 1°C/min par rapport à celles obtenues à 3°C/min. Cependant, nous supposons qu'une information de ce genre serait difficile à interpréter et n'aurait probablement aucun lien avec les facteurs « *essence et vitesse de balayage* », car le fait que les courbes DSC obtenues à une vitesse de balayage de 1°C/min soient au dessus de

celles obtenues à 3°C/min, pourrait tout simplement être dû non seulement à une question de *chaleur spécifique* mais, aussi à un déphasage ou un effet cinétique. Mentionnons également que le phénomène de dépendance des résultats de DSC sur le facteur *vitesse de balayage*, est un problème aussi rencontré lors des mesures du point de transition vitreuse (Tg) ou de cristallinité des thermoplastiques par exemple.

### ***Position des pics***

Yamauchi et Murakami (1991) et Yamauchi et Tamai (2003), se sont respectivement servis des vitesses de balayage de 1 et 2°C/min afin d'étudier l'effet de celles-ci sur la quantité d'eau liée contenue dans les matériaux poreux. Les résultats obtenus dans ce premier volet, ont montré que les différents pics de fusion (I, II et III) observés sur une courbe DSC, se déplaçaient en fonction de la vitesse de balayage utilisée. Les figures 3.4 A; B et C montrent le déplacement des 3 pics respectivement observés sur les courbes DSC du bouleau jaune, de l'érable à sucre et de l'épinette noire en fonction de la vitesse de balayage. Rappelons que les valeurs de température (°C) rapportées sur l'axe des Y des figures sont celles du point de fusion des 3 pics et étaient obtenues sur une moyenne de 5 répétitions et ce pour chaque vitesse de balayage. Les valeurs d'écart-type des différents pics sont présentées au tableau 3.2.

Nous pouvons à partir des figures 3.4 A; 3.4 B et 3.4 C, remarquer dans un premier temps et ceci indépendamment des 3 espèces, que la position des pics observés sur chacune des courbes DSC à une vitesse de balayage de 1°C/min, est différente de celle des pics observés à une vitesse de balayage plus élevée (3°C/min). Parmi les 3 pics observés, le pic I a été celui le plus influencé (pente plus élevée) suite à une augmentation de la vitesse de balayage (de 1 à 3°C/min). Cet effet semblait minime dans le cas du pic III et encore moins présent chez le pic II. Notons également que dans le cas du pic I, l'effet de la vitesse de balayage a été similaire chez les deux feuillus et était un peu différent entre le résineux versus chaque feuillu (figure 3.4). L'effet de la vitesse de balayage observé au niveau de chaque pic serait probablement dû à un manque d'équilibre thermique de l'appareil tandis que la variation d'un tel effet en fonction des pics (I, II et III) serait due à une question d'espace dans lequel se trouvent les molécules d'eau. En d'autres termes, aux liaisons différentes pour chaque type d'eau. Au fait, nous supposons que le fait que le pic I comparativement au pic III soit



plus affecté suite à une augmentation de la vitesse de balayage, soit probablement dû à la différence du comportement des molécules d'eau se trouvant à l'intérieur des lumens (pic III) versus le comportement des molécules contenues dans les pores des parois cellulaires (pic I).

Dans le premier cas, les molécules d'eau ayant un grand espace (diamètre des lumens) à leur disposition, se déplaceraient moins suite à une augmentation de la vitesse de balayage. Ceci pourrait être représenté à partir d'un des graphiques comme ceux présentés à la figure 3.4, par une faible pente de la droite. Dans le second cas, les molécules d'eau ayant un espace très limité (diamètre des pores des parois cellulaires), seraient plus influencées suite à une augmentation de la vitesse de balayage. Pour ce qui a trait à l'effet très minime de la vitesse de balayage sur les positions du pic II comparativement aux effets observés dans le cas des pics I et III, nous supposons tel que mentionné un peu plus haut, qu'un tel phénomène serait attribué à un manque d'équilibre thermique de l'appareil.

Nous avons dans un second temps, constaté que l'effet de la vitesse de balayage sur la position des 3 pics était semblable pour les deux espèces feuillues (érable à sucre et bouleau jaune). L'effet de la vitesse de balayage serait supérieur pour l'épinette noire par rapport à celui observé chez le bouleau jaune et l'érable à sucre. Un phénomène de ce genre serait probablement lié à une différence de structure anatomique des feuillus versus celle du résineux.

Une explication du déplacement des pics observés à partir des courbes DSC obtenues à différentes vitesses de balayage indépendamment de l'espèce ligneuse utilisée est très peu rapportée dans la littérature. Nous avons dans cette étude, supposé qu'un tel fait, pourrait également être lié à une question de variation du gradient de température à l'intérieur de la capsule DSC utilisée durant les phases expérimentales. Néanmoins, nous tenons à rappeler que l'effet de la vitesse de balayage sur la position des pics, avait également été remarqué par Harrison et Runt (1979) et Wang et Harrison (1994). Au fait, Thomas (2001) mentionne que la transition du type de premier ordre (évaporation, cristallisation, etc.) d'un matériau serait déplacée à des hautes températures (valeurs des pics) lorsque l'on réchauffe ce dernier à des vitesses de balayage élevées et que ceci serait due au fait que ce matériau a peu de temps pour s'équilibrer à chaque température spécifique. En effet, ce dernier affirme que la composante cinétique  $f(T, t)$  du flux de

chaleur (équation 3.1), serait responsable du déplacement des températures suite à une augmentation de la vitesse de balayage.

$$\frac{dQ}{dt} = Cp \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (3.1)$$

Où : Q = chaleur absorbée (mW)

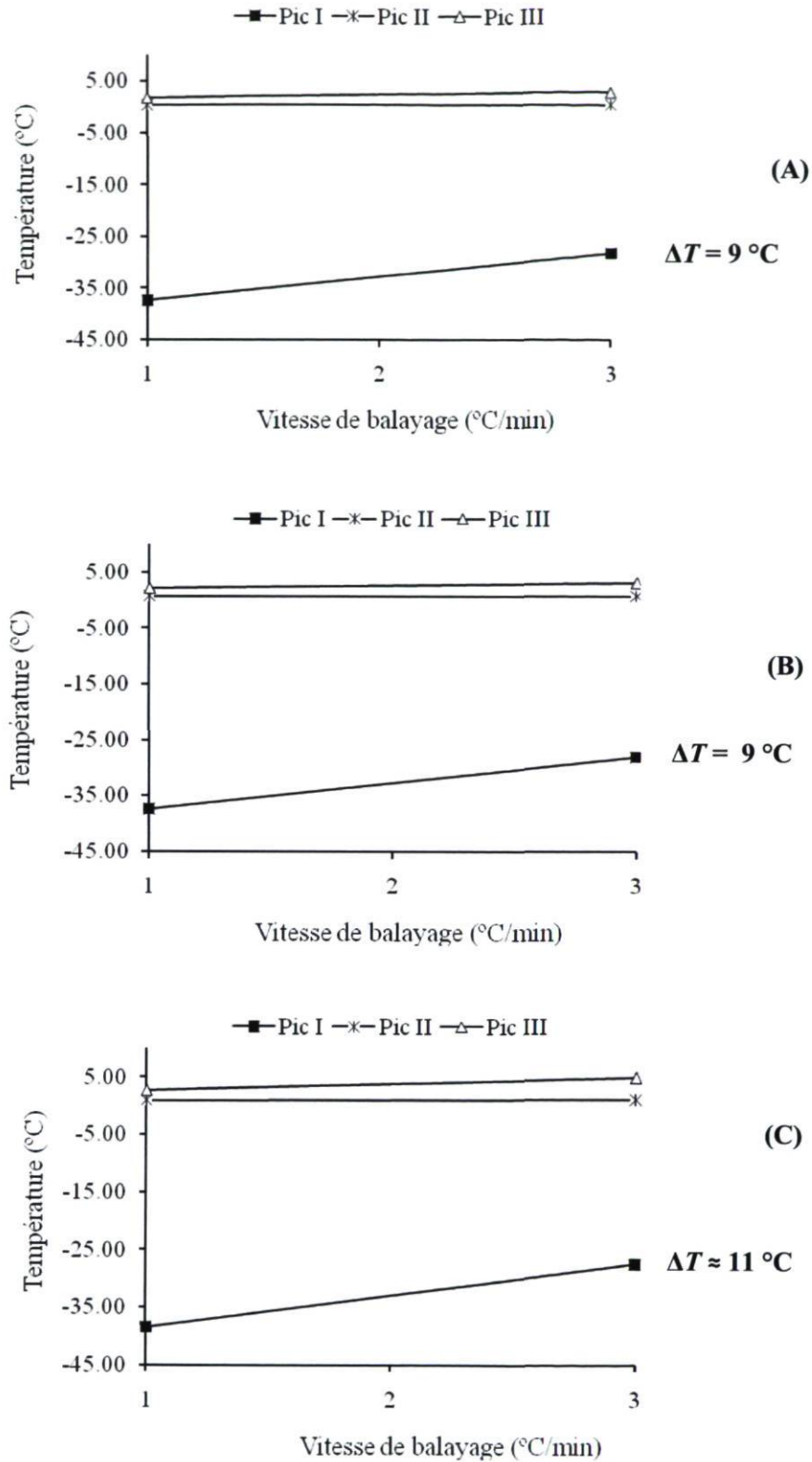
t = temps (min)

T = température (°C)

Cp = capacité calorifique ou chaleur spécifique (J/g × °C)

**Tableau 3.2.** Moyenne et écarts-type (s) du point de fusion des 3 pics pour les 3 espèces ligneuses.

Espèce	PICS											
	I			II			III					
	1°C/min		3°C/min	1°C/min		3°C/min	1°C/min		3°C/min			
Moyenne	s	Moyenne	s	Moyenne	s	Moyenne	s	Moyenne	s			
Bouleau jaune	-37,3	0,44	-28,0	0,13	0,7	0,08	0,7	0,02	2,1	0,09	3,1	0,17
Érable à sucre	-37,4	1,13	-28,2	1,70	0,4	0,06	0,4	0,04	1,8	0,13	2,9	0,31
Épinette noire	-38,4	0,17	-27,5	0,81	0,9	0,04	1,0	0,11	2,7	0,22	4,8	0,33



**Figure 3.4.** Effet de la vitesse de balayage sur la *position des pics* I; II et III (A) : cas du bouleau jaune; (B) : cas de l'érable à sucre et (C) : cas de l'épinette noire.

### *Surface des pics*

Les figures 3.5 A; 3.5 B et 3.5 C montrent la variation de la surface des 3 pics (I ; II et III) respectivement observés dans le cas du bouleau jaune, de l'érable à sucre et de l'épinette noire en fonction de la vitesse de balayage (1 et 3°C/min). Les valeurs en terme de pourcentage rapportées sur l'axe des Y sur chacune des figures 3.5 (A, B et C), sont celles obtenues sur une moyenne de 5 répétitions et représentent la surface de chaque pic qui a été observé sur une courbe DSC en fonction de la vitesse de balayage. Les barres d'erreur rapportées sur chaque histogramme, représentent les valeurs d'écart-types qui ont été calculées pour chaque surface des pics. Notons que les valeurs de surface des pics furent calculées comme le rapport entre la chaleur absorbée ( $Q_i$ ) dans chaque pic et celle totale ( $Q_T$ ) absorbée par un échantillon après mesure de DSC à une vitesse de balayage de 1 et 3°C/min dans un intervalle de température allant de : -40° C à 10° C (équation 3.2).

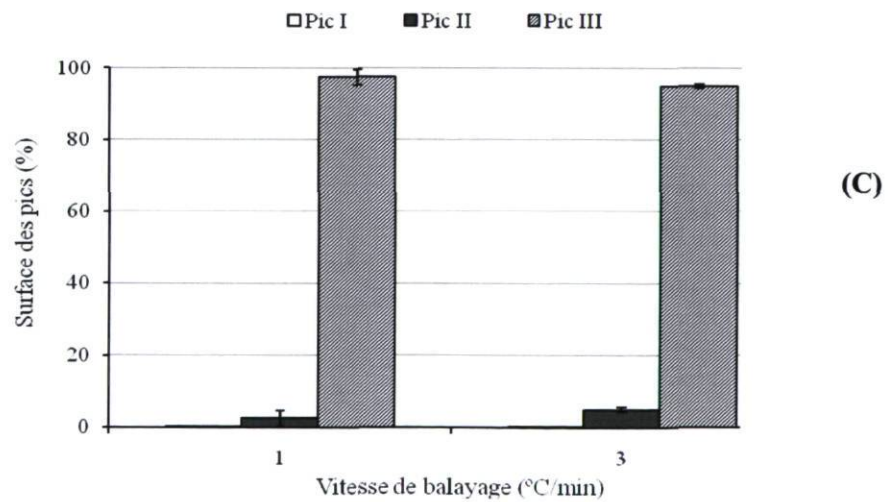
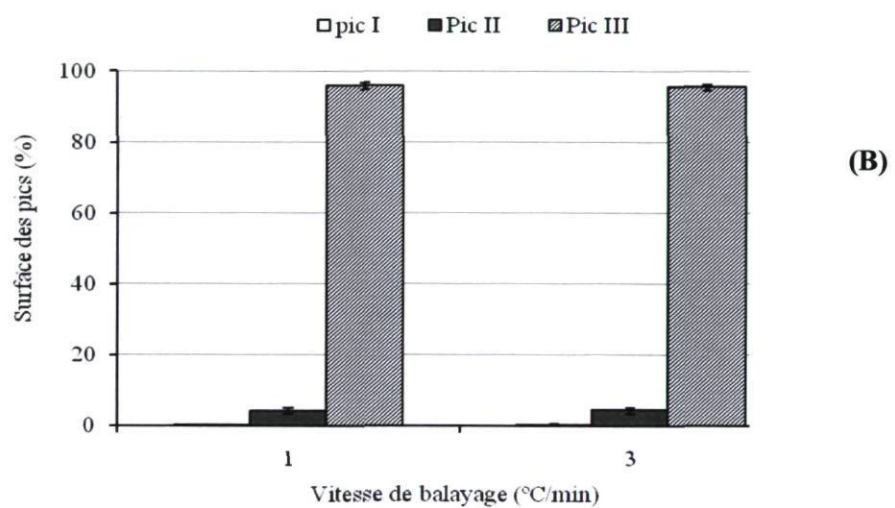
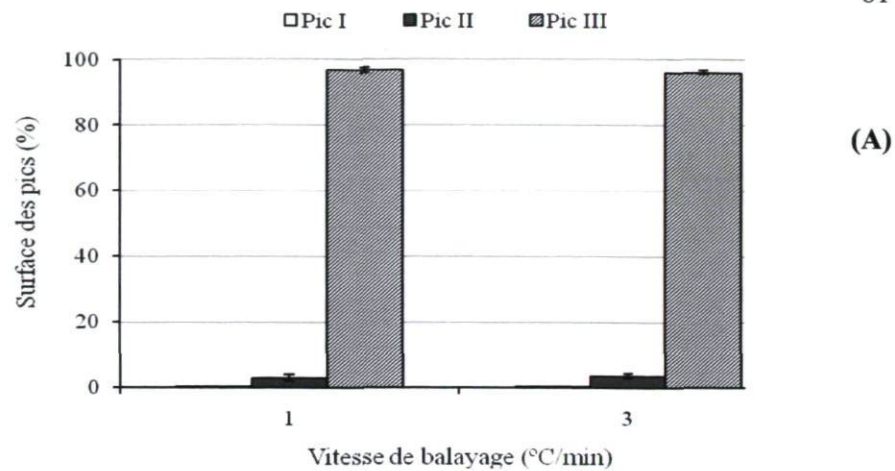
$$\text{Surface du pic (\%)} = Q_i/Q_T \times 100 \quad (3.2)$$

Où :

$Q_i$  et  $Q_T$  sont les chaleurs absorbées et exprimées en *mJ*.

La surface du pic I représente la quantité d'eau liée se trouvant à l'intérieur des pores des parois cellulaires. La surface des pics III et II, représenterait respectivement, le volume de l'eau liquide contenue dans les lumens et l'épaisseur de la fine couche d'eau qui dans cette étude, était considérée présente à la surface interne des lumens. Les résultats obtenus dans ce premier volet (figures 3.5 A; 3.5 B et 3.5 C) ont montré, indépendamment des 3 espèces, que les valeurs de surface des pics I et II augmentaient en fonction de la vitesse de balayage tandis que celles du pic III diminuaient lorsque la vitesse de balayage passait de 1 à 3°C/min. Comme dans le cas de l'effet de la vitesse de balayage sur la position des pics, où nous avons observé des grandes ressemblances entre les deux feuillus, il a également été remarqué que les variations des surfaces des pics qui avaient été observées entre les 3 espèces, étaient moins importantes entre les deux feuillus (érable à sucre et bouleau jaune) tandis que pour le résineux (épinette noire) celles-ci étaient un peu plus élevées comparativement aux résultats obtenus pour chacun des feuillus.

Une explication de la variation de la surface des pics en fonction de la vitesse de balayage, pourrait être liée tout comme mentionné dans le cas du déplacement des pics, au gradient de température à l'intérieur des capsules DSC utilisées lors des mesures du point de fusion dans l'échantillon de bois.



**Figure 3.5.** Effet de la vitesse de balayage sur la *surface des pics* I, II et III; (A) : cas du bouleau jaune; (B) : cas de l'érable à sucre et (C) : cas de l'épinette noire.

## Pores dans les parois cellulaires du bois

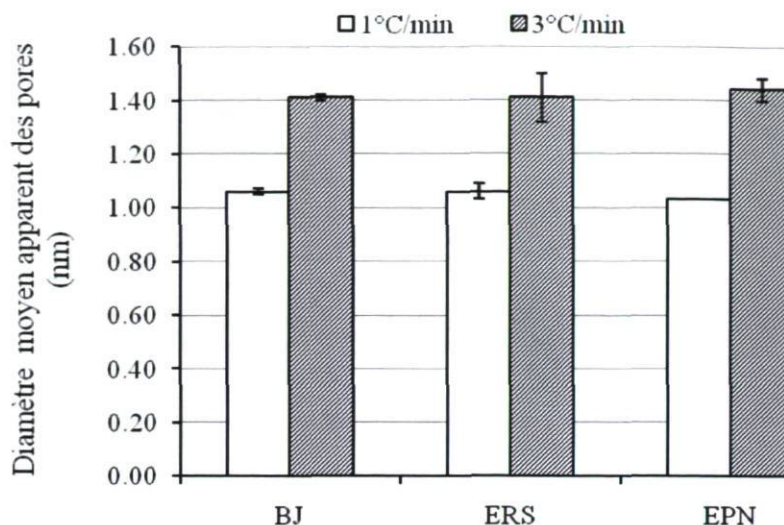
### *Diamètre moyen des pores apparents*

La taille des pores à l'intérieur des parois cellulaires a été calculée à partir des valeurs du point de fusion de l'eau liée congelable (EC) tout en considérant négligeable, la valeur de l'épaisseur de la couche de l'eau liée non congelable (ENC). Ainsi, la taille des pores calculée dans cette étude représente juste le diamètre moyen des pores apparents.

La figure 3.6 montre le diamètre moyen des pores apparents se trouvant à l'intérieur des parois cellulaires du bouleau jaune (BJ), de l'érable à sucre (ERS) et de l'épinette noire (EPN) calculés à deux différents niveaux de vitesse de balayage. Ce diamètre correspond à une moyenne de 5 répétitions pour chacune des vitesses de balayage. Les barres d'erreurs sur chaque histogramme, représentent les écarts-types. L'écart-type montre la variation des valeurs individuelles autour de la moyenne et permet entre autres d'estimer la reproductibilité des résultats. Notons que le diamètre moyen des pores apparents était calculé selon l'équation de Gibbs-Thomson (équation 2.2) tout en considérant dans cette dernière, que la forme des pores est parfaitement cylindrique et que la valeur d'enthalpie de fusion de l'eau pure est indépendante de la température et de la taille des pores et correspond à celle rapportée dans la littérature c'est-à-dire 333,6 J/g (Simpson et Barton 1991; Repellin et Guyonnet 2005 et Park et al. 2006).

D'après la figure 3.6, nous pouvons sans doute constater que dépendamment du facteur *vitesse de balayage*, la taille des pores à l'intérieur des parois cellulaires du bois est presque la même pour les 3 espèces ici utilisées. Cependant, lorsque l'on détermine cette même variable en se servant de la valeur du pic I observé sur un courbe DSC obtenue à une vitesse de balayage de 3°C/min, l'on s'aperçoit que le diamètre moyen apparent des pores en résulte plus élevé mais, ne dépasse pas l'ordre de 1 nanomètre (nm).



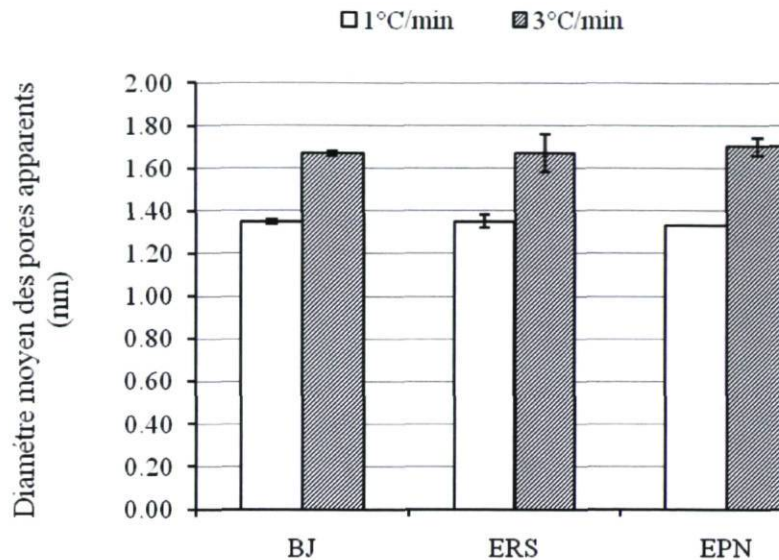


**Figure 3.6.** Diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire chez le bouleau jaune (BJ); l'érable à sucre (ERS) et l'épinette noire (EPN) en fonction de la vitesse de balayage. Cas où  $\Delta H = 333,6 \text{ J/g}$ .

Hansen et al. (1997) mentionnent que les variables *chaleur de fusion* ( $\Delta H$ ) et *tension de surface* ( $\sigma_{sl}$ ) des liquides confinés à l'intérieur des plus petits pores présents dans les matériaux poreux et servant au calcul de la taille des pores à l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson (équation 2.2), sont toutes deux fonction des valeurs de température de fusion mesurées à l'aide du DSC. Cette hypothèse avait également, été mentionnée par Rault et al. (2003) qui, affirmaient que le fait de considérer la non-dépendance de la température sur les valeurs d'enthalpie de fusion de l'eau pure lorsqu'on utilise l'équation de Gibbs-Thomson ne serait pas correct.

Dans ce premier volet, nous avons également déterminé le diamètre moyen des pores apparents en considérant dans l'équation de Gibbs-Thomson non seulement que les pores ont tous une forme cylindrique mais, aussi que les valeurs de *chaleur de fusion* ( $\Delta H$ ) de l'eau pure, était fonction de la température. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.7.

Dans ce cas, les valeurs du diamètre moyen des pores apparents sont relativement supérieures à celles obtenues dans le cas où, la chaleur de fusion était maintenue fixe. Les résultats concernant le diamètre moyen des pores apparents du bois, sont discutés un peu plus loin au volet # 2.



**Figure 3.7.** Diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire chez le bouleau jaune (BJ); l'érable à sucre (ERS) et l'épinette noire (EPN) en fonction de la vitesse de balayage. Cas où  $\Delta H = f(T)$ .

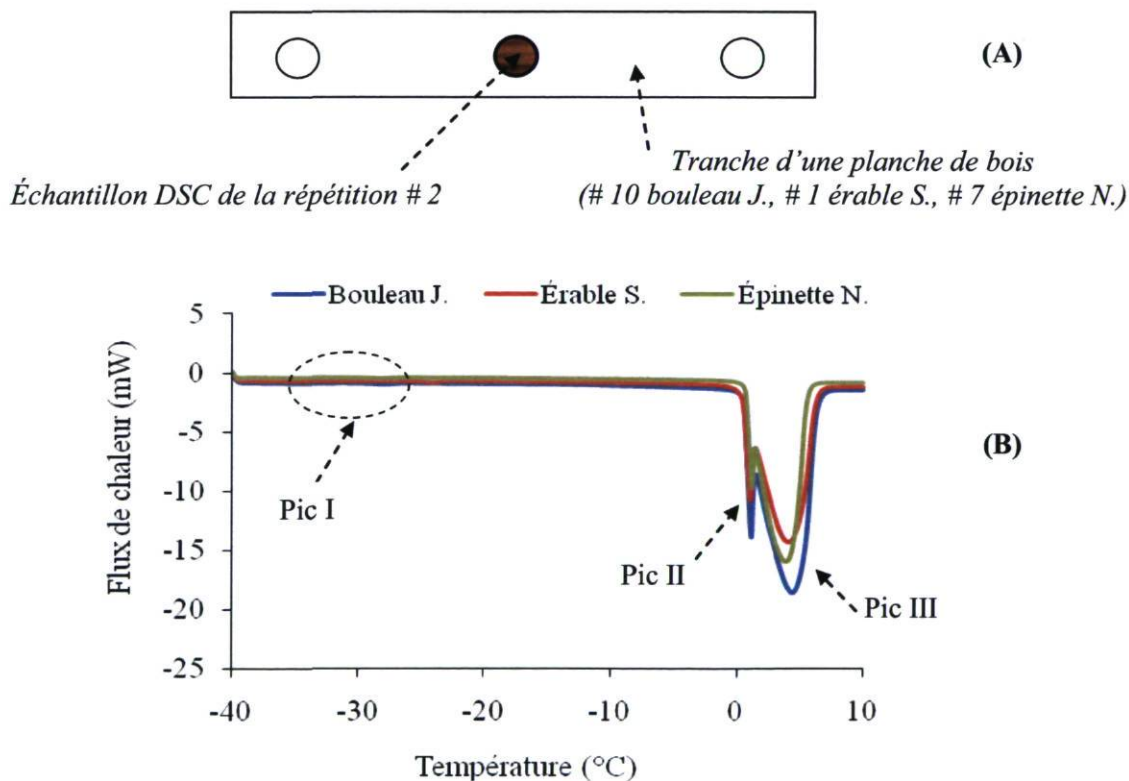
### 3.2.1.2 Volet # 2

Les échantillons de DSC utilisés dans le présent volet et dont les valeurs de teneur en humidité (H; %) furent obtenues suivant la méthodologie mentionnée au paragraphe 2.2.3.1, étaient de 176,67; 133,75 et 104,38 respectivement pour l'épinette noire, l'érable à sucre et le bouleau jaune.

#### Courbes DSC

La figure 3.8 B montre les courbes DSC obtenues pour 3 échantillons de bois appartenant à la deuxième répétition effectuée sur la planche # 10 du bouleau jaune; # 1

de l'érable à sucre et # 7 de l'épinette noire. Comme dans le cas du premier volet, l'intervalle de température auquel était effectué le balayage allait de: -40 et 10 °C à la seule différence que dans le présent volet, une seule vitesse de balayage était utilisée (3°C/min). Indépendamment des espèces, nous avons comme dans le cas du volet # 1, remarqué sur chacune des courbes DSC, la présence d'un pic à des très basses températures (pic I) et celle de deux autres pics à savoir le pic II et le pic III (figure 3.8). Pour ce qui est des valeurs de flux de chaleur (variable rapportée sur l'axe des Y de chaque courbe DSC), nous avons remarqué que cette dernière variait non seulement en fonction de la position de prélèvement de l'échantillon (répétition # 1; 2 et 3) dans une planche de bois, mais aussi dépendamment de la planche et de l'espèce. Cette variation aléatoire du flux de chaleur serait difficile à expliquer car elle pourrait tout simplement être reliée à une question de chaleur spécifique. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur les principales caractéristiques (point de fusion et surface) des pics I, II et III afin de mieux pouvoir expliquer les différences observées entre les courbes DSC.



**Figure 3.8.** (A) : Représentation schématique de l'échantillon # 2 prélevé à partir de la tranche d'une planche; (B) : Courbes DSC pour les 3 espèces; vitesse de balayage: 3°C/min.

## Point de fusion et surface des pics

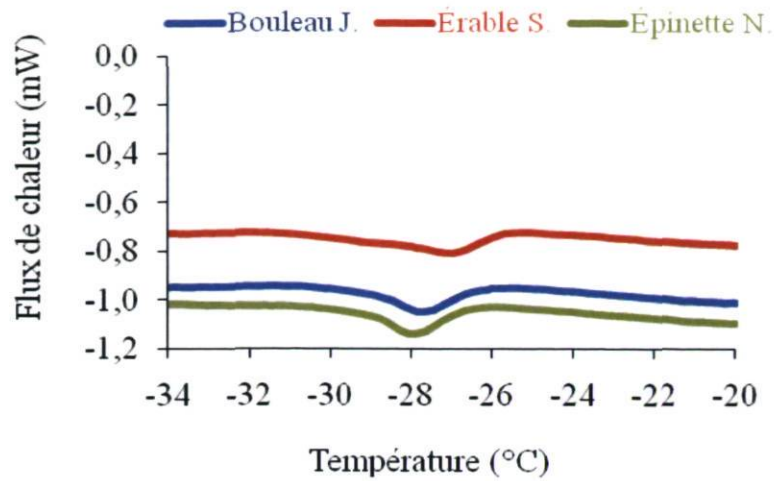
### *Cas du pic I*

Les figures 3.9 A; 3.9 B et 3.9 C, montrent l'agrandissement de chaque pic I observé sur chacune des courbes DSC respectivement obtenues à la première, deuxième et troisième répétition de la planche # 10 du bouleau jaune, # 1 de l'érable à sucre et # 7 de l'épinette noire ceci, à une vitesse de balayage de 3°C/min. Nous pouvons remarquer qu'indépendamment des 3 répétitions effectuées (A, B et C) sur une même planche de bois, le point de fusion de l'eau dans les parois cellulaires de l'échantillon de bois (pic I) varie entre les 3 espèces. La surface du pic I bien qu'étant presque la même pour le bouleau jaune et l'érable à sucre, a été supérieure à celle obtenue pour l'épinette noire. Rappelons que les valeurs du pic I sont celles utilisées afin de calculer et ce, à l'aide de l'équation de Gibbs- Thomson, le diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire. Pour ce qui est des valeurs de la surface du pic I, celles-ci représentent d'une manière générale, la quantité totale d'eau capable de congeler se trouvant dans les parois cellulaires. Les résultats (moyenne et coefficient de variation) du pic I (point de fusion et surface) obtenus pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces sont présentés au tableau 3.3.

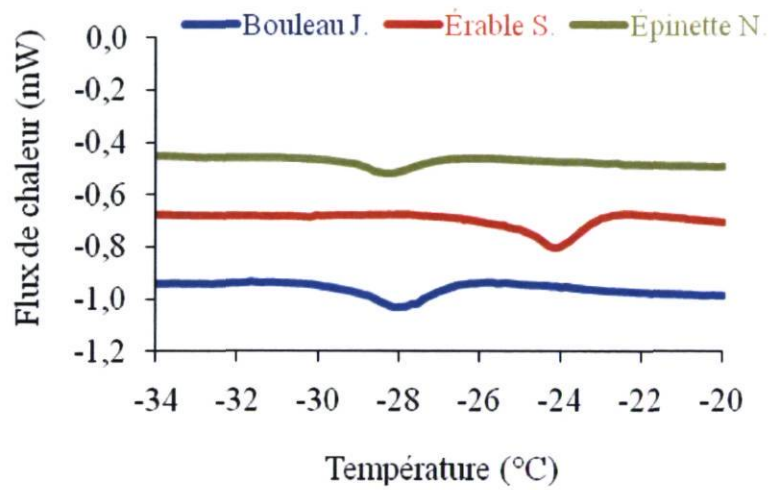
**Tableau 3.3.** Point de fusion et surface du pic I pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; Moyenne et coefficient de variation (C.V.).

Espèce	Pic I			
	Point de fusion (°C)		Surface (%)	
	Moyenne.	C.V. (%)	Moyenne.	C.V. (%)
Bouleau jaune	-27,8 <b>B*</b>	1,6	0,28 <b>A</b>	24,9
Érable à sucre	-26,6 <b>A</b>	2,9	0,28 <b>A</b>	18,4
Épinette noire	-27,1 <b>A</b>	3,3	0,17 <b>B</b>	28,7

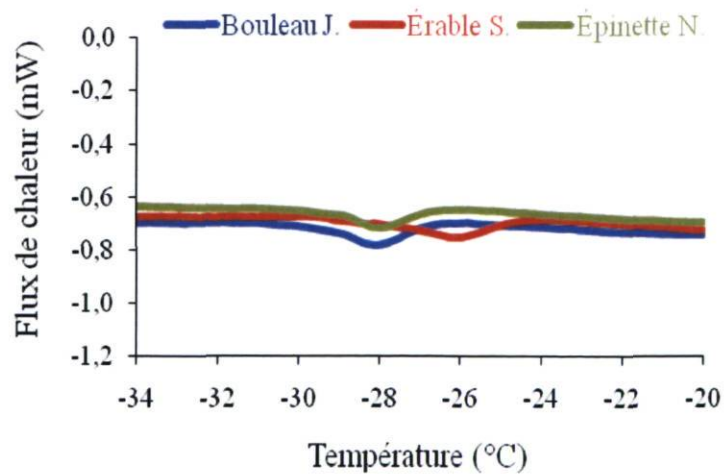
\*Les moyennes à l'intérieur des colonnes portant des lettres différentes sont statistiquement différentes au seuil d'au moins 5 % de probabilités.



(A)



(B)



(C)

**Figure 3.9.** Agrandissement du pic I; (A): répétition # 1; (B): répétition # 2 et (C): répétition # 3.

Les résultats d'analyse de la variance « ANOVA » (tableau 3.4) des deux variables (point de fusion et surface du pic I) présentées au tableau 3.3, ont montré qu'il existait au moins une différence significative au seuil de 1 % de probabilités entre les 3 espèces. Ainsi, à partir des résultats des tests de comparaisons multiples, nous avons remarqué pour le **point de fusion du pic I**, qu'ils existaient des différences très significatives (probabilité < 0,0001) juste entre le bouleau jaune versus l'érable à sucre et entre le bouleau jaune versus l'épinette noire. Pour ce qui est de la **surface du pic I**, aucune différence significative n'a été remarquée entre le bouleau jaune versus l'érable à sucre par contre, des différences très significatives (probabilité < 0,0001) furent observées entre chaque feuillu versus l'épinette noire.

**Tableau 3.4.** ANOVA du point de fusion et de la surface du pic I pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; *F* : Fisher.

Source de variation	Valeur de <i>F</i>	
	Point de fusion du pic I	Surface du pic I
Espèce	5,55**	6,11**

\*\* Très significatif au seuil d'au moins 1 % de niveau de probabilités.

En ce qui concerne les différences significatives remarquées au niveau du *point de fusion du pic I*, nous avons supposé que celles-ci montreraient le comportement différent (propriétés thermiques par exemple) de l'eau retenue dans les pores des parois cellulaires et pourraient probablement être expliquées non seulement par le facteur *ultrastructure des parois cellulaires* mais, également par la *composition anatomique et chimique* qui d'après les résultats rapportés dans la littérature, varie entre les espèces utilisées dans cette étude. Les différences significatives qui ont été observées au niveau de la surface du *pic I*, montreraient que la quantité de chaleur nécessaire afin de faire fondre toute l'eau contenue dans les pores des parois cellulaires, serait supérieure dans le cas des feuillus et moins pour l'épinette noire. Ces différences seraient expliquées par une variation du volume vide entre les microfibrilles.

### *Cas des pics II et III*

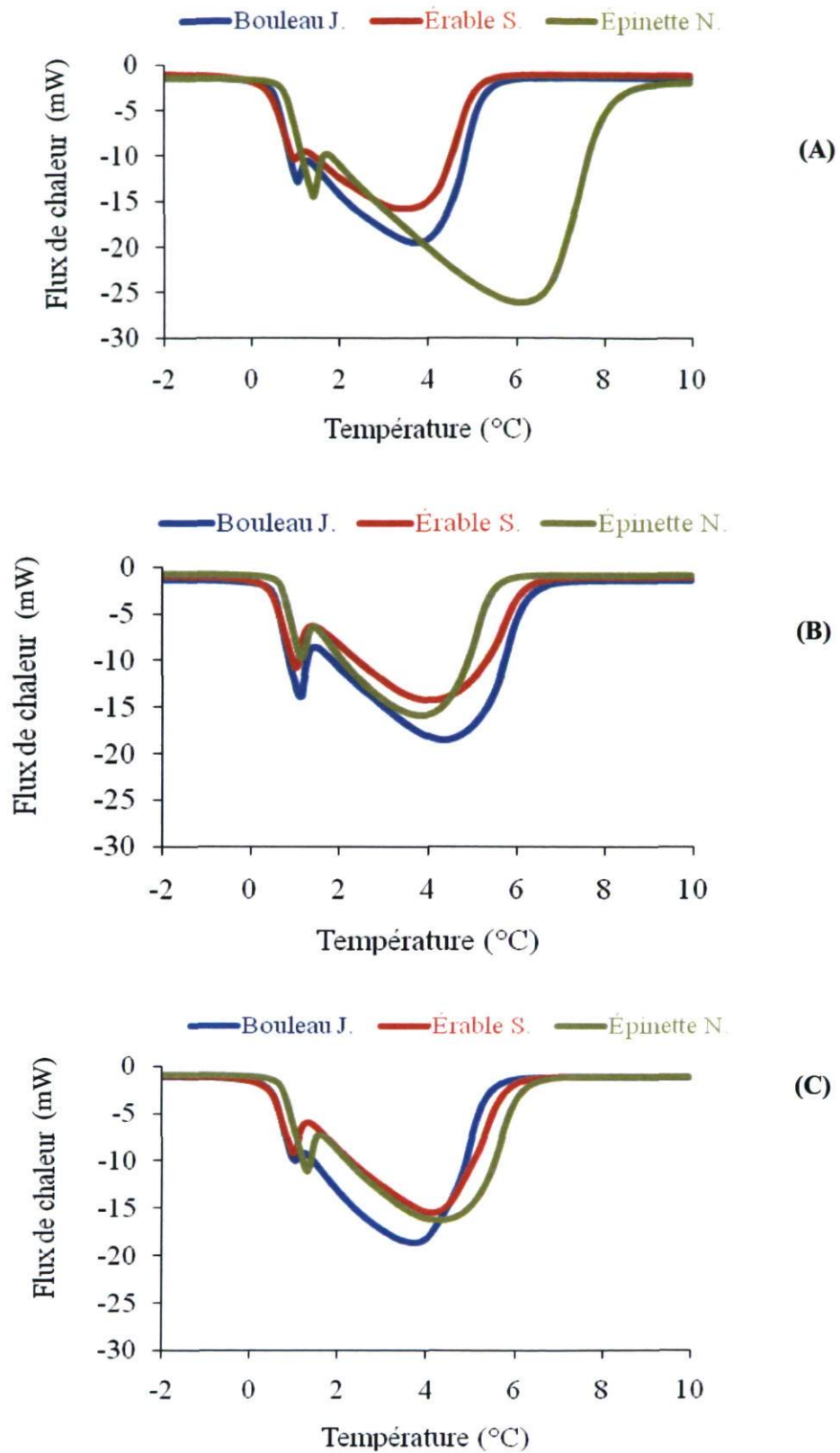
Les figures 3.10 A, 3.10 B et 3.10 C montrent l'agrandissement des pics II et III observés sur chacune des courbes DSC respectivement obtenues à la première, deuxième et troisième répétition de la planche # 10 du bouleau jaune, # 1 de l'érable à sucre et # 7 de l'épinette noire ceci, à une vitesse de balayage de 3°C/min. Sur l'ensemble de ces figures, les pics II et III représentent respectivement comme mentionné au premier volet, le point de fusion de la fine couche d'eau qui se trouverait à la surface interne des lumens et celui de l'eau liquide contenue à l'intérieur de ceux-ci. Pour ce qui est de la surface des pics II et III, sachant que chaque pic observé sur une courbe DSC représente la fusion d'un type d'eau, nous avons supposé que la surface de chaque pic représenterait la quantité d'eau préalablement congelée et ayant fondue suite à une fusion. Dans cette étude, cette surface des pics a été exprimée en termes de pourcentage par rapport à la quantité totale d'eau congelable détectée par l'appareil DSC.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces sont présentés au tableau 3.5. À partir des résultats d'ANOVA (tableau 3.6), il a été observé qu'il existerait, pour chacune des variables (point de fusion et de la surface des pics II et III) mesurée, au moins une différence significative au seuil de 1 et 5 % entre les 3 espèces.

**Tableau 3.5.** Point de fusion et surface des pics II et III pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; Moyenne et coefficient de variation (C.V.).

Espèce	Pic II				Pic III			
	Point de fusion (°C)		Surface (%)		Point de fusion (°C)		Surface (%)	
	Moyenne	C.V. (%)	Moyenne	C.V. (%)	Moyenne	C.V. (%)	Moyenne	C.V. (%)
Bouleau jaune	0,8 <b>B*</b>	8,8	4,3 <b>A</b>	41,8	3,5 <b>B</b>	14,8	95,3 <b>B</b>	1,9
Érable à sucre	0,6 <b>C</b>	18,3	3,0 <b>B</b>	44,2	3,6 <b>B</b>	11,4	96,7 <b>A</b>	1,3
Épinette noire	1,0 <b>A</b>	8,1	2,8 <b>B</b>	51,8	4,7 <b>A</b>	14,2	97,0 <b>A</b>	1,5

\*Les moyennes à l'intérieur des colonnes portant des lettres différentes sont statistiquement différentes au seuil d'au moins 5 % de probabilités.



**Figure 3.10.** Agrandissement des pics II et III; **(A)** : répétition # 1, **(B)** : répétition # 2 et **(C)** : répétition # 3.



**Tableau 3.6.** ANOVA du point de fusion et de la surface du pic II et pic III pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; *F* : Fisher.

Source de variation	Valeur de « <i>F</i> »			
	Pic II		Pic III	
	Point de fusion	surface	Point de fusion	surface
Espèce	32,07**	2,12*	4,38**	2,20*

\* Significatif au seuil d'au moins 5 % de niveau de probabilités.

\*\* Très significatifs au seuil d'au moins 1 % de niveau de probabilités.

Nous avons remarqué pour la variable **pic II** et ce, au niveau du *point de fusion*, des différences très significatives (probabilité < 0,0001) au seuil de 1 % de probabilités entre les trois espèces ligneuses tandis qu'au niveau de la *surface de ce pic*, des différences significatives (probabilité = 0,0072) au seuil de 5 % de probabilités ont été observées d'une part entre le bouleau jaune versus l'érable à sucre et d'autre part entre le bouleau jaune versus l'épinette noire. Les différences statistiques significatives pour le point de fusion du pic II indiquent que la fine couche d'eau présente à la surface interne des lumens aurait un comportement thermodynamique très différent pour les trois espèces. Les différences significatives au niveau de la surface du pic II indiquent par contre que l'épaisseur de la fine couche d'eau à la surface du lumen des cellules varierait juste entre l'érable à sucre versus le bouleau jaune et entre cette dernière versus l'épinette noire (tableau 3.5). Une explication à propos des différences significatives observées pour la variable pic II est détaillée un peu plus loin dans cette partie car celle-ci, pourrait être en lien avec les différences remarquées au niveau du pic III.

En ce qui concerne la variable **pic III**, des différences significatives (probabilité = 0,0050) au seuil de 5 % de probabilités et très significatives (probabilité < 0,0001) au seuil de 1 % de probabilités ont été observées respectivement pour la *surface du pic III* et le *point de fusion de ce pic*. Dans le premier cas, il s'agit des différences significatives qui furent observées entre l'érable à sucre versus le bouleau jaune et entre l'épinette noire versus le bouleau jaune. Dans le second cas par contre, les différences très significatives furent observées entre chaque feuillu versus l'épinette noire. Les

différences significatives observées au niveau du *point de fusion du pic III* pourraient être liées à une question de présence du type des *composés extractibles* se trouvant associés à l'eau liquide à l'intérieur des lumens. Au fait, il est bien connu d'après la littérature que le taux d'extractibles pour un feuillu de zone tempérée, est relativement inférieur à celui d'un résineux. Ceci pourrait probablement expliquer pourquoi les valeurs du point de fusion du pic III étaient plus élevées pour l'épinette noire (4,72 °C) et moins pour les deux feuillus (3,67 °C et 3,59 °C et respectivement pour l'érable à sucre et le bouleau jaune). Un autre facteur pouvant expliquer les différences significatives reliées au pic III, serait probablement la différente composition anatomique et chimique entre les espèces qui furent utilisées dans cette étude.

En considérant dans cette étude que la surface du *pic III* (tableau 3.5) représenterait la quantité d'eau congelable à l'intérieur du lumen des cellules et ce, exprimée en termes de pourcentage de la quantité totale d'eau congelable contenue dans un échantillon de bois saturé en eau, nous avons supposé que les différences significatives observées au niveau de la surface de ce pic, seraient probablement dues à une question de différence au niveau de la nano porosité entre ces espèces ligneuses.

## **Pores des parois cellulaires du bois**

### ***Diamètre moyen des pores apparents***

Les résultats du diamètre moyen des pores apparents à l'intérieur des parois cellulaires des échantillons des deux feuillus (bouleau jaune et érable à sucre) et du résineux (épinette noire) sont présentés au tableau 3.7. Rappelons que les résultats rapportés au tableau 3.7 étaient calculés à l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson tout en considérant négligeable, l'épaisseur de la fine couche d'eau non congelable (ENC). Ces résultats ont été obtenus sur un ensemble de 30 mesures à raison de 3 mesures pour chacune des 10 planches de chaque espèce.

Il a été observé à partir des résultats d'ANOVA présentés au tableau 3.8, qu'il existerait au moins une différence très significative au seuil de 1 % de probabilités entre le *diamètre moyen des pores apparents* des parois cellulaires des 3 espèces. Ainsi, en se

servant des résultats des tests de comparaisons multiples (comparaisons entre les espèces), nous avons observé des différences très significatives (probabilité < 0,0001) d'une part entre le bouleau jaune versus l'érable à sucre et d'autre part entre ce dernier versus l'épinette noire.

**Tableau 3.7.** Diamètre moyen des pores apparents de la paroi cellulaire des 3 espèces; Moyenne et coefficient de variation (C.V.). *Cas du volet # 2.*

<b>Diamètre moyen apparent des pores (nm)</b>		
<b>Espèce</b>	<b>Moyenne</b>	<b>C.V. (%)</b>
Bouleau jaune	1,42 <b>B*</b>	1,7
Érable à sucre	1,49 <b>A</b>	3,1
Épinette noire	1,42 <b>B</b>	1,7

\*Les moyennes à l'intérieur des colonnes portant des lettres différentes sont statistiquement différentes au seuil d'au moins 5 % de probabilités.

**Tableau 3.8.** ANOVA de la variable *diamètre moyen apparent des pores* pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; *F* : Fisher.

<b>Source de variation</b>	<b>Valeur de « F »</b>
<b>Espèce</b>	4,85**

\*\* Très significatifs au seuil d'au moins 1 % de niveau de probabilités.

Les différences significatives montrent que le diamètre moyen apparent des pores à l'intérieur des parois cellulaires de l'érable à sucre serait plus grand que celui des pores présents dans les parois cellulaires du bouleau jaune et de l'épinette noire. Ces différences significatives pourraient être expliquées par une variation de l'ultrastructure des parois cellulaires. Car, comme nous le savons d'après la littérature, le bois est un matériau biologique et compte tenu du fait que la porosité de ses parois cellulaires est due à une variation du paramètre *pourcentage total de la matrice* (hémicelluloses, lignine et extractibles) entre les microfibrilles, un tel paramètre pourraient être utilisé

afin d'expliquer de manière plus plausible, les différences de porosité observées entre les espèces utilisées dans cette étude.

Malheureusement, les résultats concernant la taille des pores à l'intérieur des parois cellulaires du bois sont très peu rapportés dans la littérature courante et varient beaucoup dépendamment de la méthode utilisée. En effet, Hill et Papadopoulos (2001), mentionnent que les résultats obtenus varient non seulement en fonction de l'espèce ligneuse mais, également de la méthode utilisée. Par exemple, le résultat du plus petit diamètre des pores dans les parois cellulaires du bois d'hêtre (*Fagus sylvatica* L.) obtenu par Dieste et al. (2009) à l'aide de la méthode de DSC, était de 9,1 nm. Cependant, ces auteurs mentionnèrent qu'une telle valeur ne correspondrait pas exactement à la taille des plus petits pores, mais représenterait plutôt, le diamètre moyen des pores les plus fréquents à l'intérieur des parois cellulaires de l'espèce utilisée dans leur étude. En outre, ces mêmes auteurs affirmèrent également que la valeur de 9,1 nm était semblable à celle qu'avaient trouvée d'autres auteurs (Maloney et Paulapuro 1999, Laine et al. 2004, Park et al. 2006) pour les fibres de cellulose.

Les diamètres moyens des pores obtenus dans cette étude (tableau 3.7) sont inférieurs à ceux trouvés par Sugimoto et al. (2007) sur du Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) tandis que ceux-ci étaient supérieurs à ceux obtenus par Papadopoulos (2003) sur dix espèces (6 feuillus et 4 résineux) grecs en se servant de la méthode par modification chimique.

Le tableau 3.9 résume de manière générale, les différentes valeurs du diamètre des pores des parois cellulaires rapportés dans la littérature. Nous pouvons ainsi à partir des résultats obtenus dans cette étude et de ceux rapportés au tableau 3.9, constater que les valeurs de la taille des pores se trouvant dans les parois cellulaires du bois varient non seulement entre les espèces mais, également en fonction de la méthode utilisée.

**Tableau 3.9.** Valeurs moyennes du diamètre des pores à l'intérieur des parois cellulaires de différents matériaux.

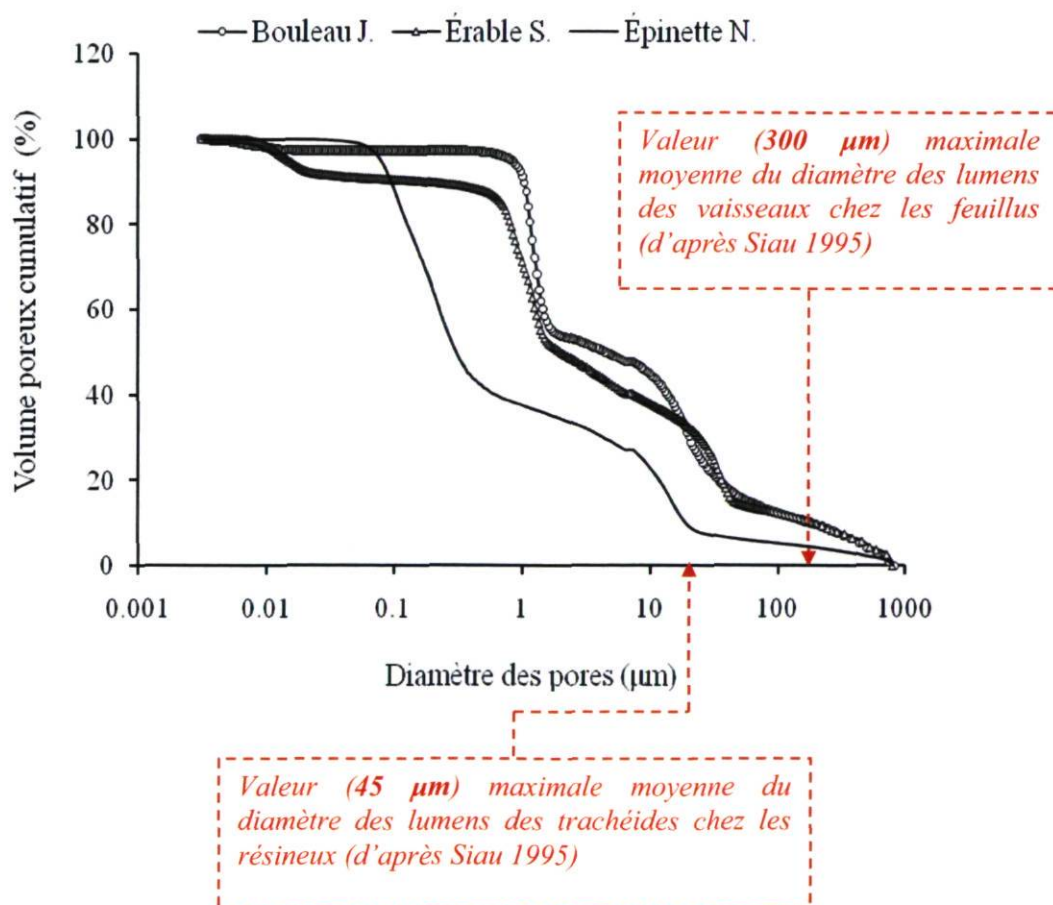
<b>Matériel</b>	<b>Méthode</b>	<b>D<sup>2</sup> (nm)</b>	<b>Référence</b>
Bois et fibres de pâte mécanique	Thermoporosimétrie	1,4-433	Maloney et Paulapuro (1999)
Fibres de cellulose	Thermoporosimétrie	2,6-396	Park et al. (2006)
Hinoki ( <i>Chamaecyparis obtusa</i> )	Thermoporosimétrie	2-4	Sugimoto et al. (2007)
Hêtre ( <i>Fagus sylvatica</i> L.)	Thermoporosimétrie	9,1	Dieste et al. (2009)
Érable sycomore ( <i>Acer pseudoplatanus</i> )		<0,66	
Hêtre ( <i>Fagus sylvatica</i> L.)		>0,66 <0,77	
Pin d'Écosse ( <i>Pinus sylvestris</i> )	Modification chimique	<0,66	Papadopoulos (2003)
Épinette de Norvège ( <i>Picea abies</i> )		>0,66 <0,77	

<sup>2</sup>: Diamètre moyen des pores exprimé en nanomètre (nm); 1nm = 10<sup>-3</sup> µm = 10<sup>-6</sup> mm.

## 3.2.2 Porosimétrie au mercure

### 3.2.2.1 Intrusion du mercure dans le bois

Les résultats d'intrusion du mercure à l'intérieur de la structure poreuse des 3 espèces sont présentés à la figure 3.11. Chacune de ces courbes représente les résultats d'une répétition et les valeurs rapportées sur l'axe des Y indiquent, en termes de pourcentage, la variation du volume poreux du bois en fonction de la taille des pores remplis par le mercure.

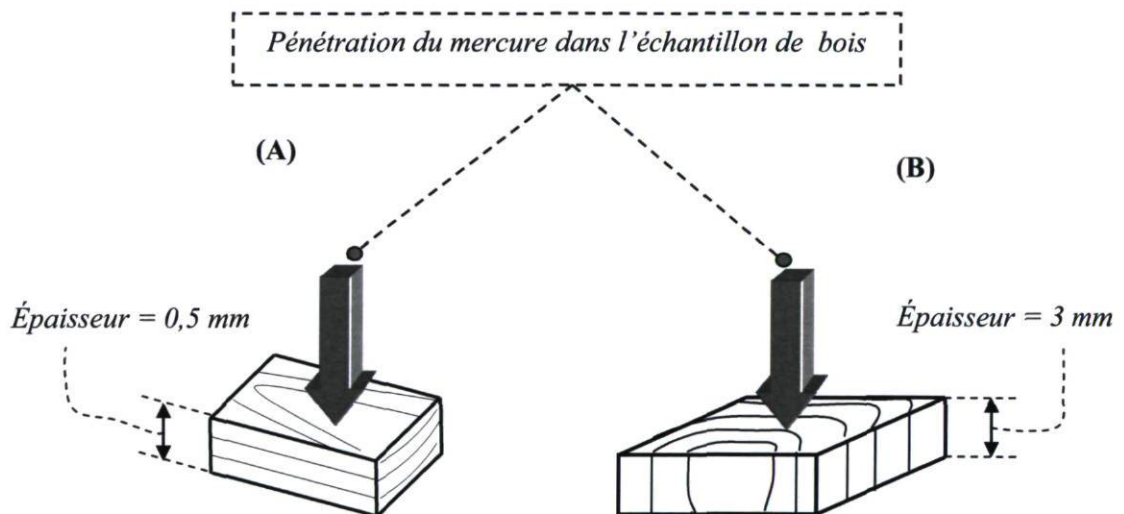


**Figure 3.11.** Courbes d'intrusion du mercure dans la structure poreuse des 3 espèces (Cas d'une seule répétition).

Nous pouvons à partir des courbes présentées à la figure 3.11, remarquer que lors des phases d'intrusion du mercure dans la structure poreuse des 3 espèces, le mercure commence par remplir les plus larges pores c'est-à-dire le lumen des vaisseaux; fibres; trachéides et du parenchyme longitudinal ce, dans le cas des deux feuillus et celui des trachéides dans le cas du résineux (épinette noire). Ensuite, à l'aide des hautes pressions allant jusqu'à 400 MPa, le mercure est forcé à pénétrer dans les plus petits pores qui probablement, se trouveraient à l'intérieur des parois cellulaires.

Les valeurs de diamètre des pores très élevées ( $> 45$  et  $300 \mu\text{m}$  respectivement dans le cas du résineux et de celui des deux feuillus) remarquées du côté droit de l'axe horizontal (diamètre des pores ;  $\mu\text{m}$ ) de la figure 3.11 ne seraient pas attribuées au diamètre du lumen des vaisseaux ni encore à celui des trachéides. Au fait, comme mentionné par Siau (1995), la taille des plus larges pores correspondant au diamètre du lumen des vaisseaux varie entre  $20$  à  $300 \mu\text{m}$  dans le cas des feuillus et entre  $30$  et  $45 \mu\text{m}$  pour ce qui est de celui des trachéides dans le cas des résineux. Ainsi, les valeurs de diamètre des pores très élevées observées soit dans le cas des résineux, soit dans celui des feuillus, représenteraient probablement un artéfact n'ayant aucun rapport avec la structure poreuse réelle du bois. Compte tenu du fait que les faces transversales des échantillons ont été coupées à l'aide du laser, nous avons pour cette raison supposé que ce dernier, étant une source d'énergie très forte et assez chauffante, aurait probablement augmenté suite à une dilatation thermique, la taille des larges pores en surface. Cela aurait par conséquent, créé des pores ayant un diamètre plus large que celui attribué aux pores réels. Afin de démontrer l'hypothèse ici mentionnée, nous avons répété trois essais d'intrusion du mercure sur des échantillons de bouleau jaune qui, au préalable, à différence de ceux qui furent utilisés lors des mesures de porosimétrie au mercure, avaient été coupés dans le sens transversal des fibres à l'aide d'un couteau neuf bien affûté. Les résultats obtenus à partir de ces échantillons montraient toujours la présence de l'artéfact. Vu l'impossibilité que l'artéfact observé dans la présente méthodologie ne soit relié à un défaut survenu au niveau de la structure anatomique des échantillons de bois lors de leur préparation car, notre hypothèse n'a pas été justifiée, l'unique hypothèse à laquelle nous avons pensé était que l'appareil (porosimètre au mercure) utilisé pour les fins de mesures de porosimétrie, serait probablement responsable de l'artéfact.

Les différences observées au niveau du profil des courbes d'intrusion du mercure montrent bien la variation de porosité entre les 3 espèces ce qui s'expliquerait, par une différence de structure anatomique entre celles-ci. Rappelons que la pénétration du mercure à l'intérieur de la structure poreuse des 3 espèces a été probablement favorisée suivant la direction radiale et ce, à partir des faces tangentielles (figure 3.12 A) des échantillons de bois. Ainsi, la principale direction de pénétration du mercure à l'intérieur du bois dans notre cas était contraire à celle du type longitudinal (figure 3.12 B) qui fut utilisée par Almeida et Hernández (2007). La pénétration du mercure dans le cas de ces auteurs était faite à partir des faces transversales des échantillons de bouleau jaune ayant une épaisseur de 3 mm (*épaisseur supérieure à la longueur moyenne des fibres dans le cas du bouleau jaune*) suivant la direction longitudinale. Mentionnons que les flèches à la figure 3.12 (A et B), indiquent uniquement les principales directions de pénétration du mercure dans les pores du bois et que le mercure, pénètre également par les autres faces de l'échantillon, car celles-ci ne furent pas scellées.

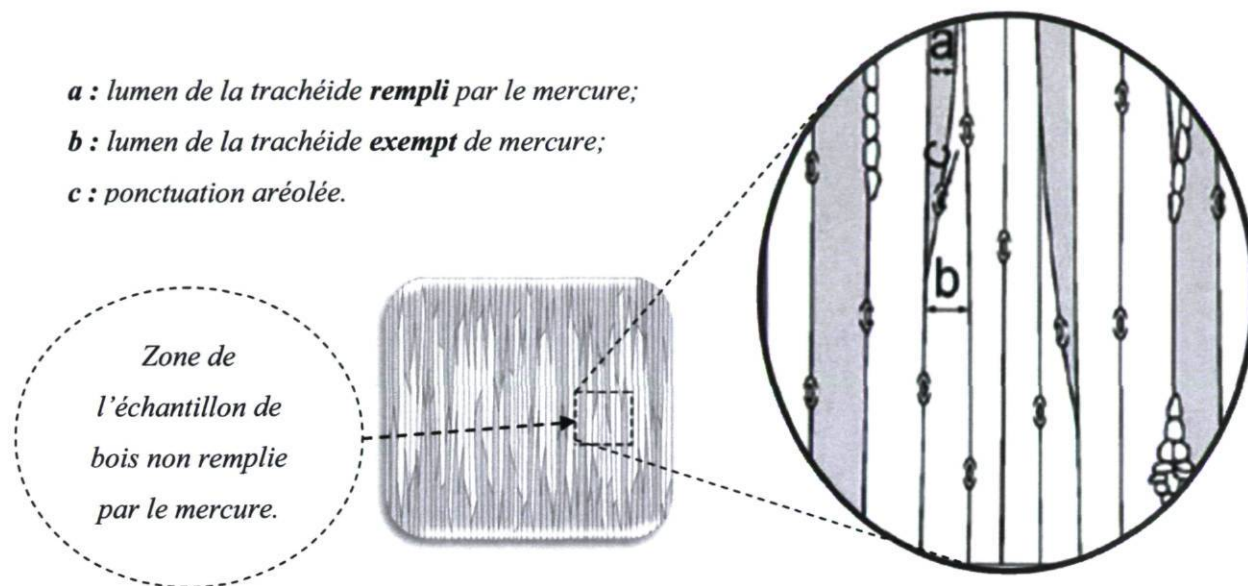


**Figure 3.12.** Principales directions de pénétration du mercure dans un échantillon de bois, (A) : pénétration radiale (*cas dans cette étude*), (B) : pénétration longitudinale (*cas dans l'étude réalisée par Almeida et Hernández 2007*).

À cause du phénomène de *l'effet de la bouteille d'encre* (figure 3.13), la pénétration du mercure dans la structure poreuse des 3 espèces utilisées dans cette étude a été



incomplète. Notons que la pénétration incomplète du mercure dans le bois avait également été observée par Almeida et Hernández (2007) bien que dans leur cas, le mercure pénétrait principalement suivant la direction longitudinale des fibres (figure 3.12 B).



**Figure 3.13.** Représentation schématique de l'effet de la bouteille d'encre. Cas d'un échantillon de résineux ayant une épaisseur longitudinale de 6 mm (D'après Pfriem et al. 2009).

D'après la littérature, le phénomène de l'effet de la bouteille d'encre, utilisé afin d'expliquer la pénétration incomplète du mercure dans le bois au terme des phases d'intrusion du mercure, est généralement observé lorsque l'épaisseur de l'échantillon de bois suivant la direction longitudinale de ses fibres est supérieure à la longueur moyenne de celles-ci. Trenard (1980) observa qu'en utilisant des échantillons de bois (feuillus et résineux), épais de 1 mm suivant la direction longitudinale des fibres, la pénétration du mercure dans la structure poreuse de ceux-ci n'était plus complète.

À partir de l'ensemble des théories rapportées dans la littérature afin d'apporter une meilleure explication au phénomène de *l'effet de la bouteille d'encre*, ce dernier serait dû au fait que le mercure, afin de pénétrer dans les pores des cellules voisines non coupées transversalement, est obligé d'emprunter les voies de communications telles que les ponctuations aréolées. Celles-ci, à cause de leur structure (présence du torus uniquement dans le cas des résineux) réduiraient ainsi la pénétration du mercure dans le bois et aurait par conséquent, un impact sur l'ensemble des résultats qui en découlent de cette méthode. Les basses valeurs de masse volumique anhydre de la paroi cellulaire du bois (valeurs en dessous de  $1,50 \text{ g/cm}^3$ ) indiquent que le mercure n'a pas pu occuper complètement le volume poreux présent à l'intérieur de l'échantillon de bois (tableau 3.10).

Bien que la pénétration du mercure ait été incomplète pour l'ensemble des 3 espèces, nous pouvons néanmoins constater que celle-ci a été un peu plus élevée chez le bouleau jaune, moyenne chez l'érable à sucre et moins chez l'épinette noire. Ceci signifierait que les valeurs de porosité totale du bois (tableau 3.10), ont été mieux estimées pour le bouleau jaune, de façon intermédiaire pour l'érable à sucre et moins bien estimées dans le cas de l'épinette noire. Le tableau 3.10 montre également que le bouleau jaune, étant l'espèce la moins poreuse (53,2 %), a facilité la pénétration du mercure tandis que celle-ci tendait à diminuer dans le cas des espèces plus poreuses (56,1 et 63,9 % respectivement pour l'érable à sucre et l'épinette noire).

**Tableau 3.10.** Masse volumique anhydre de la paroi cellulaire et porosité totale des 3 espèces; Moyenne et coefficient de variation (C.V.).

Espèce	Masse volumique anhydre de la paroi cellulaire ( $\text{g/cm}^3$ )		Porosité totale du bois (%)	
	Moyenne	C.V. (%)	Moyenne	C.V. (%)
Bouleau jaune	1,36 A*	6,7	53,2 A	6,2
Érable à sucre	1,32 A	1,4	56,1 A	2,2
Épinette noire	1,30 A	4,7	63,9 B	9,5

\*Les moyennes à l'intérieur des colonnes portant des lettres différentes sont statistiquement différentes au seuil d'au moins 5 % de probabilités.

Nous avons supposé dans cette étude que les résultats de porosité totale de l'ensemble des trois espèces ont été affectés par l'artéfact (figure 3.11). Les résultats obtenus montrent également que le bouleau jaune, dû à sa structure anatomique, a probablement été plus perméable que les deux autres espèces. Un autre fait qui a été remarqué à partir des résultats de MIP (tableau 3.10) est le suivant : l'épinette noire, bien qu'étant l'espèce la plus poreuse parmi les deux autres, a été celle où la pénétration du mercure (perméabilité) fut moins élevée (plus basse valeur de masse volumique anhydre de la paroi cellulaire, voir tableau 3.10). Cela s'expliquerait fort probablement par le phénomène *d'aspiration du torus*.

Les résultats d'ANOVA (tableau 3.11) ont montré des différences très significatives (probabilité  $< 0,0001$ ) au seuil d'au moins 1 % de probabilités pour la variable *porosité totale du bois* entre les trois espèces. Aucune différence significative (probabilité = 0,1665) au seuil d'au moins 5 % de probabilités n'a par contre été observée pour la variable *masse volumique anhydre de la paroi cellulaire* entre les trois espèces. En effet, d'après la littérature il n'existerait pas de différences significatives pour cette variable et ce, indépendamment des espèces ligneuses. À propos des différences très significatives observées au niveau de la porosité totale du bois, celles-ci furent remarquées d'une part entre le bouleau jaune versus l'épinette noire et d'autre part entre cette dernière versus l'érable à sucre (tableau 3.10). Ces différences très significatives, pourraient sans doute être en relation avec la structure anatomique des espèces utilisées dans cette étude. Les résultats de masse volumique basale rapportés au tableau 3.1 pourraient également expliquer les différences observées au niveau de la porosité totale entre certaines espèces.

**Tableau 3.11.** ANOVA de la masse volumique anhydre de la paroi cellulaire et de la porosité totale pour l'ensemble des 10 planches des 3 espèces ; *F* : Fisher.

Source de variation	Valeur de « <i>F</i> »	
	Masse volumique anhydre de la paroi cellulaire	Porosité totale du bois
Espèce	1,95 <sup>NS</sup>	14,71**

<sup>NS</sup> Non significatif au seuil d'au moins 5 % de niveau de probabilités.

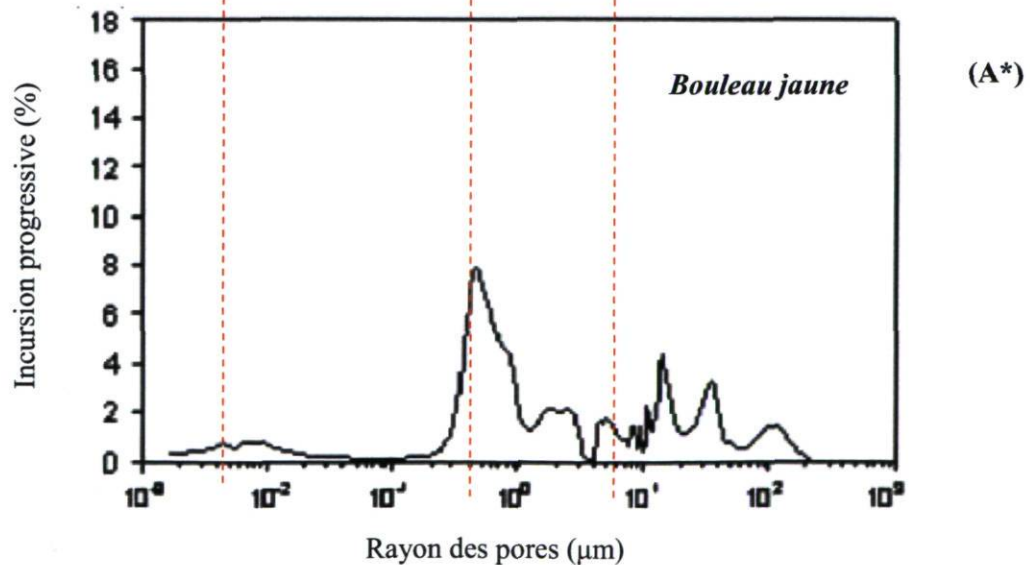
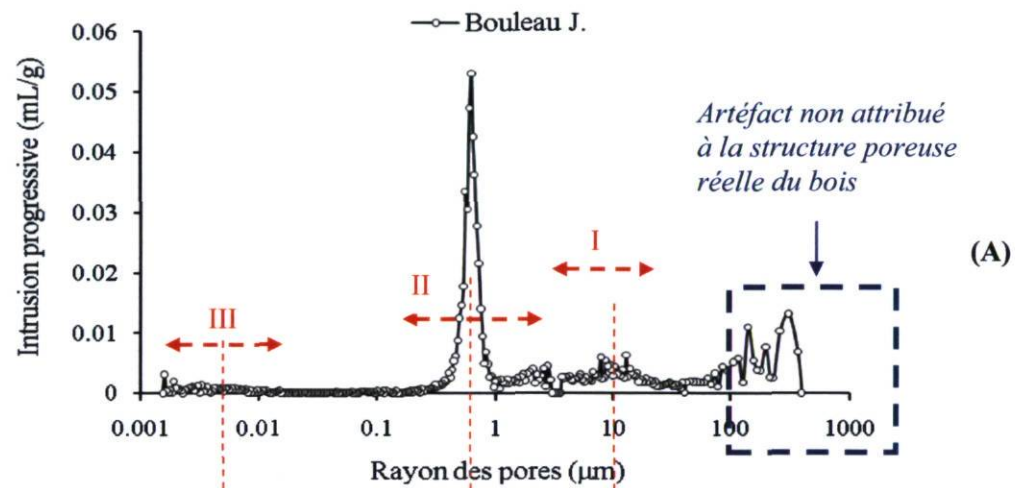
\*\* Très significatifs au seuil d'au moins 1 % de niveau de probabilités.

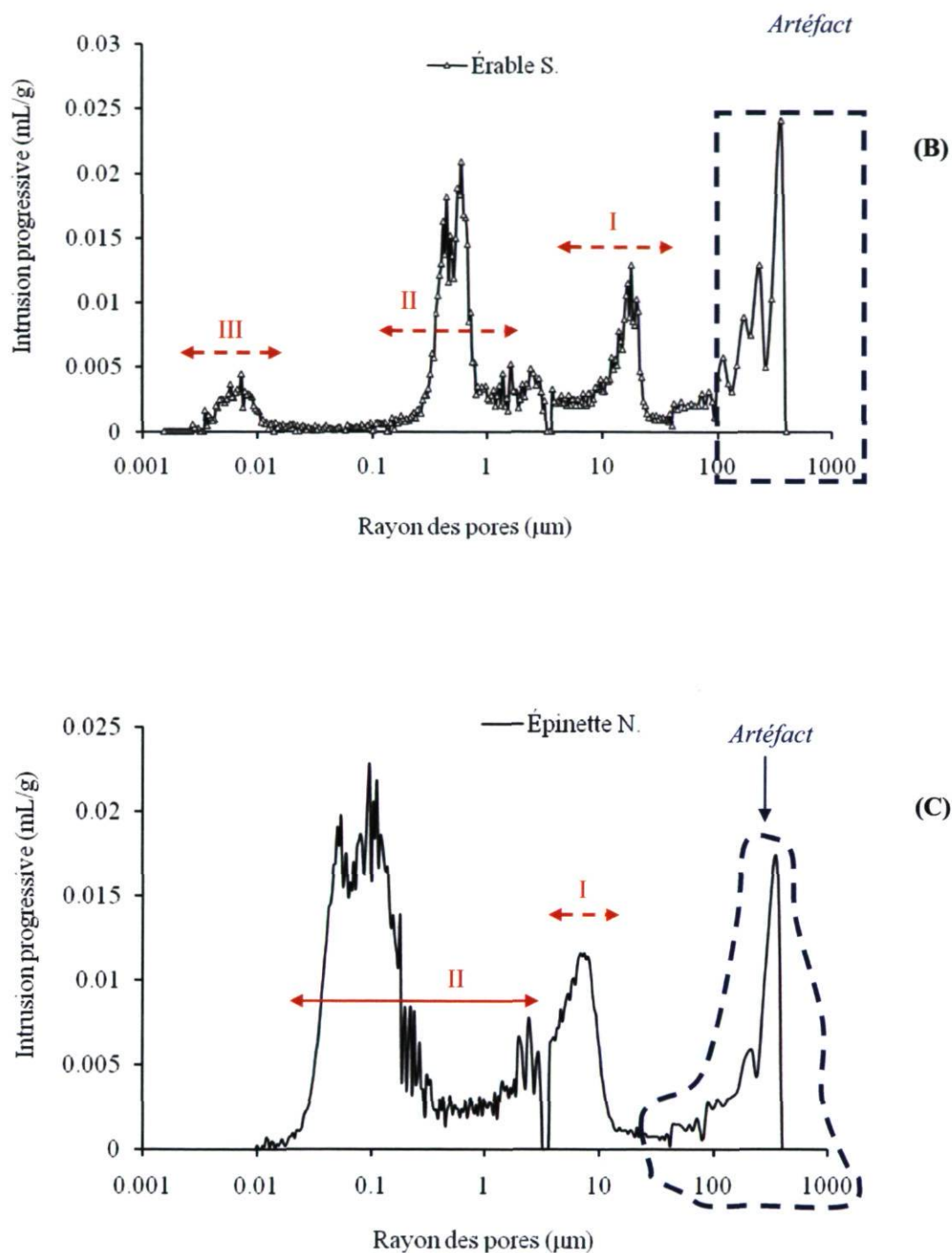
### 3.2.2.2 Distribution de la taille des pores

Les figures 3.14 A; B et C montrent respectivement des courbes typiques de distribution de la taille des pores pour le bouleau jaune, l'érable à sucre et l'épinette noire. Notons que chaque courbe représente les résultats obtenus pour une seule répétition et que celle-ci représente le comportement moyen.

Sur chacune de ces courbes, la variable rapportée sur l'axe des Y indique la variation du volume poreux du bois en fonction de la taille des pores qui ont été remplis par le mercure tandis que les pics observés représentent chacun, la quantité maximale de mercure ayant pénétré dans un intervalle des pores. Au fait, trois classes des pores (I; II et III) ont été observées pour les deux feuillus (bouleau jaune et érable à sucre) tandis que juste deux classes des pores ont été remarquées pour l'unique résineux (épinette noire). Afin, de pouvoir justifier d'avantage que l'artéfact est restreint seulement à la partie droite des figures, la figure 3.14 A\* obtenue par Almeida et Hernández (2007), à partir des échantillons de bouleau jaune a également été présentée. Ainsi, en comparant les figures 3.14 A et 3.14 A\*, nous pouvons remarquer la quasi similarité des deux courbes au niveau de leur profil (position des pics I, II et III). Ce qui pourrait assurer que la partie de gauche des figures n'est pas affectée par l'artéfact.

Compte tenu du fait que l'objectif principal de l'utilisation de la présente méthode était de voir si le mercure, bien qu'étant un liquide non mouillant, est capable à l'aide des hautes pressions appliquées à sa surface, de pénétrer à l'intérieur des plus petits pores se trouvant à l'intérieur des parois cellulaires du bois; nous nous sommes pour cette raison le plus intéressés aux pores de la classe III qui représenteraient la taille des pores à l'intérieur des parois cellulaires. Pour ce qui est par contre des classes des pores II et I, celles-ci représenteraient respectivement le diamètre des ponctuations et celui du lumen des différentes cellules du bois.





**Figure 3.14.** Courbes de distribution de la taille des pores dans tout le bois des 3 espèces. (A) : cas du bouleau jaune; (A\*) : cas du bouleau jaune obtenu par Almeida et Hernández (2007), (B) : cas de l'érable à sucre et (C) : cas de l'épinette noire.

Bien que la présence du mercure ait été constatée dans les pores des parois cellulaires des deux feuillus, nous pouvons à partir de la figure 3.14 B (cas de l'érable à sucre), remarquer que la quantité de mercure dans les pores des parois cellulaires de l'érable à sucre est supérieure à celle observée dans le cas du bouleau jaune. Cependant, aucune différence significative n'a été remarquée entre les trois espèces ligneuses (tableau 3.10). Une explication plausible de l'absence du mercure dans les pores des parois cellulaires de l'épinette noire pourrait être non seulement en rapport avec les *caractéristiques du mercure* utilisé mais aussi à sa porosité et perméabilité les quelles, d'après la littérature, sont assez différentes comparativement à celles des deux feuillus utilisés dans notre étude. Au fait, nous avons supposé que le mercure, probablement à cause de la grosseur de ses molécules, n'aurait pas été capable d'atteindre les pores des parois cellulaires de l'épinette noire. Cependant, les résultats obtenus dans cette étude pour ce qui est de l'épinette noire ne signifieraient probablement pas que les parois cellulaires de cette espèce ne soient pas poreuses. Car, les résultats obtenus pour cette même espèce via la méthode de DSC, ont montré que les parois cellulaires de l'épinette noire seraient poreuses. Aussi, mentionnons que si les plus petits pores (probablement à l'intérieur des parois cellulaires) de cette espèce sont fermés, le mercure ne pourra pas les atteindre.

### 3.3 Comparaison des deux méthodes

Hill et Papadopoulos (2001) mentionnent que outre à l'espèce ligneuse, facteur à considérer lors des comparaisons des résultats de la taille des pores se trouvant dans les parois cellulaires du bois, la méthode utilisée est également un facteur dont les résultats de la variable ici mesurée dépendent énormément. En fait, notre étude montre que, la taille des pores des parois cellulaires du bois est fonction de la méthode utilisée (tableau 3.12). Ainsi, la taille des pores déterminée par la méthode de DSC est inférieure comparativement à celle obtenue par la méthode de MIP. D'un point de vue scientifique, une explication outre à celle mentionnée ci-haut pouvant expliquer les différences de la taille des pores entre les deux méthodes indépendamment de l'espèce, serait probablement reliée à la préparation des échantillons. Dans un cas (DSC), les

échantillons de bois sont saturés d'eau tandis que dans l'autre (MIP) ceux-ci sont séchés.

**Tableau 3.12.** Intervalle du diamètre des pores apparents des parois cellulaires en fonction de la méthode utilisée (DSC versus MIP).

Espèce	Intervalle du diamètre des pores apparents des parois cellulaires (nm)	
	DSC <sup>3</sup>	MIP <sup>4</sup>
Bouleau jaune	1,27 – 1,53	3,60 – 17,33
Érable à sucre	1,36 – 1,61	7,51 – 28,11
Épinette noire	1,29 – 1,57	Aucune présence du mercure

<sup>3</sup>: Méthode de la thermoporosimétrie.

<sup>4</sup>: Méthode de la porosimétrie au mercure.



## Conclusions et recommandations

Les objectifs de cette étude portaient entre autres sur la détermination de la porosité des parois cellulaires du bois de trois espèces canadiennes à savoir deux feuillus (érable à sucre, *Acer saccharum* Marsh. et bouleau jaune *Betula alleghaniensis* Britton) et un résineux (épinette noire, *Picea mariana* (Mill.) B.S.P.). Deux différentes méthodes telles que la méthode de la thermoporosimétrie (DSC ; *differential scanning calorimetry*) et celle de la porosimétrie au mercure (MIP ; *mercury intrusion porosimetry*) furent utilisées.

Les résultats obtenus par la méthode de DSC ont bien montré que l'eau contenue dans les échantillons de bois saturé en eau, se trouve sous forme de trois typologies dont chacune de celles-ci est représentée par un pic (I, II et III) observés sur une courbe DSC. L'intervalle du diamètre des pores apparents dans les parois cellulaires des trois espèces ligneuses (1,27-1,53; 1,36-1,61 et 1,29-1,57 nm respectivement pour le bouleau jaune; l'érable à sucre et l'épinette noire) calculé à partir des valeurs du point de fusion de l'eau dans les pores des parois cellulaires (pic I) tout en considérant dans l'équation de Gibbs-Thomson que la chaleur de fusion est indépendante de la température, varie de manière significative d'une part entre le bouleau jaune versus l'érable à sucre et d'autre part entre l'épinette noire versus l'érable à sucre. Aucune différence significative n'a par contre été observée entre le bouleau jaune versus l'épinette noire. Le point de fusion de la fine couche d'eau à la surface interne des lumens (pic II) et celui de l'eau liquide y contenue (pic III), seraient probablement tous deux, influencés par la présence des extractibles associés à l'eau liquide. L'hypothèse ici mentionnée n'étant pas rapportée par d'autres auteurs, reste pour cette raison à être vérifiée. L'augmentation de la vitesse de balayage (de 1 à 3 °C/min) a un effet sur l'ensemble des résultats (point de fusion et surface des différents pics observés à partir des courbes DSC).

Pour ce qui est par contre de la méthode MIP, à cause du phénomène de l'effet de la bouteille d'encre, les résultats de masse volumique anhydre de la paroi cellulaire du bois ont montré que la pénétration du mercure dans la structure poreuse des trois espèces a été incomplète. Les résultats pour cette variable, étaient légèrement supérieurs dans le

cas du bouleau jaune, moyens chez l'érable à sucre et inférieurs chez l'épinette noire. Comparativement à l'érable à sucre, le bouleau jaune avait une valeur de masse volumique basale ( $0,562 \text{ g/cm}^3$ ) plus élevée et de porosité totale (53,2 %) moins élevée. Trois classes des pores ont été observées chez les deux feuillus tandis que deux classes des pores ont été détectées pour le résineux. Les résultats n'ont montré aucune différence significative au niveau de la masse volumique anhydre des parois cellulaires entre les trois espèces ligneuses. Ceci signifierait que la porosité des parois cellulaires des trois espèces serait identique. Concernant la classe des pores observée du côté droit des courbes de distribution de la taille des pores dans le cas des trois espèces, en se basant sur les données (diamètre maximale moyen des pores) rapportées dans la littérature, de tels pores représenteraient des artéfacts reliés soit à des défauts au niveau de la surface des échantillons de bois soit à l'appareil utilisé lors des mesures de porosimétrie. L'hypothèse ici mentionnée n'est qu'une supposition et reste à être confirmée.

Bien que la présente étude ait pu porter à des conclusions, nous avons, à partir des résultats obtenus, tirer certaines recommandations liées à chacune des méthodes qui furent utilisées. Ainsi, pour ce qui est de la méthode DSC, nous recommandons entre autres :

1. De préparer des échantillons de bois ayant de très faibles épaisseurs (au dessous de 0,5 mm) afin d'éviter la présence des gradients thermiques à l'intérieur de ces derniers;
2. D'utiliser si possible, des *capsules en or* pour les mesures des transitions thermiques (cristallisation et fusion de l'eau dans le bois) à l'aide de l'appareil DSC;
3. D'approfondir les études sur la présence du pic II qui a été observé sur l'ensemble des courbes DSC ainsi que sur l'effet de la vitesse de balayage.

Les recommandations tirées pour la méthode de MIP, sont liées à la préparation des échantillons de bois qui, outre au fait d'avoir une épaisseur suivant la direction longitudinale des fibres, inférieure à la longueur de celles-ci, devraient être séchés sans avoir recours à la chaleur. Par exemple, l'on pourrait penser à la méthode du *séchage à froid* (méthode de la lyophilisation) qui consiste à éliminer l'eau contenue à l'intérieur

des échantillons de bois par le biais de la sublimation (passage direct de la phase solide à la phase gazeuse).

## Bibliographie

- Almeida G (2007) Influence de la structure du bois sur ses propriétés physico mécaniques à des teneurs en humidité élevées. Thèse de doctorat. Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, 218pp.
- Almeida G, Hernández RE (2007) Influence of pore structure of wood on moisture desorption at high relative humidities. *Wood Material Science and Technology* 2(1):33-44.
- Amusant N, Moretti C, Richard B, Prost E, Nuzillard JM, Thévenon MF (2007) Chemical compounds from *Eperua falcata* and *Eperua grandiflora* heartwood and their biological activities against wood destroying fungus (*Coriolus versicolor*) *Holz Roh Werkst* 65:23-28.
- Bariska M (1975) Collapse phenomena in beechwood during and after NH<sub>3</sub>-impregnation. *Wood Sci Technol* 9(4):293-306.
- Brakel JV, Modrý S, Svatá (1981) Mercury porosimetry : State of the art. *Powder Technol* 29(1):1-12.
- Brun M, Lallemand A, Quinson J-F, Eyraud C (1997) A new method the simultaneous determination of the size and the shape of the pores: Thermoporometry. *Thermochima Acta* 21(1):59-88.
- Cáceres C (2009) Micro-imagerie par résonance magnétique de la distribution de l'eau liquide dans le bois d'érable à sucre au dessous du point de saturation des fibres. Mémoire de maîtrise, Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, 111 pp.
- Chen H, Cebe P (2008) Quenching of polymer inside aluminum DSC pans: Origin of an apparent artifact. *Thermochima Acta* 476:63-65.
- Chesson A, Gardner PT, Wood TJ (1997) Cell wall porosity and available surface area of wheat straw and wheat grain fractions. *J Agric Food Sci* 75(3):289-295.
- Cloutier A (2009) La paroi cellulaire: Composition chimique et structure. Notes de cours d'anatomie du bois. Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, 12 pp.

- Dieste A, Krause A, Mai C, Sèbe G, Grelier S, Militz H (2009) Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: Pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung* 63(1):89-93.
- Ding SY, Himmel ME (2006) The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. *J Agric Food Chem* 54(3):597-606. (Cité par Dieste et al. 2009).
- Emmett PH, Dewitt TW (1943) The low temperature adsorption of nitrogen, oxygen, argon, hydrogen, n-butane and carbon dioxide on porous glass and on partially dehydrated chabazite. *J Am Chem Soc* 65:1253-1262.
- Endo A, Yamamoto T, Inagi Y, Iwakabe K, Ohmori T (2008) Characterisation of non freezable water in mesoporous silica by thermoporosimetry. *J Phys Chem* 112(24):9034-9039.
- Fahlén (2005) The cell wall ultrastructure of wood fibres –effects of the chemical pulp fibre line. Thèse de doctorat, Royal Institute of Technology (KTH), Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, Sweden. pp. 22-26.
- Fahlén J, Salmén L (2005) Ultrastructural change in a holocellulose pulp revealed by enzymes, thermoporosimetry and anatomic force microscopy. *Holzforschung* 59:589-597.
- Fengel D (1970) Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides. *TAPPI* 53:497-503 (cite par Neagu et al. 2006).
- Fengel D, Wegener G (1984) *Wood: chemistry; ultrastructure; reactions*. Berlin, New York:Walter de Gruyter.
- Giesche H (2006) Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Part Part Syst Charact* 23(1):9-19.
- Goulet A. (1975) Études des changements de densité de la matière ligneuse au cours d'un cycle de sorption d'humidité. Mémoire de maîtrise. Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, 30 pp.
- Grioui N, Halouani K, Zoulalian A, Halouani F (2007) Experimental study of thermal effect on olive wood porous structure during carbonization. *Maderas Ciencias y tecnología* 9(1):15-28.
- Harrison IR, Runt J (1979) The heating rate dependence of polymer melting points. *J Poly Sci* 17:321-328.

- Hart H, Conia JM (1987) *Introduction à la chimie organique*. InterEditions, Paris. 566pp.
- Hatakeyama T, Nakamura K, Hatakeyama H (1988) Determination of bound water content in polymers by DTA, DSC and TG. *Techmochimica Acta*, 123:153-161.
- Hay JN, Laity PR (2000) Observation of water migration during thermopometry studies of cellulose films. *Polymer* 41(16):6171-6180.
- Hernández RE (2007) Swelling properties of hardwoods as affected by their extraneous substances, wood density and interlocked grain. *Wood Fiber Sci* 39(1):146-158.
- Hill CAS, Papadopoulos AN (2001) A review of methods used to determine the pore size of cell wall microvoids of wood. *J Inst Wood Sci* 15(6):337-345.
- Hoadley RB (1990) *Identifying wood. Accurate results with simple tools*. The Taunton Press Inc. Connecticut, USA. 223 p.
- Ishikiriyama K, Todoki M (1995) Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta* 256(2):213-226.
- Ishikiriyama K, Todoki M, Motomura K (1995) Pore size distribution measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry. I. Optimization for determination of PSD. *J Colloid Sci* 171(1):92-102.
- Jessome AP (1977) *Strength and related properties of woods grown in Canada*. Forintek Can. Corp., East. For. Prod. Lab., Ottawa, Ontario. For Tech. Rep. 21, 1 pp.
- Kabeya H (1993) Effect of grinding on bound water in cellulosic materials. *Mokuzai Gakkaishi* 39(11):1291-1297.
- Kärenlampi PP, Tynjälä P, Ström P (2005) Phase transformation of wood cell wall water. *J Wood Sci* 51(2):118-123.
- Kellogg RM, Wangaard FF (1969) Variation in the cell-wall density of wood. *Wood Sci Technol* 1(3):180-204.
- Kellogg RM, Sastry CBR, Wellwood RW (1975) Relationship between cell-wall composition and cell-wall density. *Wood Fiber Sci* 7(3):170-177.
- Kojiro K, Miko T, Sugimoto H, Nakajima M, Kanayama K (2009) Micropores and mesopores in the cell wall of dry wood. *J Wood Sci* 56(2):107-111.
- Kuhn W, Peterli E, Majer H (1955) Freezing point depression of gels produced by high polymer network. *J Polym Sci* 16(82):539-548.
- Landry MR (2005) Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications. *Thermochim Acta* 433(1-2):27-50.

- Luukkonen P, Maloney T, Rantanen J, Paulapuro H, Yliruusi J (2001) Microcrystalline cellulose-water interaction —A novel approach using thermoporosimetry. *Pharmaceutical Research* 18(11):1562-1569.
- Maloney TC, Paulapuro H (1999) The formation of pores in the cell wall. *J Pulp Paper Sci* 25(12):430-436.
- Maloney TC, Paulapuro H, Stenius P (1998) Hydration and swelling of pulp fibers measured with differential scanning calorimetry. *Nord Pulp Pap Res J* 13(1):31-36. (Cité par Fahlén (2005) et Lukkonen (2001)).
- Matsunaga H, Kiguchi M, Evans PD (2009) Microdistribution of copper-carbonate and iron oxide nanoparticles in treated wood. *J Nanopart Res* 11:1087-1098.
- Merela M, Sepe a, Oven P, Serša I (2005) Three-dimensional in vivo magnetic resonance microscopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) wood. *Magma* 18 (4):171-174.
- Moura MJ, Ferreira PJ, Figueiredo MM (2005) Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology. *Powder Technol* 160(2):61–66.
- Nagy V, Vas LM (2005) Pore characteristic determination with mercury porosimetry in polyester staple yarns. *Fibres textiles in eastern Europe* 13(3):2125.
- Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H (1981) Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Textile Res J* 72(9):607-613.
- Nakatani T, Ishimaru Y, Iida I, Furuta Y (2008) Micropore structure of wood: change in micropore structure accompanied by delignification. *J Wood Sci* 54:252-255.
- Neagu RC, Gamstedt EK, Bardage SL, Lindström M (2006) Ultrastructural features affecting mechanical properties of wood fibres. *Wood Mater Sci Eng* 1:146-170.
- Obataya E, Umezawa T, Nakatsubo F, Norimoto M (1999) The effects of water soluble extractives on the acoustic properties of Reed (*Arundo donax* L.). *Holzforschung* 53(1):63-67.
- Panshin AJ, de Zeeuw C (1980) Textbook of wood technology. Fourth edition, McGraw-Hill, New York. 722 pp.
- Papadopoulos AN (2005) An investigation of cell wall ultrastructure of the sapwood of ten Greek species by means of chemical modification. *Holz als Roh- und Werkstoff* 63:437-441.
- Papadopoulos AN, Hill C A S, Gkaraveli A (2003) Determination of surface area and pore volume of holocellulose and chemically modified wood flour using the nitrogen adsorption technique. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61:453-456.

- Paredes JJ, Mills R, Shaler SM, Gardner DJ, van Heiningen A (2009) Surface characterisation of red maple strands after hot water extraction. *Wood Fiber Sci* 41(1):38-50.
- Park S, Richard AV, Hasan J, Joel JP (2006) Change in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers* 66(12):97-103.
- Pfriem A, Zauer M, Wagenführ A (2008) Alteration of the pore structure of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.) due to thermal treatment as determined by helium pycnometry and mercury intrusion porosimetry. *Holzforschung* 62(1):1-5.
- Ping ZH, Nguyen QT, Chen SM, Zhou JQ, Ding YD (2001) States of water in different hydrophilic polymers DSC and FTIR studies. *Polym* 42(20):8461-8467.
- Rault J, Neffati R, Judeinstein P (2003) Melting of ice in porous glass: why water and solvents confined in small pores do not crystallize? *Eur Phys J B* 36:627-637.
- Rennie GK, Clifford J (1977) Melting of ice in porous solids. *J Chem Soc* 73:680-689.
- Repellin V, Guyonnet R (2005) Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung* 59(1):28-34.
- Rootare HM, Prenzlou CF (1967) Surface areas from mercury porosimeter measurements. *J Phys Chem* 71(8):2733-2736.
- Royer M, Stien D, Beauchêne J, Herbette G, Mclean JP, Thibaut A, Thibaut B (2010) Extractives of the tropical wood wallaba (*Eperua falcata* Aubl.) as natural anti-swelling agent. *Holzforschung* 64(2):211-215.
- Sahin HT (2008) Wood-water interactions as affected by chemical constituents of woods. *Asian J Chem* 20(4):3267-3276.
- Sakabe H, Ito H, Miyamoto T, Inagaki H (1987) States of water sorbed on wool as studied by differential scanning calorimetry. *Textile Res J* 57(2):66-72.
- Sakai K (1994) Determination of pore size and pore size distribution 2. Dialysis membranes. *J Memb Sci* 96(1-2):91-130.
- Schultz TP, Harms WB, Fischer TH, McMurtrey KD, Minn J, Nicholas DD (1995) Durability of angiosperm heartwood- The importance of extractives. *Holzforschung* 49(1):29-34.
- Siau (1995) Wood: influence of moisture on physical properties. Virginia Polytechnic Institute and State University. 227pp.



- Simpson LA, Barton AFM (1991) Determination of the fibre saturation point in whole wood using DSC. *Wood Sci Technol* 25(4):301-308.
- Sing KSW, Everett DH, Haul R, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, Siemieniowska T (1982) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry. Pure Appl Chem* 54(11):2201-2218.
- Skapski A, Billups R, Rooney A (1957) Capillary cone method for determination of surface tension of solid. *J Chem Phys* 26(5):1350-1351.
- Stamm AJ, Hansen LA (1937) Bonding force of cellulosic materials for water (from specific volume and thermal data). *J Phys Chem* 41(7):1007-1016.
- Stayton CL, Hart CA (1965) Determining pore-size distribution on softwoods with a mercury porosimeter. *Forest Prod J* 15:435-440.
- Stevanovic T, Perrin D (2009) *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaires Romandes. 179-183pp.
- Sugimoto H, Miki T, Kanayama K (2007) Micro-pores in untreated and heat treated wood studied by DSC thermoporosimetry. Pages 162-167 dans *Wood science and engineering in third millennium*, M. ISPAS, ed., Actes de la conference ICWSE, Brasou, Roumania.
- Tammann G (1920) A method for the determination of the dependency of the melting points of a crystal amelia from its diameter. *Z Anorg Allg Chem* 110(3):166-168.
- Trenard Y (1980) Comparaison et interprétation de courbes obtenues par porosimétrie au mercure sur diverses essences de bois. *Holzforschung* 34:139-146.
- Tsoumis G (1968) *Wood as raw material: Source, structure, chemical, degradation and identification*. First edition, Pergamon Press Inc, New York. 66 pp.
- Tsoumis G (1991) *Science and technology of wood: Structure, properties, utilization*. Van Nostrand Reinhold, New York. 35 pp.
- Tsoumis G, Passialis C (1977) Effect of growth rate and abnormal growth on wood substance and cell wall density. *Wood Sci Technol* 11(1):33-38.
- Wang G, Harrison IR (1994) Polymer melting: heating rate effects on DSC melting peaks. *Thermochim Acta* 231:203-213.
- Wang W, Yan N (2005) Characterizing liquid resin penetration in wood using a mercury intrusion porosimeter. *Wood Fiber Sci* 37(3):505-513.
- Wangaard FF (1981) *Wood : Its structure and properties*. Volume 1, The Pennsylvania State University.

- Washburn EW (1921) Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sci* 7:115-116.
- Webb PA (2001) Volume and density determination for particle technologists. Micromeritics Instrument Corp. 16pp.
- Weise U, Maloney T, Paulapuro H (1996) Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres. *Cellulose* 3(4):189-202.
- Westermarck S (2000) Use of mercury porosimetry and nitrogen adsorption in characterisation of the pore structure of mannitol and microcrystalline cellulose powders granules and tablets. *Thèse de doctorat, Helsinki University, Finland*. 45pp.
- Wilfong JG (1966) Specific gravity of wood substance. *Forest Prod J* 16(1):55-61.
- Yamamoto T, Endo A, Inagi Y, Ohmori T, Nakaiwa M (2005) Evaluation of thermoporosimetry for characterization of mesoporous materials. *J Colloid Sci* 284:614-620.
- Yamauchi T, Murakami K (1991) Differential scanning calorimetry as an aid for investigating the wet state of pulp. *J Pulp Paper Sci* 17(6):223-226.
- Yamauchi T, Tamai N (2003) A novel approach using differential scanning calorimetry to investigate the dissolved state in aqueous solutions of polymers used for papermaking. *J Appl Polym Sci* 89(10):2798-2807.
- Zimmermann T, Thommen V, Reimann P, Hug HJ (2006) Ultrastructure appearance of embedded and polished wood cell walls as revealed by Atomic Force Microscopy. *J Struc Biol* 156:363-369.
- Zografi G (1988) States of water associated with solids. *Drug Dev Ind Pharm* 14(14):1905-1926.