ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

AgroParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

RP2E

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

(AgroParisTech)

Spécialité : Sciences du bois

présentée et soutenue publiquement par

Floran PIERRE

le 9 décembre 2011

Traitement thermique du bois en vue de sa valorisation énergétique : effet de l'intensité de traitement sur la composition chimique, les propriétés énergétiques et la résilience mécanique

Directeur de thèse : **Patrick PERRE**
Co-encadrement de la thèse : **Giana ALMEIDA**

Jury

M. Bernard THIBAUT, Directeur de Recherche, LMGC, Montpellier 2	Rapporteur
Mme. Patricia ARLABOSSE, Maître de conférences, RAPSODEE, Ecole des mines d'Albi	Rapporteur
M. José Otavio BRITO, Professeur, LQCE, ESALQ	Examinateur
M. Yann ROGAUME, Professeur, LERMAB, ENSTIB	Examinateur
Mme. Elena SANZ GARCIA, Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles	Examinateur
M. Patrick PERRE, Professeur, LGPM, Ecole Centrale Paris	Examinateur
Mme. Giana ALMEIDA, Maître de conférences contractuelle, UMR GENIAL, AgroParisTech	Invitée

AgroParisTech
UMR 1092 AgroParisTech-INRA, Laboratoire d'Etude des Ressources Forêt-Bois
14, rue Girardet – CS 14216 – 54042 Nancy cedex

Résumé

TRAITEMENT THERMIQUE DU BOIS EN VUE DE SA VALORISATION ENERGETIQUE : EFFET DE L'INTENSITE DU TRAITEMENT SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE, LES PROPRIETES ENERGETIQUES ET LA RESILIENCE MECANIQUE

Le contexte global de réchauffement climatique et la perspective d'un épuisement des carburants d'origine fossile ont conduit depuis quelques décennies au développement des biocarburants. Les nombreux inconvénients liés à la première génération de biocarburants ont peu à peu donné naissance aux biocarburants de seconde génération dont l'avantage notable est d'utiliser la partie ligno-cellulosique des plantes. La principale voie de conversion envisagée consiste en une gazeification suivie d'une synthèse Fisher-Tropsch. Mais la dispersion énergétique et géographique de la biomasse ainsi que les nombreuses contraintes liées au processus de fabrication nécessitent la mise au point d'un préconditionnement adéquat. Le matériau utilisé devra en effet être homogène, concentré énergétiquement, stockable et facilement transportable. Il devra aussi être facilement broyable en vue de son injection sous pression dans les gazéifieurs. Une voie de prétraitement possible consiste à torréfier la biomasse. Le présent travail s'inscrit dans cette thématique puisqu'il a permis une caractérisation chimique, énergétique et mécanique du bois (*Pinus pinaster* et *Quercus robur*) traité thermiquement (T°C<300°C).

Dans une première partie du travail, des analyses chimiques et énergétiques de bois traités thermiquement à différentes intensités ont été réalisées. Les résultats ont permis de quantifier la dégradation chimique et la densification énergétique lorsque l'intensité du traitement augmente. Il s'avère que la perte de masse est un excellent indicateur de ces modifications : des relations de prédiction de l'évolution de ces propriétés ont été établies.

Un dispositif d'impact original a été développé dans la seconde partie du travail. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la broyabilité du bois lorsque l'intensité de son traitement thermique augmente. Avec l'intensité du traitement, le bois perd d'abord sa résilience, puis son comportement fibreux.

Cela permet la formation de fines particules particulièrement adaptées aux processus de fabrication des biocarburants de seconde génération.

Mots-clefs : Biomasse, biocarburant, préconditionement, torréfaction, broyabilité, test d'impact, compression, particule, pouvoir calorifique, rendement énergétique.

Abstract

HEAT TREATMENT OF WOOD FOR ENERGY RECOVERY PURPOSE : EFFECT OF THE TREATMENT INTENSITY ON THE CHEMICAL COMPOSITION, ENERGY PROPERTIES AND MECHANICAL RESILIENCE

Biofuels are developed worldwide since the few last decades to face two major problems of our societies: global warming and peak oil. Due to many disadvantages of the first generation of biofuel, a second generation is developed, whose major advantage is to use the lignocellulosic part of plants. One interesting way to produce this kind of biofuel is a gasification followed by a Fisher-Tropsch synthesis. However, a pretreatment is needed because raw biomass is not suitable for a direct use in gasifier. The role of the pretreatment is to homogenize product properties, to ease storage and transport, to concentrate the energy content. Moreover, its grindability has also to be improved since fine particles are required to supply the gasifier. The present work proposes a comprehensive chemical, energetic and mechanical characterization of wood (*Pinus pinaster* and *Quercus robur*) with different treatment intensities (T°C<300°C).

The first part proposes a full set of chemical and energy analysis on heat-treated woods. The mass loss was confirmed as a synthetic indicator of the effect of treatment intensity on the degree of chemical degradation and energy concentration. Therefore, analytical expressions allowing the prediction of energy and chemical properties as a function of the overall mass loss are provided.

The second part of the work consists in the development and use of a novel impact device. Results obtained in radial and tangential directions show that the heat treatment improves the wood grindability. As the treatment intensity increases, wood first losses its resilience first, followed by a loss of its fibrous behavior. The later eases its transformation into small particles suitable for gasification process.

Keywords: Biomass, biofuel, preconditioning, torrefaction, grindability , impact tests, compression, particle, heating value, energy yield.

« Cherchons comme cherchent ceux qui trouvent et trouvons comme trouvent ceux qui doivent chercher encore. Car il est écrit : celui qui est arrivé au terme ne fait que commencer… »

Saint Augustin

A ma famille
A Chloé

Remerciements

« -Alors cette thèse c'est pour quand ? »

Combien de fois aurais-je pu entendre cette phrase ! Exactement ? Je ne sais pas… En tous cas cette fois, après quatre années d'efforts, de réussites et de désillusions parfois (car rien ne fonctionne jamais comme on l'aurait imaginé), je présente enfin, le fruit de mon travail.

De « mon » travail ? Je devrais dire de « notre » travail car le bon déroulement de cette thèse n'aurait pas été possible sans bon nombre de personnes. Il m'était inconcevable de présenter ce manuscrit sans les remercier.

Tout d'abord je tiens à remercier Patrick PERRE – que je ne remercierais jamais assez. Merci de m'avoir accueilli au sein de votre équipe de recherche dès mon stage de Master. Merci de la confiance que vous avez su placer en moi. Je vous remercie très sincèrement pour votre encadrement et votre présence pendant toutes ces années. Vous m'avez fait murir tant personnellement que scientifiquement. Vous m'avez également permis d'évoluer dans une structure de pointe, dynamique et réactive, capable même de répondre aux « envies expérimentales » de ses thésards. Et ce n'est pas peu dire.

Je remercie également et du fond du cœur, Giana ALMEIDA, pour avoir partagé mon quotidien scientifique et surtout pour avoir pris la peine de répondre à toutes mes interrogations. Et il y en a eu…

Ce travail n'aurait pu aboutir sans un appui technique de pointe. Je remercie donc Michel CONTAL et Philippe JACQUIN, les MacGyver du labo, prêts à réaliser tous les projets (parfois un peu fous…) des thésards.

Sans bois, une thèse en science du bois aurait certainement été un peu plus compliquée à réaliser. Je remercie donc Jean-Claude MOSNIER toujours prêt à monter dans son Kangoo avec sa tronçonneuse pour aller nous chercher notre matière première vitale et Patrice MARCHAL, le pro des micro-échantillons, qui grâce à sa finesse d'éxécution m'a permis d'avoir d'excellents spécimen à tester.

Evidemment je ne peux oublier de mentionner le soutien administratif de Corinne MARTIN. Merci de m'avoir permis de franchir sans embuche tous les guets apens administratifs qui guettent le thésard débordé. Sans oublier aussi, un grand merci pour tous ces merveilleux gâteaux lors des pauses café.

Un grand merci général aux autres permanents de l'équipe. A Mme HUBER et son œil averti en anatomie du bois, à Xavier et son ordinateur géant, à Romain, Anis et Pin, merci d'avoir été présents au quotidien.

Je remercie également tous les thésards qui sont passés dans l'équipe pendant ces quatre années : Julien mon colloc d'appartement et de bureau, Mariella avec qui j'ai bien dû faire 10 000 km en aller-retour pour venir au labo l'année dernière (on a vraiment eu le temps de refaire le monde !), Naoual admirable de courage pour rédiger avec deux jumelles en bas âge (déjà que ce n'est pas évident tout seul…) et Liang pour qui le travail de thèse m'a toujours semblé être du chinois, Pierre et tous les autres, Merci !

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements aux membres du jury de thèse, Bernard THIBAUT et Patricia ARLABOSSE pour le temps que vous allez consacrer à l'examen de ce manuscrit. Merci aussi à José Otavio BRITO, Yann ROGAUME et Elena SANZ GARCIA pour votre implication en qualité d'examinateurs. Je vous souhaite de lire ce manuscrit avec plaisir.

Enfin un grand merci à ma famille et à mes amis, qui m'ont soutenus et aidés pendant ces quatre années. Vous avez été formidables. Vous voyez, ca y est ! je la fini cette fameuse thèse !!!

Pour finir je ne remercierais jamais assez Chloé pour avoir été si patiente et pour avoir pris grand soin de moi. Tes bons petits plats à base de ce que l'on peut trouver dans un frigo de thésard en fin de thèse m'impressionneront toujours… !

Un grand merci à tous ceux que je n'ai pas nommés et qui se reconnaitrons dans ces quelques lignes. J'ai toujours détesté oublier quelque chose ! Alors merci aussi pour votre soutien de quelque nature qu'il ait été.

Je remercie d'autre part l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et la région Lorraine qui ont financé ce travail. Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier les projets de coopération internationale entre la France et le Brésil CAPES/COFECUB (601/08) et FAPESP/INRA (08/55366-1) qui ont donné une dimension internationale à ma thèse.

Avant-propos

Ce document est présenté sous forme d'une thèse de publications. On retrouve dans cet ouvrage trois articles écrits en anglais présentés dans les chapitres 2, 3 et 4. Une description sommaire de ces articles est proposée ci-après :

Chapitre 2 : Pierre F, Almeida G, Brito JO, Perré P (2011) Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of maritime pine and pedunculate oak. BioResources 6(2), 1204–1218.

Chapitre 3: Pierre F, Almeida G, Huber F, Jacquin P, Perré P (2011) An original impact device for biomass characterisation: some results obtained for spruce and poplar at different moisture contents. Cet article a été soumis pour publication dans la revue Wood Science and Technology.

Chapitre 4 : Pierre F, Almeida G, Brito JO, Perré P (2011) Grindability of heat treated wood assessed by a custom impact device. Cet article sera soumis pour publication dans la revue Bioressource Technology.

L'ensemble de ces articles a été rédigé par l'auteur de cette thèse, qui a réalisé le travail expérimental ainsi qu'une première version rédigée de ces articles, et par l'encadrant et le directeur de thèse qui ont supervisé les expériences et révisé les articles.

Les résultats de ce travail ont également été présentés dans les conférences suivantes :

- 9ème colloque ARBORA, 20-21 novembre 2008, Bordeaux, France. L'article « Caractérisation physico-chimique du bois traité thermiquement en vue de sa valorisation énergétique » a été publié dans les comptes-rendus de cette conférence,
- 13th Annual Meeting FobAwi/FVA–LERFoB, 13 November 2009, Nancy, France,
- 18th European Biomass Conference, 3-7 May 2010, Lyon, FRANCE. L'article "Grindability behavior of torrefied biomass for energy purpose" a été publié dans les comptes-rendus de cette conférence. Ce travail a également été récompensé d'un « poster award » dans la thématique « Production, pretreatment, supply and logistic of feedstock »,
- COST Action FP0904 workshop, "Thermo-Hydro-Mechanical Wood Behavior and Processing", 16-18 February 2011, Biel, Switzerland.

L'ensemble de ce travail a été réalisé à l'AgroParisTech/ENGREF (École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts) au sein de l'équipe 3B (Bois, Biomatériaux, Biomasse) du LERFOB

(Laboratoire d'Etudes des Ressources Forêt-Bois) et a été financé à part égale par le projet ANR TORBIGAP (TORréfaction et conditionnement de la Biomasse en vue de l'Injection dans un réacteur de GAzéification sous Pression, ANR-06-BIOE-010) et par la région Lorraine

Sommaire

Résumé ..... *ii*
Abstract ..... *iii*
Remerciements ..... *vii*
Avant-propos ..... *ix*
Sommaire ..... *xi*
Liste des figures ..... *xiv*
Liste des tableaux ..... *xviii*

Introduction générale *1*
Revue de littérature *5*
1. Contexte **6**
1.1. Constat 6
1.2. Les biocarburants de première génération 7
1.2.1. Description 7
1.2.2. Les limites des biocarburants de première génération 9
1.3. Les biocarburants de seconde génération comme alternative à l'utilisation des carburants d'origine fossile 10
1.3.1. Les types de biomasses envisagés et les problèmes liés 10
1.3.2. La voie biochimique 12
1.3.3. La voie thermochimique 12
1.4. Limites, faisabilité et incertitudes des biocarburants de seconde génération 16
2. Le matériau bois **18**
2.1. De l'arbre à la molécule 18
2.1.1. Structure anatomique 18
2.1.2. Structure de la paroi cellulaire 23
2.1.3. Composition biochimique 25
2.2. Les propriétés mécaniques 30
2.2.1. Essais quasi-statiques 31
2.2.2. Essais dynamiques et comportement au choc 43
2.2.3. La broyabilité du bois 51
2.3. Les propriétés énergétiques du bois 54
2.3.1. Quelques grandeurs énergétiques importantes 55
2.3.2. Quelques domaines d'utilisation du bois énergie 56
3. Le traitement thermique du bois **58**
3.1. Généralités 58
3.2. Les différents procédés de traitement thermique « basses températures » 59
3.2.1. Le traitement à la vapeur d'eau 59
3.2.2. L'oléothermie, procédé OHT (Oil Heat Treatment) 60
3.2.3. Le traitement sous gaz inerte 61
3.2.4. Le traitement par conduction 61
3.3. Les modifications du bois causées par le traitement thermique 62
3.3.1. Les transformations anatomiques 62
3.3.2. Les modifications chimiques 63
3.3.3. Modification des propriétés énergétiques 68
3.3.4. Les modifications physico-mécaniques 70
3.3.5. Autres propriétés 77
4. Objectifs et hypothèses de travail **79**

Vers un matériau plus dense énergétiquement à la composition chimique modifiée 81
1. Introduction 82
2. Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of maritime pine and pedunculate oak 83
2.1. Abstract 83
2.2. Introduction 84
2.3. Material and methods 85
2.3.1. Material Selection and Preparation 85
2.3.2. Torrefaction Procedure 85
2.3.3. Chemical Properties 88
2.3.4. Energy Properties 88
2.3.5. Statistical Analyses 89
2.4. Results and discussion 89
2.4.1. Mass Loss 89
2.4.2. Chemical Properties 90
2.4.3. Energy Properties 93
2.5. Conclusions 98
2.6. Acknowledgments 99
Conception et réalisation d'un dispositif d'impact original 101
1. Introduction 102
2. An original impact device for biomass characterisation: results obtained for spruce and poplar at different moisture contents 103
2.1. Abstract 103
2.2. Introduction 104
2.3. Device conception 105
2.3.1. Experimental set-up 105
2.3.2. Data acquisition / collection 107
2.3.3. Data analyses 109
2.3.4. Peak analysis 111
2.4. Results for wood samples at different moisture contents 113
2.4.1. Material and methods 113
2.4.2. Results and discussion 114
2.5. Conclusions 124
2.6. Acknowledgment 125
Vers un matériau à la résilience mécanique diminuée 127
1. Introduction 128
2. Grindability of heat treated wood assessed by a custom impact device 129
2.1. Abstract 129
2.2. Introduction 129
2.3. Materials and methods 130
2.3.1. Material selection and torrefaction procedure 130
2.3.2. Mechanical properties 131
2.4. Results and discussion 133
2.5. Conclusion 149
2.6. Acknowledgment 150
Conclusion générale et perspectives 151
Annexes 159
1. Les softwares 160
1.1. Traitement du signal permettant d'obtenir les courbes contrainte/déformation 160
1.1.1. Interface du programme 160

1.1.2. Details du code 161
1.2. Analyse des pics permettant d'évaluer la broyabilité : 165
1.2.1. Interface du programme 166
1.2.2. Détails du code 167
2. Informations complémentaires du chapitre 3 169
2.1. Comparaison des vitesses mesurées grâce aux images et celles calculées : 169
2.2. Détermination de la résonance : 170
3. Informations complémentaire du chapitre 4 : essais en compression quasi-statique 172
3.1. Le traitement thermique : 172
3.2. Matériels et méthodes : 172
3.3. Observations des échantillons 173
3.4. Courbes contrainte/déformation : 174
3.4.1. Compression radiale : 174
3.4.2. Compression longitudinale : 177
Références bibliographiques*.....*179

Liste des figures

Figure I-1. Les principales étapes des filières de production de biocarburants de 1ère génération (Departe, 2010). 8
Figure I-2. Schéma de principe d'un gazéifieur à lit entraîné (Mauviel et al., 2009). 14
Figure I-3. Les différents procédés de production de gazole de seconde génération par voie thermochimique (d'après Departe, 2010). 16
Figure I-4. Les trois plans d'orthotropie du matériau bois à différentes échelles (d'après Trouy-Triboulot et Triboulot, 2001). 19
Figure I-5. Exemple d'organisation cellulaire d'un bois de conifère (Triboulot, 2005). 21
Figure I-6. Exemple d'organisation cellulaire d'un bois feuillu (Triboulot, 2005). 23
Figure I-7. Représentation des couches constituant la paroi cellulaire (Core, 1979). 23
Figure I-8. Formule de la cellulose (Sjöström, 1993). 26
Figure I-9. Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose (Satge, 2002). 26
Figure I-10. Structure chimique partielle d'un galactoglucomanane de conifère (Navi et Heger, 2005). 27
Figure I-11. Structure chimique partielle d'un arabinoglucuronoxylane chez les conifères 28
Figure I-12. Structure chimique partielle d'un glucuronoxylane chez les feuillus. 28
Figure I-13. Représentation simplifiée des 3 unités de base des lignines et de leurs précurseurs (a); structure possible d'une lignine (b) (d'après Lapierre, 2010). 29
Figure I-14. Comportement des matériaux soumis à des efforts de traction, de compression ou autre : évolution de la contrainte en fonction de la déformation relative. 31
Figure I-15. Exemples de morphologie des faciès de rupture en compression du bois (Pluvinage, 1992). 33
Figure I-16. Courbes contrainte / déformation du bois de balsa testé en compression suivant la direction tangentielle, radiale et longitudinale (d'après Easterling et al. 1982). 35
Figure I-17. Représentation schématique des mécanismes de déformation au niveau cellulaire du bois en compression radiale : bois avant sollicitation (a), concentration de déformation, écrasement des fibres dans la couche la plus faible et sa densification (b), écrasement des fibres dans la couche la plus faible suivante et densification (c) (d'après Navi et Heger, 2005). BI : Bois Initial ; BF : Bois Final. 36
Figure I-18. Représentation schématique des mécanismes d'endommagement au niveau cellulaire du bois en compression longitudinale : bois avant sollicitation (a), effondrement des cellules : par rupture des extrémités (b) et par flambement localisé des parois (c) (Navi et Heger, 2005). 37
Figure I-19. Evolution du module d'élasticité d'un polymère en fonction de la température 39
Figure I-20. Représentation idéale d'un essai de fluage : sollicitation en créneau (a), réponse typique d'un matériau viscoélastique (b) (Navi et Heger, 2001). 41
Figure I-21. Représentation idéale d'un essai de relaxation : sollicitation en créneau (a), réponse typique d'un matériau viscoélastique (b) (Navi et Heger, 2001). 42
Figure I-22. Schéma de principe du dispositif Charpy. 45
Figure I-23. A) Schéma du dispositif utilisé et B) résultats obtenus d'après Adalian et Morlier (2002). 46

Figure I-24. A) Montage des barres de Hopkinson et B) ondes de bases lors d'un essai de compression d'un échantillon d'aluminium (d'après Gary, 2002). 48
Figure I-25. Exemple de courbes obtenues (Gary, 2002). 49
Figure I-26. Echelle de température des différents traitements thermiques (d'après Rousset, 2004).58
Figure I-27. Le four de recherche et développement (PRODEO). 62
Figure I-28. Plan transversal d'eucalyptus natif (A) et traité thermiquement à 280°C pendant 5h (B). Le carré rouge montre les déformations de l'échantillon après traitement (Almeida et al., 2010). 63
Figure I-29. Exemple de réactions de réticulations possibles sur un modèle de lignine. 67
Figure I-30. Rendement énergétique de bois (B) et d'écorce (E) de différentes espèces d'eucalyptus traités thermiquement à différentes conditions. Les données du charbon sont issues de Schenkel et al. (1997) (Almeida et al., 2010). 69
Figure I-31. Réduction d'hygroscopicité en fonction de la perte de masse. Eucalyptus grandis, Eucalyptus saligna, Eucalyptus citriodora. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type à 95% d'interval de confiance (Almeida et al., 2009). 71
Figure I-32. Images ESEM des échantillons de Pin maritime (Pinus pinaster) après broyage : échantillons natif (A) et traité pendant 5 h à 250°C (B) et 275°C (C) (Almeida et al., 2009). 77
Figure II-1. The temperature evolutions for two contrasted tests (top: 220 °C – 5h and bottom: 280 °C - 1h). 87
Figure II-2. Acid-insoluble material (AIM) of heat-treated maritime pine (P) and pedunculate oak (O) as a function of mass loss. Data grouped in each circle were subjected to the same temperature of treatment. 92
Figure II-3. Relative fixed carbon content (FC*) of untreated and heat-treated wood as a function of mass loss for maritime pine (P) and pedunculate oak (O). Data grouped in each circle were subjected to the same temperature of treatment. 95
Figure II-4. Relative higher heating value (HHV*) of untreated and heat-treated wood as a function of mass loss for maritime pine (P) and pedunculate oak (O). Data grouped in each circle were subjected to the same temperature of treatment. 95
Figure II-5. HHV calculated according to Demirbas (2001) for maritime pine (P) and pedunculate oak (O) as a function of the measured HHV. 96
Figure II-6. Energy yield of maritime pine (P) and pedunculate oak (O) heat-treated under different conditions. Charcoal data comes from Schenkel et al. (1997). 97
Figure III-1. Experimental set-up. 106
Figure III-2. The optical target (d: distance between two successive edges) (a), passage of the optical target through the photomicrosensor (b). 107
Figure III-3. Original data obtained during a test. Tension (black curves) and acceleration (grey curve) recorded during a test (a), with details of the photosensor signal used to determine the two instants t1 and t2 (b). 108
Figure III-4. Searching for peak number and magnitude : example for 4 successive peaks (the vertical double arrow line indicates the peak magnitude) 112
Figure III-5. Determination of some mechanical properties. 114
Figure III-6. Deformation of air dried (a) and saturated (b) spruce during quasi-static compression (ew: earlywood; lw: latewood). 115
Figure III-7. Deformation of air dried, FSP and saturated spruce wood during dynamic compression. (*) : total recovery. 117

Figure III-8. Deformation of air dried, FSP and saturated poplar wood during dynamic compression. (*) total recovery. 118
Figure III-9. Correlation between curve and images during an impact test (air-dried spruce). 119
Figure III-10. Mechanical behaviour of spruce at different moisture contents for quasi-static and impact tests. The resonance of the moving mass is highlighted by a circle at the end of the compression plateau. 120
Figure III-11. Mechanical behaviour of poplar at different moisture contents for quasi-static and impact tests. The resonance of the moving mass is highlighted by a circle at the end of the compression plateau. 121
Figure III-12. Peak analysis (number of peaks in function of its amplitude) of spruce and poplar at different moisture contents. 123
Figure IV-1. Experimental set-up. A) General view; B) Zoom of the trolley and sample fixation (Pierre et al,.2011b). 132
Figure IV-2 Deformation of untreated and heat treated maritime pine during dynamic compression (radial direction). 136
Figure IV-3. Deformation of untreated and heat treated maritime pine during dynamic compression (tangential direction). 137
Figure IV-4. Deformation of untreated and heat treated pedunculate oak during dynamic compression (radial direction). 138
Figure IV-5. Deformation of untreated and heat treated pedunculate oak during dynamic compression (tangential direction). 139
Figure IV-6. Heat treated wood particles after impact (tangential direction). 140
Figure IV-7. Fracture faciès of heat-treated wood submitted to impact device. 141
Figure IV-8. Deformation of heat treated maritime pine during dynamic compression along radial direction. 142
Figure IV-9. Grindability of heat treated maritime pine A) Radial compression; B) Tangential compression. 144
Figure IV-10. Grindability of heat treated pedunculate oak A) Radial compression; B) Tangential compression. 145
Figure IV-11. Absorbed energy versus deformation for maritime pine (A: radial compression; B: tangential compression). 147
Figure IV-12. Absorbed energy versus deformation for pedunculate oak (A: radial compression; B: tangential compression). 148
Figure V-1. Comportement mécanique du peuplier à différents taux d'humidité en compression quasi-statique et dynamique. 154
Figure V-2. Analyse qualitative de la broyabilité du pin maritime et du chêne pédonculé traités thermiquement. 155
Figure A-1. Interface du programme de traitement du signal. 161
Figure A-2. Interface du programme d'analyse des pics. 166
Figure A-3. Série d'images prises avant l'impact permettant de déterminer la vitesse d'impact par analyse d'images. 169
Figure A-4. Résonance lors d'un essai à blanc (A) et lors de la compression de peuplier sec à l'air (B). 170
Figure A-5. Observation des échantillons testés en compression quasi-statique radiale (A) et longitudinale (B). 173

Figure A-6. Compression radiale du bois de pin maritime, traité ou non, soumis à différents taux de déformation: A) 1mm/min; B) 10mm/min. 174

Liste des tableaux

Tableau I-1. Répartition moyenne (% massique) des composants chimiques du bois de conifère et de feuillus (Sjöström, 1993). 25
Tableau I-2. Classification des extractibles selon le type d'extraction. 30
Tableau I-3. Modèle prévisionnel du comportement tridimensionnel élastique du bois (Guitard, 1987)..... 38
Tableau I-4. Estimation du degré d'importance des facteurs d'influence sur la consommation énergétique au broyage de la biomasse (d'après Temmerman, 2011). 53
Table II-1. Treatment Durations and Maximum Temperatures for the Six Tests Reported in the Present Work..... 88
Table II-2. Mass Loss of Heat-Treated Maritime Pine and Pedunculate Oak. 90
Table II-3. Chemical Analyses of Maritime Pine and Oak Woods. 91
Table II-4. Proximate Analyses and Higher Heating Value (HHV) of Maritime Pine and Oak Woods. . 94
Table II-5. Linear Regressions of Biomass Properties as a Function of Loss (ML) due to Torrefaction. 98
Table III-1. Influence of deformation rate and moisture content on some mechanical properties of air-dried poplar (A) and saturated poplar (B). 124
Table IV-1. Mass loss of heat-treated maritime pine and pedunculate oak. 134
Table IV-2. Some mechanical properties of heat treated maritime pine and pedunculate oak tested along radial and tangential direction. 149
Tableau V-1. Régression linéaire de quelques propriétés du pin maritime et du chêne pédonculé en fonction de la perte de masse (PM). 153
Tableau A-1. Comparaison de la vitesse d'impact mesurée par analyse d'image et déterminée par intégration de l'accélération. 170
Tableau A-2. Perte de masse du pin maritime traité thermiquement. 172
Tableau A-3. Caractéristiques mécaniques du Pin maritime, traité ou non, soumis à différents taux de déformation en compression radiale. 176
Tableau A-4. Caractéristiques mécaniques du Pin maritime, traité ou non, soumis à différents taux de déformation en compression longitudinale. 177

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La perspective d'un épuisement des carburants d'origine fossile et la volonté grandissante de lutter contre le réchauffement climatique ont relancé l'intérêt des décideurs et de l'opinion publique pour les biocarburants. Développés depuis le début des années 70, les biocarburants dits de première génération sont actuellement les principaux substituts aux carburants d'origine fossile existant sur le marché. Mais les nombreux inconvénients liés à leur utilisation ont peu à peu conduit au développement des biocarburants dits de seconde génération. Contrairement à ceux de première génération ils présentent l'avantage notable d'utiliser la partie ligno-cellulosique des plantes qui peut ainsi être valorisée via une gazéification suivie d'une synthèse Fischer-Tropsch. A terme une valorisation des déchets organiques est envisagée. Mais la dispersion énergétique et géographique de la biomasse ainsi que les nombreuses contraintes liées au processus de fabrication nécessitent de trouver un système de préconditionement adéquat. Le matériau utilisé devra en effet être homogène, concentré énergétiquement, stockable et facilement transportable. Il devra aussi être facilement broyable en vue de son injection sous pression dans les gazéifieurs. Le projet ANR-TORBIGAP (TORréfaction et conditionnement de la Biomasse en vue de l'Injection dans un réacteur de GAzéification sous Pression) tente de proposer une solution à ces obstacles et la solution envisagée consiste à torréfier la biomasse afin de la rendre plus adaptée à sa transformation en biocarburants.

Le bois, souvent décrit comme « plus vieux matériau d'avenir », est redécouvert ces dernières années grâce notamment à la prise de conscience écologique de l'opinion publique. Il retrouve sa place d'antan comme matériau noble dans la construction et l'ameublement mais aussi comme source d'énergie. Surtout utilisé comme combustible de chauffage sous forme de plaquettes, de buches ou de granulés, il est depuis le développement des biocarburants de seconde génération envisagé comme source potentielle de matière première. Son intérêt est d'autant plus important qu'il constitue la ressource la plus importante de biomasse disponible à l'heure actuelle. Il a donc été particulièrement étudié au cours de ce projet.

Piloté par le Cirad, le projet ANR TORBIGAP regroupe différents partenaires travaillant chacun sur une tâche définie. L'IFP Energies nouvelles est ainsi chargé de l'ingénierie du projet et de l'estimation de son coût. Le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) travaille sur l'optimisation du broyage du bois testé en grandeur nature par la société Cockerill Maintenance et Ingénierie. L'UTC (Université de Technologie de Compiègne) travaille elle sur la formulation des poudres afin d'améliorer le rendement du procédé de gazéification. Enfin l'AgroParisTech/ENGREF (L'École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts) a développée entre autre un modèle dédié à la compréhension du comportement du bois à des températures supérieures à 200°C.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre de ce même projet et son objectif global est de caractériser le bois traité thermiquement à des températures comprises entre 200 et 300°C. Il a surtout été question d'évaluer la broyabilité et les

modifications chimiques et énergétiques du bois traité thermiquement. Cela a permis de donner de nouveaux éléments sur la faisabilité de la torréfaction comme système de préconditionnement.

Afin d'accompagner le lecteur et lui permettre d'entrer plus facilement dans le sujet, des éléments bibliographiques sont présentés dans le premier chapitre. Il est principalement question de notions relatives au matériau bois et au traitement thermique, le contexte global de l'étude y est également décrit.

Le second chapitre traite des modifications chimiques et énergétiques subies par le bois lors de son traitement thermique. Preuve de la dimension internationale des problématiques soulevées par cette thèse, l'ensemble de ces analyses a été réalisé au Brésil dans le cadre du programme de coopération scientifique franco-brésilien CAPES/COFECUB. Elles ont été menées à l'ESALQ/USP (Escola Superior de Agricultura « Luiz de Queiroz », Université de São Paulo) au sein du laboratoire LQCE (Laboratório de Química, Celulose e Energia).

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental dédié à l'étude du comportement du bois soumis à d'importants taux de déformation. La conception et fabrication du dispositif a été la clef de voute de ce travail. Totalement inédit et conçu spécifiquement en vue de répondre aux objectifs de la thèse, il s'est vu consacrer la majeure partie du temps de recherche et des investissements de cette thèse. Afin d'illustrer ses capacités, le comportement du bois équilibré à différentes humidités est dans ce chapitre évalué en compression dynamique.

Le quatrième chapitre permet la mise en œuvre de ce nouveau dispositif expérimental dans le contexte générale de l'étude. Des échantillons jumeaux à ceux utilisés pour les analyses chimiques et énergétiques (chapitre 2) ont été testés en compression dynamique dans la direction radiale et tangentielle. L'objectif principal était d'évaluer le comportement du bois traité thermiquement à l'impact et d'estimer à partir de quelles intensités de traitement la broyabilité est significativement augmentée.

REVUE DE LITTERATURE

1. Contexte

1.1. CONSTAT

Au 19ème siècle, la révolution industrielle qu'ont vécue les pays développés leur a permis de connaître une forte croissance économique et démographique. Durant cette période et pendant une bonne partie du 20ème siécle, la prospérité d'un pays était alors évaluée en termes démographique et économique et reposait surtout sur l'utilisation importante des ressources naturelles. Mais les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979, ainsi que les catastrophes industrielles des années 80 (Tchernobyl, Exxon Valdez, usine de Bopal…) ont fait prendre conscience aux décideurs de la nécessité d'associer la protection de l'environnement au développement économique. C'est ainsi qu'en 1987 apparait la notion de développement durable lors de la 42ème session des Nations Unies. Le rapport Brundtland définit alors simplement le développement durable comme « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs » rappelant les propos de Saint Exupery : « Nous n'héritons pas de la Terre de nos ancêtres, nous l'empruntons à nos enfants ». Ce terme sera largement médiatisé lors du Sommet de la Terre de Rio en 1992 où l'augmentation de l'utilisation des matières premières et des énergies renouvelables sera définie comme l'un des principes fondamentaux du développement durable. Le Sommet de Rio a conduit à l'adoption du programme Action 21 et donné le coup d'envoi d'un vaste programme de préservation de l'environnement. Bien que certains décrets du programme Action 21 soient perfectibles et n'ont parfois jamais été mis en œuvre, ils ont mis les Etats dans une logique de réflexion et de négociation sur les conduites à adopter en vue de les préparer à l'adoption d'un protocole bien plus contraignant établi à Kyoto en 1997. La signature du protocole de Kyoto par 172 pays (ratifié en 2010 par seulement 141 pays) a véritablement déclenché les négociations sur le climat dont l'objectif principal était de limiter son réchauffement. Les engagements fixés sont alors différents d'un pays à l'autre, en moyenne il s'agit de diminuer de 5,2%, par rapport aux émissions de 1992, l'émission de six gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, N_2O, SF_6, HFC et PFC) entre 2008 et 2012. L'Union Européenne (UE) aura elle un objectif de réduction de 8% (stabilisation pour la France) qui pourrait être d'ailleurs atteint d'ici 2012. Afin de montrer sa forte implication dans la lutte contre le réchauffement climatique et d'accroître son indépendance énergétique face à la raréfaction des énergies fossiles, l'UE est allée plus loin que les objectifs de Kyoto et les Etats membres ont adopté en 2008 le paquet « énergie-climat ». Cette directive fixe les mesures opérationnelles visant à atteindre les objectifs de réduction de 20% des émissions de GES (Gaz à Effets de Serre) dans le secteur industriel, d'atteindre une proportion de 20% d'énergies renouvelables dans la consommation énergétique totale et une part de 10 % de biocarburants dans la consommation de

carburants d'ici 2020 (Pottering et Necas, 2009). Compte tenu de la production de biocarburants de l'UE en 2006 (1,4%), cet objectif est colossal.

A l'heure actuelle, il existe trois grandes générations de biocarburants qui se distinguent les unes des autres par la nature de la matière première utilisée et l'état d'avancement de la filière. La première génération de biocarburants est produite à partir des tiges (canne à sucre) et d'organes de réserve de certaines plantes comme le maïs, le blé, le colza ou encore la betterave. La seconde génération utilise quant à elle la partie ligno-cellulosique de tout type de matière végétale (résidus sylvicole ou agricole, déchets verts…), elle permet une valorisation intégrale de la plante tout en mobilisant une gamme bien plus large de biomasse. La troisième et dernière génération de biocarburants existant est celle des algocarburants. Cette filière utilise les lipides synthétisés par des micro-algues pour produire du biodiesel.

Seuls les biocarburants de première génération sont produits à l'échelle industrielle, la seconde et troisième génération n'étant encore qu'au stade du pilote industriel, voir de la recherche. Leur production industrielle n'est prévue qu'à l'horizon 2015-2020. Face aux critiques quant à l'utilisation de biocarburants de première génération (cf § 1.2.2), les espoirs se tournent plutôt vers ceux de seconde génération dont la contribution dans la part totale de biocarburants devra être le double de celle des biocarburants de première génération (Pottering et Necas, 2009).

1.2. LES BIOCARBURANTS DE PREMIERE GENERATION

1.2.1. Description

Il existe aujourd'hui deux grandes filières de production de biocarburants de première génération. La filière « bioethanol » dont les produits finaux sont le bioethanol et son dérivé l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE) et la filière « biodiesel » dont les produits finaux sont de l'huile végétale et son dérivé le biodiesel (ou ester méthylique d'huile végétale, EMHV). Les principales étapes de production de biocarburant de ces deux grandes filières sont illustrées dans la figure I-1.

Le bioéthanol est principalement produit à partir de sucres présents dans la betterave, le blé, la canne à sucre ou encore le maïs. Il peut être directement incorporé dans les moteurs à essence actuels jusqu'à 10% en volume. Au-delà, des adaptations sont nécessaires. La technologie « flex-fuel », très développée au Brésil notamment, permet d'utiliser aussi bien de l'essence que du bioéthanol. Les mélanges contiennent alors des proportions élevées de bioéthanol, jusqu'à 85% en volume pour l'E85. L'ETBE, beaucoup plus stable, est souvent préféré au bioéthanol. Il peut être incorporé jusqu'à 15% en volume dans l'essence. Le

biodiesel est surtout produit à partir de colza, il est incorporé à hauteur de 7% en volume dans les moteurs diesel classiques.

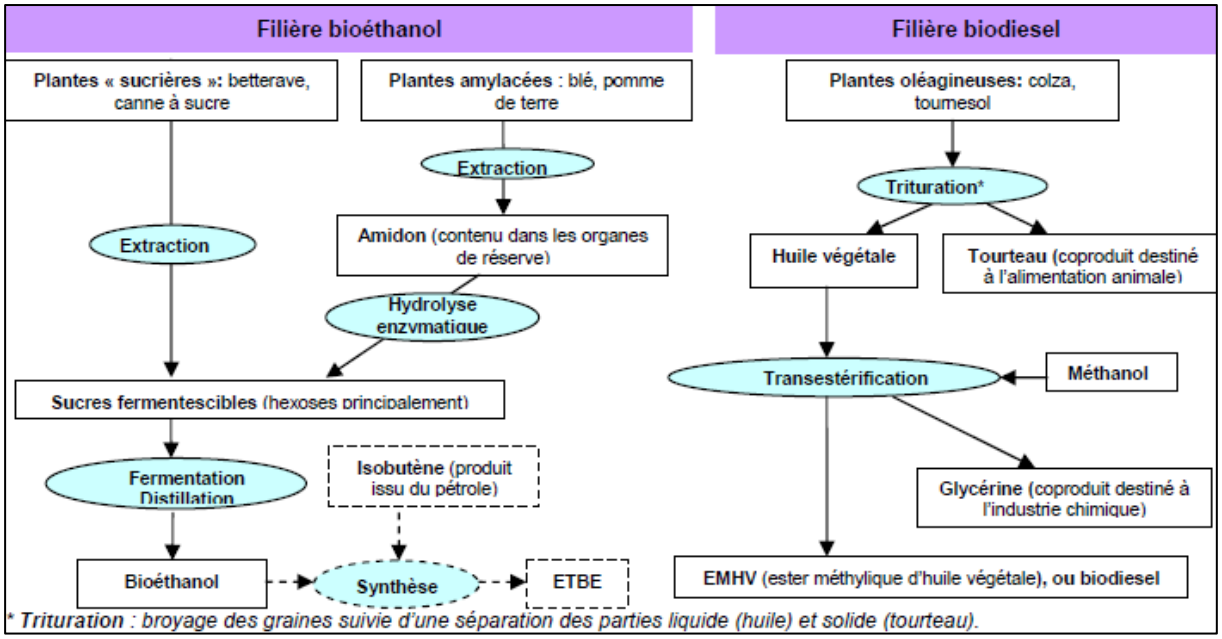


Figure I-1. *Les principales étapes des filières de production de biocarburants de 1ère génération (Departe, 2010).*

C'est à partir des années 70 que les biocarburants de première génération se sont développés au Brésil et aux Etats-Unis, il faudra attendre 1992 et la réforme de la politique agricole commune (PAC) pour assister au lancement des biocarburants en France et en Europe. L'objectif était alors économique et permettait d'offrir aux agriculteurs de nouveaux débouchés et de créer des emplois dans le but de redynamiser les zones rurales. Plus récemment, ce sont surtout des objectifs environnementaux et géopolitiques qui ont contribué au développement de la filière.

En France, pour atteindre ses objectifs, le gouvernement utilise deux recours économiques. Le premier est une exonération partielle de la taxe intérieure de consommation des produits pétroliers (TIC) s'appliquant sur les biocarburants. En 2008 cette taxe s'élevait à 42,84 €/hl pour le gazole et à 60,69 €/hl pour l'essence alors qu'elle était de 20,44 €/hl pour le biodiesel et à 33,69 €/hl pour le bioéthanol (Departe, 2010). En 2005, la loi de finances ajoute à cette première taxe, la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP) dont l'objectif était d'inciter les distributeurs de carburants à incorporer des biocarburants dans leurs produits. En fait, ces deux recours sont complémentaires, la TGAP permet le développement de la filière et l'exonération de la TIC permet de compenser les surcoûts de la production de biocarburants.

1.2.2. Les limites des biocarburants de première génération

En 2005, un rapport-bilan de la politique de soutien aux biocarburants a montré des résultats économiques mitigés (Prévot et al., 2005). Cette étude montre en effet que depuis de nombreuses années l'exonération de la TIC compensait les producteurs bien au-delà des surcoûts de production révélant une politique bien coûteuse. A ceci s'ajoute la faible création d'emplois dans le secteur agricole qui s'apparentait en fait plus à un maintien du nombre d'emplois qu'à une création pure et simple d'emplois en zones rurales prévue initialement (Prévot et al., 2005).

Au bilan économique plus que moyen s'ajoute un bilan environnemental très controversé. De récentes études réalisées de par le monde (ADEME 2010) annoncent une réduction d'émissions de GES allant de 30 à 60% par rapport à leurs équivalents fossiles alors que les prévisions initiales tablaient sur une réduction de 60 à 80% avant 2002. Pour certaines filières il y même des incertitudes sur l'existence d'un vrai gain environnemental. En fait aucun biocarburant n'est véritablement « vert » puisqu'ils sont tous encore mélangés à la pompe avec les carburants d'origine fossile qu'ils sont censés remplacer. C'est surtout la phase de production qui pose problème. Pour avoir des rendements suffisants, il est nécessaire d'avoir des sols fertiles et de faire de l'agriculture intensive. Ceci s'accompagne inévitablement de l'utilisation d'engrais azotés qui conduit à la formation de protoxyde d'azote 200 fois plus « réchauffant » que le CO_2 ! Ainsi, même si les gaz à effet de serre sont globalement réduits par rapport à l'utilisation de carburants fossiles, les biocarburants ne produisent au final que 1,5 à 5L de biocarburants pour 1L de pétrole fossile utilisé (Fery, 2011).

En fait, seule la production d'éthanol à partir de cannes à sucre au Brésil fait l'unanimité en présentant un bilan environnemental positif à condition bien sûr qu'elle n'engendre pas un changement d'affectation des terres. La canne à sucre, cultivée sur 1% du territoire brésilien, comblerait 50% de la consommation brésilienne de carburants. Les impacts sur la biodiversité, les sols et la ressource en eau d'une intensification des cultures énergétiques ne sont également pas négligeables (FAO, 2008).

Des limites apparaissent également au niveau géopolitique. L'objectif fixé par l'Europe d'accroître son indépendance énergétique en limitant les importations d'énergies fossiles semble délicat à atteindre. Une substitution importante de ce type d'énergie par des biocarburants de première génération nécessiterait en effet une quantité de terres largement supérieure aux surfaces disponibles (Prévot et al., 2005). D'autre part, la substitution des cultures alimentaires en cultures énergétiques implique une compétition directe entre ces deux modes de cultures possibles. Le développement et l'expansion du secteur des biocarburants contribuent alors à faire monter le prix des denrées alimentaires à

moyen terme et à accroître l'insécurité alimentaire des catégories de population les plus défavorisées des pays en développement (OCDE, 2008).

Finalement, le bilan mitigé des biocarburants de première génération a contribué à reporter tous les espoirs vers ceux de seconde génération. De meilleurs bilans environnementaux, des rendements plus élevés et surtout la non compétition entre usage alimentaire et non alimentaire des produits agricoles sont les principaux avantages attendus.

1.3. LES BIOCARBURANTS DE SECONDE GENERATION COMME ALTERNATIVE A L'UTILISATION DES CARBURANTS D'ORIGINE FOSSILE

Deux grandes filières de production de biocarburants de seconde génération sont envisagées. La voie biochimique qui permet d'obtenir du bioéthanol selon un procédé relativement proche de celui utilisé dans la fabrication de bioéthanol de première génération et la voie thermochimique permettant d'obtenir du gazole de synthèse, du kérosène, du méthanol, de l'éthanol ou encore du diméthy-ether (DME). Les procédés de synthèse y sont différents de ceux utilisés dans la production de biogazole de première génération.

Ces deux procédés ont l'avantage de convertir l'intégralité de la biomasse et notamment la partie ligno-cellulosique de grands nombres de végétaux.

1.3.1. Les types de biomasses envisagés et les problèmes liés

Dans le domaine énergétique, la biomasse se définit comme l'ensemble des matières d'origine végétale, animale ou fongique pouvant devenir source d'énergie. Cependant, seule la biomasse végétale, parce qu'elle contient de la cellulose, est adaptée à la production de biocarburants de seconde génération. Les trois principales filières d'approvisionnement en biomasse sont la filière des déchets industriels, des résidus agricoles et sylvicoles et des cultures énergétiques dédiées. De manière à ne pas retomber sur les écueils soulevés par la production des biocarburants de première génération, cette dernière filière devra être utilisée en dernier recours. La quantité importante de la ressource et son faible coût sont des avantages indéniables au développement de ce type de carburants.

Dans la filière « déchets industriels » ce sont surtout les résidus provenant de la transformation du bois et les co-produits des industries agro-alimentaires qui peuvent être mobilisés. Cette ressource est facilement mobilisable et pour partie utilisée par d'autres

filières déjà matures comme les filières bois énergie ou papetières. La mobilisation de cette ressource pour la production de biocarburants entrainerait donc une concurrence inévitable entre les filières qui peut, à plus ou moins long terme, être préjudiciable. En fait, dans ces déchets industriels seuls les bois de rebus ne sont pas utilisés. Mais à cause de leur très grande dispersion et de leur pollution (une partie de ces bois est traitée chimiquement) cela nécessiterait la mise en place d'un système de collecte et de traitement coûteux qui n'existe pas à l'heure actuelle. Il est cependant intéressant de noter que des recherches ont lieu dans ce domaine. Girods (2008) a ainsi étudié la valorisation énergétique des déchets de panneau de particules. Grâce à un procédé multi-étagé, l'azote présent dans les colles est dans un premier temps éliminé par pyrolyse. Le produit alors formé est converti en un gaz riche en hydrogène et monoxyde de carbone utilisable dans divers procédés de valorisation énergétique.

La filière des résidus agricole et sylvicole représente une ressource disponible de 15,7 millions de tonnes de matière sèche. Globalement, les résidus agricoles sont constitués de toute la matière végétale qui est laissée sur le sol après la récolte (paille de céréales, cannes de maïs…), cela représente 6.6 millions de tonnes disponibles (Departe, 2010). Les résidus forestiers quant à eux sont essentiellement constitués de résidus dits « hors forêt », majoritairement issus de l'élagage de haies ou d'arbres isolés, et de résidus forestiers (rémanents, bois d'éclaircie), cela représente 9,1 millions de tonnes disponibles (Departe, 2010). Théoriquement, cette filière permettrait la production de 2,7 Mtep de biocarburant si ces résidus étaient utilisés en totalité. Mais compte tenu des objectifs en terme de biocarburants fixés pour 2020 et en faisant l'hypothèse que les quantités de biocarburants de première génération n'augmenteront pas, les gisements en résidus agricole et sylvicole ne suffiront pas. La mise en place de cultures énergétiques dédiées semble donc inévitable et nécessaire.

Différentes espèces végétales sont envisagées à ce propos. Elles présentent toutes les mêmes caractéristiques générales. Ce sont des espèces robustes à hauts rendements en matière sèche pouvant se développer sur des terres marginales avec peu d'engrais. Cela permet d'obtenir des rendements de biomasse à l'hectare important et donc des rendements énergétiques surfaciques élevés bien supérieurs à ceux obtenus grâce à la première génération de biocarburants. Actuellement, des espèces annuelles comme le sorgho fibre (*Sorghum bicolor*) ou le triticale (*Triticosecale*), des espèces fourragères comme la luzerne (*Medicago sativa*) et la fétuque (*Festuca*) ou encore des espèces pérennes herbacées comme le miscanthus ou ligneuses provenant des taillis à courte rotation (TCR) ou des taillis à très courte rotation (TtCR) sont envisagées.

Les différents types de biomasse pouvant être utilisés montrent bien que la matière première nécessaire à la fabrication des biocarburants de seconde génération est, de par sa provenance variée, très hétérogène, dispersée et énergétiquement peu concentrée. Il serait donc peu rentable aussi bien sur le plan économique que énergétique de l'utiliser

directement. Une étape de prétaitement est indispensable avant son utilisation dans les processus de fabrication de biocarburants. En fonction des voies de synthèse choisies cette étape peut prendre différentes formes. La nature de la biomasse mobilisée a une influence sur le rendement des procédés (Ballerini, 2006).

Il est pour finir intéressant de noter que des matières d'origine animale peuvent aussi être utilisées dans la production de biocarburants de seconde génération (gazeification des résidus d'élevage).

Dans ce travail, seul le bois a été étudié. Il est cependant important de noter qu'un travail similaire à celui présenté ultérieurement peut être réalisé avec d'autres types de biomasse.

1.3.2. La voie biochimique

De manière générale, la production de bioéthanol de seconde génération suit les mêmes étapes que celle de première génération (figure I-1). Cependant, de par la nature très différente de la biomasse utilisée, de nouvelles étapes de production doivent être ajoutées et d'autres, déjà existantes, doivent être modifiées. Une étape de prétraitement (mécanique, physico-chimique ou chimique) est nécessaire afin de rendre accessible les molécules de cellulose, majoritairement utilisées lors de la production de bioéthanol de seconde génération. A ce jour, l'explosion à la vapeur est le procédé de prétraitement le plus mature. Il consiste à porter le matériau à haute température (entre 160 et 270°C) par injection de vapeur saturée sous haute pression (10 à 50 bar) pendant un temps court puis à pratiquer une détente brutale jusqu'à pression atmosphérique. Il se produit alors une déstructuration de la matrice ligno-cellulosique, une hydrolyse partielle des hémicelluloses et un début de transformation de la lignine rendant finalement les molécules de cellulose bien plus accessibles (Broust et al., 2008). L'étape d'hydrolyse enzymatique doit être modifiée afin de permettre la dégradation de la cellulose en hexoses et des enzymes spécifiques doivent être utilisées. C'est également le cas lors de l'étape de fermentation des hexoses qui nécessite des levures particulières. Pour finir, le mélange obtenu en fin de procédé permet, comme dans le procédé de première génération, d'obtenir du bioéthanol. Il est cependant plus dilué ce qui rend l'étape de distillation finale bien plus énergivore.

A l'heure actuelle, ces étapes font encore l'objet de recherches principalement menées par l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) et l'IFP Energies nouvelles.

1.3.3. La voie thermochimique

La voie thermochimique de production de biocarburants de seconde génération est composée de deux grandes étapes : une étape de gazéification de la biomasse suivie d'une synthèse du carburant à partir du gaz obtenu. A partir du gaz obtenu deux voies de synthèse

de carburant sont possibles, elles permettent d'obtenir des carburants gazeux d'une part (DME, méthanol et éthanol) et d'autre part des carburants liquides (diesel et kérosène). Alors que les carburants gazeux ne peuvent pas encore être utilisés dans les moteurs classiques, la voie la plus prometteuse est celle de la production de gazole par la voie liquide dite BtL (Biomass to Liquids). Elle présente l'énorme avantage de produire du gazole directement compatible avec les moteurs diesel actuels et de nécessiter de plus faibles investissements dans les systèmes de distribution. C'est cette voie qui est présentée dans ce travail.

La figure I-3 présente les deux grands procédés de production de biogazole de seconde génération. Globalement, ces procédés suivent les mêmes étapes. Ils ne diffèrent que par le type de prétraitement de la biomasse et par la source énergétique utilisée pour la production du dihydrogène nécessaire dans l'étape d'ajustement du ratio H_2/CO.

1.3.3.1. Le prétraitement de la biomasse

La biomasse est une ressource aux propriétés variables, dispersée et énergétiquement peu concentrée (cf. § 1.3.1). Il apparaît donc nécessaire de la transformer en un produit intermédiaire mieux adapté à sa transformation en biocarburants. Plus précisément il s'agit d'obtenir un produit homogène, dense énergétiquement, bien adapté au transport et à l'alimentation sous pression des gazéifieurs. Afin de parvenir à ces objectifs, deux types de prétraitement sont envisagés : la pyrolyse rapide et la torréfaction.

- **La pyrolyse rapide**

La biomasse qui a été préalablement séchée et broyée subit une étape de pyrolyse rapide (température de 500°C pendant quelques secondes) qui conduit à un produit intermédiaire (slurry) formé d'une biohuile, de particules de charbon en suspension et d'un mélange de gaz (CO_2, CO, H_2, CH_4…) dans des proportions moindres. Les biohuiles sont d'un aspect comparable au pétrole et contiennent des centaines de composés chimiques en proportions variables (phénols, sucres, alcools, acides organiques, composés aromatiques…). Ce sont elles qui sont directement injectées dans les gazéifieurs. Le rendement énergétique de cette réaction est d'environ 75% (His, 2007).

- **La torréfaction**

Contrairement à la pyrolyse rapide, la torréfaction n'intervient pas au même moment dans la phase de prétraitement de la biomasse et, plus généralement, dans le processus de mise au point des biocarburants de seconde génération (figure I-3). Comme cela est décrit en détail dans la partie 3 de cette revue de littérature, la torréfaction est un traitement thermique de la biomasse sous atmosphère inerte à des températures pouvant aller jusqu'à 300°C. C'est un processus moins exigeant énergétiquement que la pyrolyse rapide et qui

présente l'avantage de faciliter le broyage de la biomasse et d'obtenir de fines particules adaptées à l'injection dans les gazéifieurs. Contrairement au prétraitement par pyrolyse, la torréfaction intervient donc plutôt en amont de l'étape de broyage de la biomasse.

Le but du travail présenté dans ce mémoire est justement d'évaluer les tenants et les aboutissants de ce procédé comme moyen de prétraitement de la biomasse avant son injection dans les gazéifieurs.

1.3.3.2. La gazéification

La gazéification est la transformation thermique et chimique d'un combustible généralement solide (charbon, biomasse…) en présence d'un réactif gazeux (oxygène, vapeur d'eau, hydrogène…) (Ballerini, 2006). La première étape est toujours une réaction de pyrolyse formant du charbon suivie d'une étape de gazéification à proprement dit qui, selon l'utilisation finale du gaz formé, met en jeu différentes réactions chimiques. Dans le cas de production de biocarburants de seconde génération, le charbon de bois réagit avec la vapeur d'eau à une température de 1400°C dans le cas d'un procédé à flux entrainé et de 900°C dans le cas d'un procédé à lit fluidisé. Un gaz de synthèse (Syngas) est alors formé selon la réaction suivante (Deglise et Donnot, 2004) :

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \ (\Delta H_0 = +131.79\ kJ.mol^{-1})$$

Le gaz de synthèse peut ensuite être transformé en hydrocarbure par synthèse Fischer-Tropsch. Cette réaction est décrite ultérieurement.

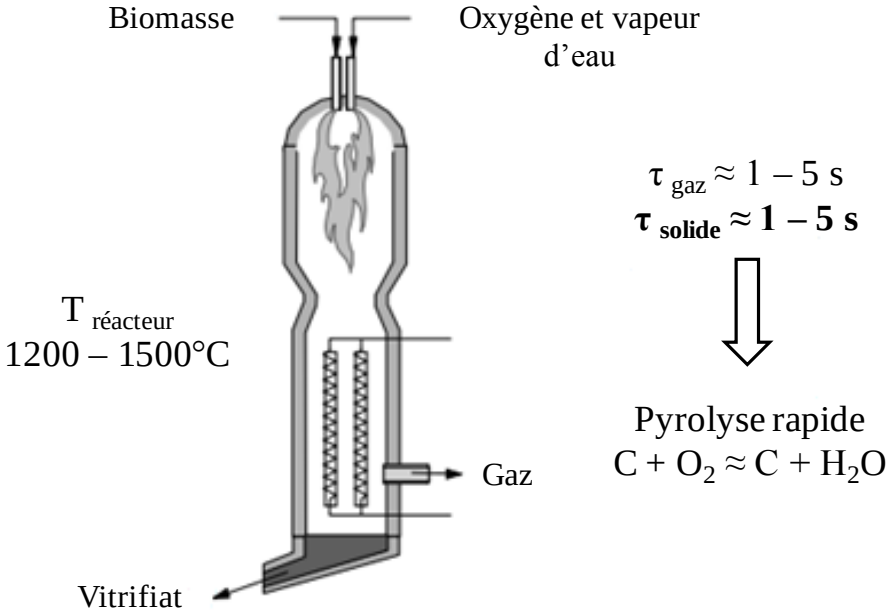


Figure I-2. *Schéma de principe d'un gazéifieur à lit entraîné (Mauviel et al., 2009).*

A l'échelle industrielle la technologie dite « à lit entraîné » est aujourd'hui la plus pertinente dans la fabrication de biocarburants. Malgré la quantité importante de suies produites lors des réactions de craquage des goudrons, cette technologie permet de produire un gaz de bonne qualité (Broust et al., 2008).

1.3.3.3. La purification et l'ajustement

L'étape de purification permet d'éliminer les impuretés (goudrons, particules, gaz non nécessaires…) présentes dans le mélange après l'étape de gazéification. De l'hydrogène est ensuite ajoutée afin de rendre l'étape suivante plus rentable, le rapport H_2/CO qui était jusque-là d'environ 1 va être doublé. C'est l'étape d'ajustement (étape de water-gas shift). En fonction de la source d'énergie utilisée pour la production du dihydrogène nécessaire à l'étape d'ajustement, deux types de procédés se distinguent : les procédés auto-thermiques où une partie de la biomasse est utilisée pour fabriquer ce dihydrogène (H_2 – BIOM) et les procédés allo-thermiques où le dihydrogène est obtenu par une source énergétique extérieure (H_2 – ELEC et H_2 – GAZ) (Departe, 2010).

1.3.3.4. La synthèse Fischer-Tropsch et le raffinage

La réaction de synthèse Fischer-Tropsch a été découverte en 1923 par deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch. Au cours de ce procédé le monoxyde de carbone (provenant du charbon formé lors de l'étape de pyrolyse précédant la gazéification) et l'hydrogène sont catalysés en vue de former un mélange d'hydrocarbures composé d'un mélange de diesel-kérosène et de bionaphta :

$$(2n+1)H_2 + nCO \leftrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Le fer, le cobalt, le rutherium ou encore le nickel sont les principaux catalyseurs utilisés au cours de cette réaction, d'autres sont à l'étude comme le platine ou le palladium. En fonction du catalyseur choisi, la synthèse donnera du diesel ou du kérosène.

Le mélange d'hydrocarbures obtenu est ensuite distillé afin de les séparer, c'est l'étape de raffinage (Departe et al., 2006).

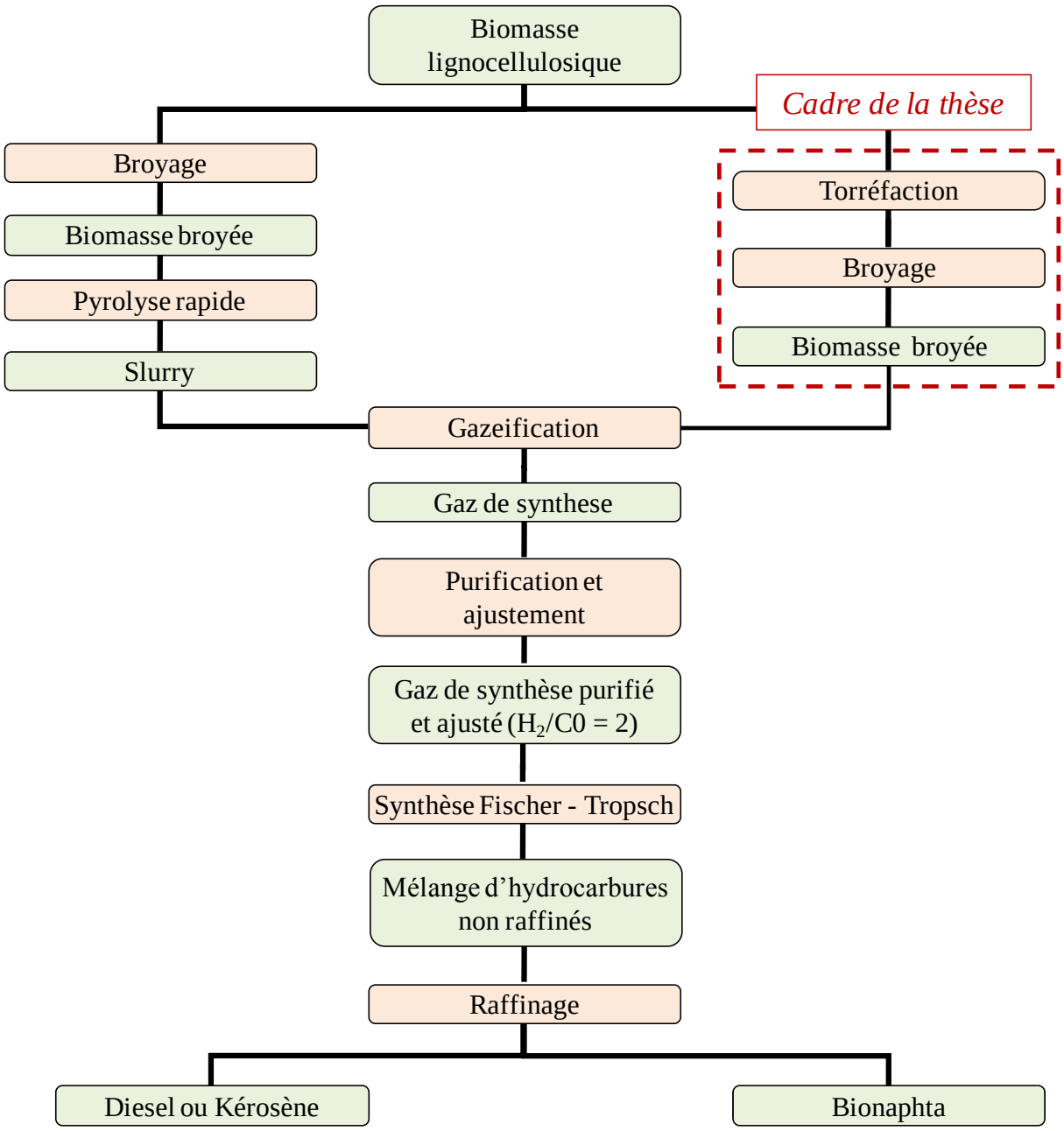


Figure I-3. *Les différents procédés de production de gazole de seconde génération par voie thermochimique (d'après Departe, 2010).*

1.4. LIMITES, FAISABILITE ET INCERTITUDES DES BIOCARBURANTS DE SECONDE GENERATION

A l'heure actuelle les biocarburants de seconde génération sont encore au stade de la recherche et leur production commerciale n'est pas attendue avant l'horizon 2020. Un travail de recherche important est actuellement fourni pour lever les derniers verrous technologiques et des pilotes industriels sont en voie de construction. Cette étape est

indispensable avant une production commerciale. Lancé en 2010 le projet BioTfueL vise ainsi à développer une chaîne de production de biocarburants de 2ème génération de type gazole et kérosène. Il rassemble des organismes de R&D (IFP Energies nouvelles et le CEA) et des industriels (Axens, Sofiprotéol, Total et Uhde). Un démonstrateur BtL (« Biomass to Liquid ») de production de biocarburants de 2ème génération est également en développement sur le site de Bure-Saudron (Meuse). En phase d'étude depuis plusieurs années, son exploitation est annoncée sur 20 ans à partir de 2015.

Cependant, malgré un développement encore peu important, certaines études soulèvent déjà les premières limites à une utilisation massive des biocarburants de seconde génération. Les technologies, encore éloignées du stade commercial, rendent les coûts de production élevés. Associée à une concurrence accrue entre les différentes filières de valorisation de la matière ligno-cellulosique des plantes (industries papetière, industries de la trituration…), l'utilisation des biocarburants de seconde génération est peu viable à l'heure actuelle sur un plan économique. Les limites ne sont pas qu'économiques puisque, sur un plan environnemental, des doutes émergent. Même si sur un plan « bilan carbone » l'utilisation de ce type de biocarburants est a priori bonne, d'un point de vue « biodiversité » les premiers bilans semblent en revanche plutôt mitigés. En effet, une utilisation incontrôlée de ce type de carburants entraînerait des prélèvements forestiers bien trop importants qui influenceraient considérablement la typologie des sols et de la biodiversité forestière. Cacot et al. (2006) ont réalisé une étude basée sur l'analyse des chantiers bois énergie en France et proposent des techniques sylvicoles simples intégrant la récolte des rémanents destinés à la filière bois énergie et qui s'inscrivent dans le cadre d'une gestion durable de la forêt. A partir de critères simples de terrain, ces auteurs évaluent ainsi la sensibilité des sols à la récolte de rémanents et proposent des moyens techniques à mettre en œuvre lors de la récolte pour préserver la fertilité des sols.

2. Le matériau bois

Le bois est un matériau d'origine biologique, il est donc très variable et ses propriétés sont différentes selon les espèces et à l'intérieur même d'un même arbre. Globalement, le bois présente trois grandes caractéristiques. C'est un matériau orthotrope anisotrope, hygroscopique et poreux dont la structure et l'anatomie est propre à chacune des espèces. La partie qui suit entend montrer les relations pouvant exister entre ces caractéristiques. Il est notamment intéressant de s'attarder sur les relations existantes entre les différentes étapes de sa formation ainsi qu'entre sa structure finale et ses propriétés d'usage.

2.1. DE L'ARBRE A LA MOLECULE

2.1.1. Structure anatomique

Le bois est un ensemble de tissus à parois lignifiées. Sur l'arbre vivant il remplit de nombreuses fonctions allant de la conduction de la sève jusqu'au soutien mécanique en passant par le stockage, la restitution, l'élaboration et la transformation chimique de substances. Les arbres grandissent et le bois se forme par divisions et différentiation de cellules nouvelles. Les cellules dites méristématiques forment des tissus (méristème) que l'on retrouve dans l'arbre sous deux formes. Les premiers sont les méristèmes apicaux situés à l'extrémité des racines et dans les bourgeons de la tige et des rameaux. Ils sont responsables de la croissance en hauteur de l'arbre et par différentiation des cellules méristématiques, seront à l'origine de l'épiderme, du xylème primaire et du phloème primaire. Les seconds sont des méristèmes latéraux formant de minces manchons de cellules que l'on retrouve sur toute la longueur de la tige, des rameaux ou des racines. Il existe deux types de méristèmes latéraux, l'assise subéro-phellodermique située sous l'écorce responsable de la formation de tissus protecteurs (liège et phelloderme) et le cambium responsable de la formation des tissus ligneux.

Dans les régions tempérées le cambium cesse de fonctionner en hiver, il reprend son fonctionnement lors de la reprise de l'activité de végétation en mettant en place une nouvelle couche de cellules distincte de la couche précédente. Ces couches successives sont appelées « cernes annuelles ». Pendant la même année, les saisons influencent l'activité cambiale de telle sorte qu'il est possible de distinguer plus ou moins nettement le bois formé au printemps (bois initial) de celui formé pendant l'été (bois final). La largeur de cerne n'est pas constante dans un même arbre, elle varie en fonction des conditions de croissance d'une année à l'autre, de la nature des sols, de l'espèce, de la position dans l'arbre... Pour les conifères par exemple, plus les largeurs de cernes sont faibles, plus le bois est dense.

Après quelques années de fonctionnement, le parenchyme mis en place par le cambium meurt. Le bois se transforme pour former le duramen, c'est le processus de duraminisation. Lorsque celui-ci est coloré il se distingue parfaitement du bois encore vivant appelé aubier, on parle alors de duramen. Si la distinction n'est pas évidente on parle de bois parfait. Cependant, la dénomination duramen est très souvent utilisée dans les deux cas.

Le bois est un matériau orthotrope, ses propriétés sont communément étudiées sur trois plans perpendiculaires les uns aux autres, appelés plans ligneux. Ils correspondent aux trois directions d'anisotropie (figure I-4) :

- la direction longitudinale (L) parallèle au sens des fibres,
- la direction tangentielle (T) tangente aux cernes,
- la direction radiale (R) orientée de la moelle à l'écorce et qui suit le sens des rayons ligneux.

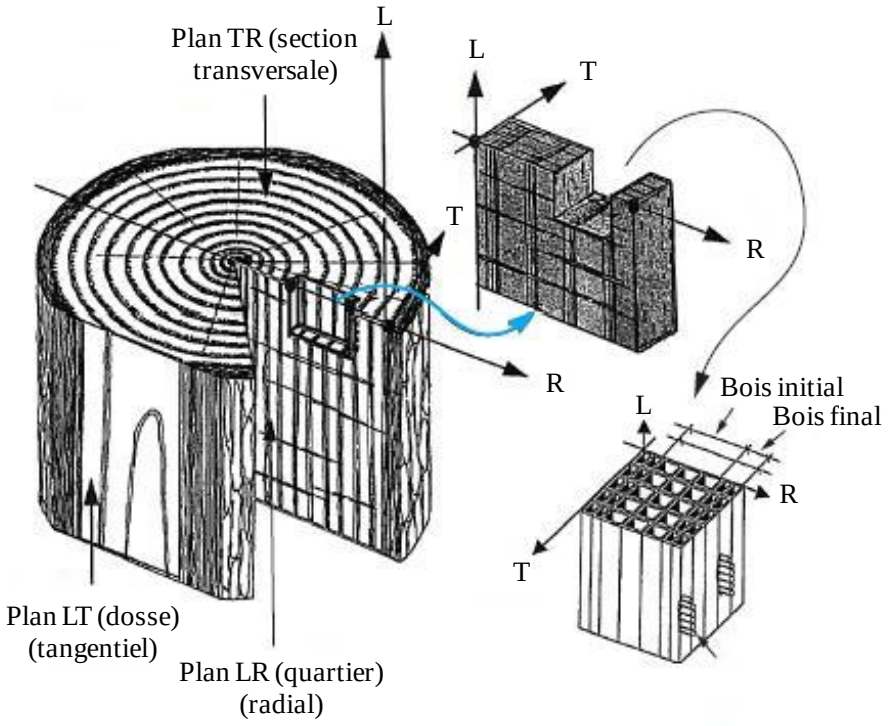


Figure I-4. *Les trois plans d'orthotropie du matériau bois à différentes échelles (d'après Trouy-Triboulot et Triboulot, 2001).*

L'anatomie des gymnospermes (appelé ici communément conifères) est différente de celle des angiospermes dicotylédones (feuillus). Elle est plus complexe pour ces derniers car les feuillus sont des espèces botaniques plus évoluées aux cellules plus spécialisées.

2.1.1.1. Les conifères

Les conifères présentent une organisation simple, uniforme et régulière. Le bois est composé de trachéides et de rayons ligneux, on retrouve également parfois des trachéides axiales, des canaux résinifères et du parenchyme axial.

- **Les trachéides axiales et radiales**

Les trachéides axiales (ou longitudinales) constituent environ 90% de la masse ligneuse et forment les tissus conducteurs de sève brute et ceux de soutien. Ce sont des cellules fusiformes, longues et fines de section carrée ou rectangulaire. Elles sont disposées en files et raccordées les unes aux autres par leurs extrémités effilées. Les trachéides communiquent entre elles par des ponctuations aréolées et avec les rayons ligneux par des ponctuations semi-aréolées (ponctuation de champ de croisement).

Les trachéides formées au printemps ont un aspect différent de celles formées pendant l'été. Le printemps est le début de la saison de végétation de l'arbre associé notamment à une grande circulation de sève. Les trachéides alors formées présentent une grande cavité (lumen) et des parois minces. En fin de saison de végétation les trachéides deviennent plus adaptées au rôle de soutien, les cellules ont alors une section plus petite et des parois plus épaisses. Le bois des conifères sont donc hétérogènes et présentent une limite de cerne nette.

Chez certaines espèces comme le mélèze (*Larix decidua*), l'épicéa commun (*Picea abies*) ou encore le pin maritime (*Pinus pinaster*) il est possible de trouver des trachéides radiales (ou transversales). Elles permettent le transport des substances nutritives dans le sens radial et communiquent avec les trachéides axiales par des ponctuations aréolées.

- **Les rayons ligneux**

Les rayons ligneux sont composés de cellules parenchymateuses allongées dans le sens radial sur une hauteur de un ou plusieurs étages de cellules. Si les rayons ligneux contiennent en plus des trachéides radiales ou des canaux résinifères radiaux, ils sont dits hétérogènes. Ils ont un rôle de conduction radiale et d'accumulation de réserves.

- **Les canaux résinifères**

Les canaux résinifères sont constitués de cellules sécrétrices. Leur organisation en cercle délimite le canal dans lequel s'écoule la résine produite**.** Les canaux résinifères ne sont pas présents chez tous les conifères mais leur présence est souvent le premier critère de reconnaissance des bois de conifère. C'est le cas chez les *Pinus*, *Larix* ou encore *Pseudotsuga*. Des canaux résinifères peuvent être également mis en place par l'arbre en réponse à un traumatisme, on parle alors de canaux résinifères traumatiques.

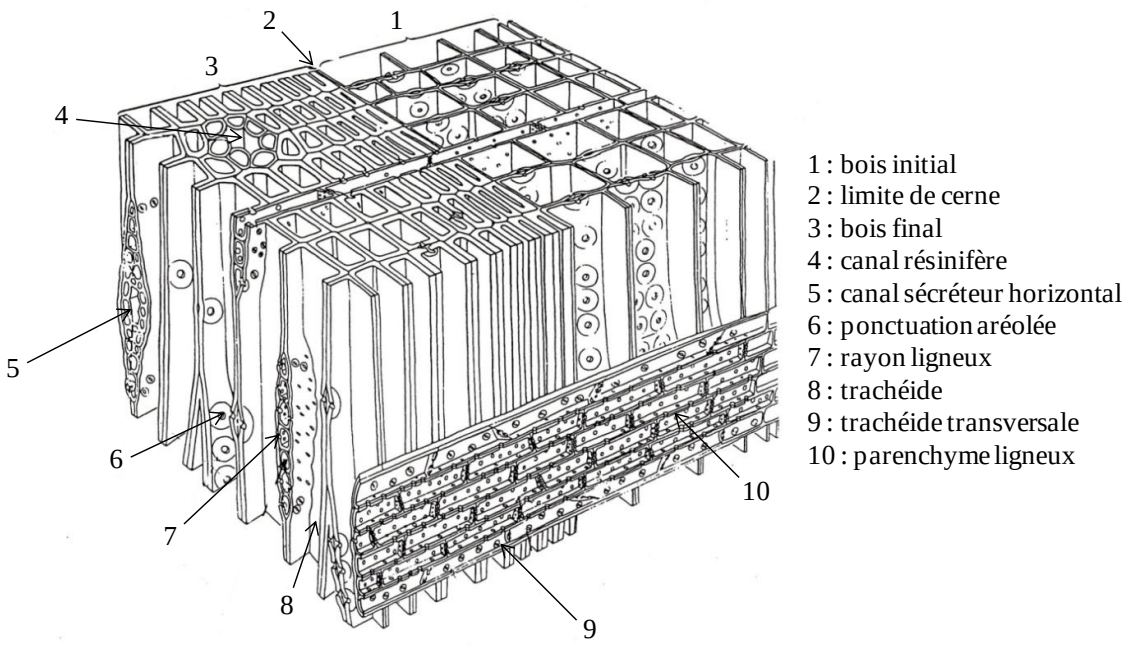


Figure I-5. *Exemple d'organisation cellulaire d'un bois de conifère (Triboulot, 2005).*

2.1.1.2. Les feuillus

La structure du bois des feuillus est plus complexe et plus évoluée que chez les conifères. Alors que chez ces derniers les trachéides remplissent la double fonction de soutien et de conduction, chez les feuillus ce sont des cellules différentes qui remplissent ces deux fonctions : les fibres ligneuses et les vaisseaux. A ces éléments s'ajoutent les rayons ligneux et le parenchyme. Il est aussi possible de trouver des fibres trachéides, des trachéides vasculaires, juxtavasculaires ou vasicentriques.

- **Les vaisseaux**

Les vaisseaux sont de longues files de cellules reliées bout à bout qui permettent la conduction de la sève brute depuis les racines jusqu'aux feuilles. Celle-ci circule d'une cellule à l'autre à travers des perforations simples ou multiples, elle peut également circuler vers le parenchyme et les vaisseaux voisins via des ponctuations semi-aréolées ou aréolées. En section transversale, la disposition, le regroupement et la taille des vaisseaux constituent les premiers critères importants de reconnaissance des espèces.

Il est en effet possible de distinguer plusieurs typologies :

- les feuillus à zone initiale poreuse (ZIP), comme le chêne (*Quercus spp.*) par exemple, où les vaisseaux sont nombreux et gros dans le bois initial et rares et petits dans le bois final,
- les espèces homogènes (dites à pores diffus), comme le hêtre (*Fagus spp.*) par exemple, où les vaisseaux sont répartis de manière homogène dans l'ensemble du cerne,
- les espèces à zone initiale semi poreuse (ZISP), comme le merisier (*Prunus avium*), où il y a une répartition des vaisseaux intermédiaire aux deux systèmes décrits précédemment.

Chez certaines espèces, des thylles apparaissent lors du processus de duraminisation (chêne, châtaigner…). Ils peuvent altérer l'imprégnation, le collage, le séchage du bois mais sont en revanche tout à fait recherchés dans la fabrication de merrains. A la suite de traumatismes (blessure, attaque de champignons…), des thylles peuvent également apparaître chez certaines espèces qui normalement n'en présentent pas.

- **Les fibres ligneuses**

Egalement appelées fibres simpliciponctuées, les fibres ligneuses sont des éléments allongés, effilés à lumen réduit. Les cellules sont mortes et vides avec peu de ponctuations simples, elles jouent surtout un rôle de soutien et agissent sur la densité et la résistance mécanique du bois.

Les rayons ligneux sont constitués de cellules parenchymateuses vivantes dans l'aubier ayant un rôle de réserve. Ils peuvent être constitués de plusieurs cellules et visibles à l'œil nu en coupe transversale et longitudinale. On dit alors qu'ils sont plurisériés. Mais ils peuvent aussi être étroits, larges d'une seule file de cellules, ils sont alors dits unisériés.

- **Le parenchyme longitudinal**

Tout comme le parenchyme radial (rayons ligneux), le parenchyme longitudinal a pour rôle d'emmagasiner, de restituer et de transformer des réserves. Il peut être disposé indépendamment des vaisseaux, il est alors dit apotrachéal, ou associé à ces derniers, il est alors dit paratrachéal. Tout comme les rayons ligneux, il est constitué de cellules vivantes dans l'aubier.

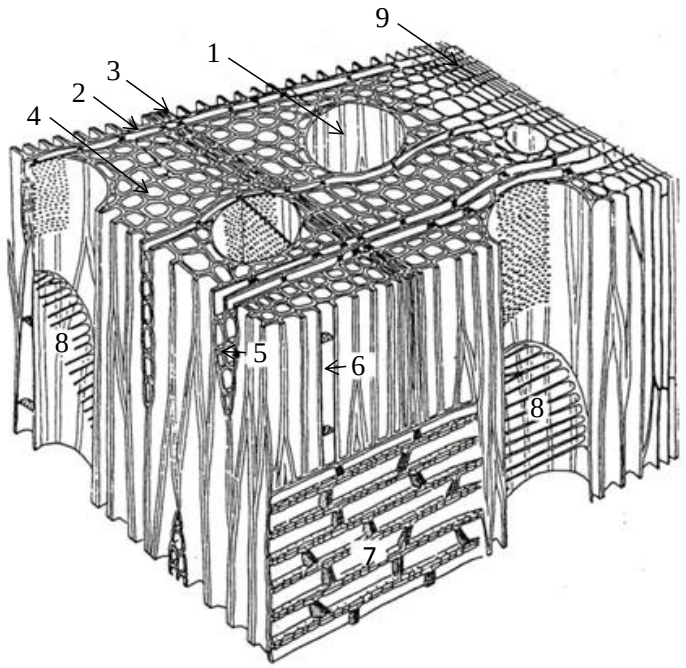


Figure I-6. *Exemple d'organisation cellulaire d'un bois feuillu (Triboulot, 2005).*

2.1.2. Structure de la paroi cellulaire

Les parois de cellules du bois sont constituées de trois parties qui s'appliquent les unes contre les autres. On distingue une couche intercellulaire, une paroi primaire et une paroi secondaire, elle-même divisée en trois sous-couches (figure I-7).

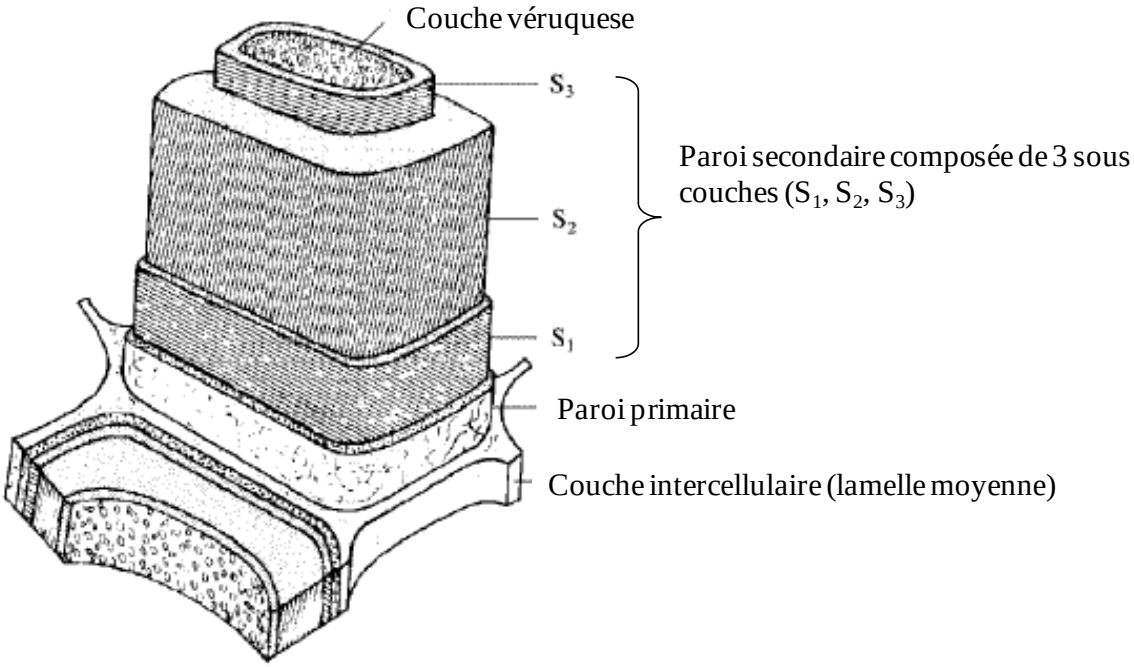


Figure I-7. *Représentation des couches constituant la paroi cellulaire (Core, 1979).*

2.1.2.1. La couche intercellulaire

C'est une couche qui réunit les cellules les unes aux autres donnant en microscopie électronique une image homogène des cellules. Principalement constituée de substances pectiques, son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5 µm et semble être plus mince dans le bois initial que le bois final.

2.1.2.2. La paroi primaire

Elle est constituée de couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées dans lesquelles se sont déposées de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses au cours de la différentiation cellulaire. Les microfibrilles sont peu concentrées et orientées de manière aléatoire. L'épaisseur de la paroi primaire est de l'ordre de 0,1 µm.

2.1.2.3. La paroi secondaire

La paroi secondaire est déposée sur la paroi primaire une fois que la cellule a atteint sa taille définitive. Composée essentiellement de microfibrilles de cellulose à l'orientation variable, sa structure dense et rigide ainsi que son volume en font la partie de la cellule la plus résistante mécaniquement. L'angle des microfibrilles de cellulose agit sur les propriétés physico-mécaniques du bois. Elle présente une structure en sous couches :

- **La couche externe S1**

Elle représente entre 5 et 10% de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire. La structure générale de cette couche est lamellaire et son épaisseur varie entre 0,1 et 0,35 µm. Les microfibrilles de cellulose constituant cette couche y sont disposées en hélices d'orientation variable et alternée (type S ou Z) conférant à la couche S1 une forte résistance à la traction transversale et un retrait se faisant presque uniquement dans le sens longitudinal.

- **La couche externe S2**

C'est la partie la plus volumineuse de la paroi puisque son épaisseur varie entre 1 et 10 µm ce qui représente entre 75 et 85% de l'épaisseur totale de la paroi. Cette couche est formée d'une organisation dense de lamelles de microfibrilles de cellulose, en hélice parallèles, dont l'angle dans le bois normal par rapport à l'axe de la cellule est en moyenne de 10°. Le nombre de ces lamelles est variable et dépend de l'épaisseur de la couche et donc de la localisation de la cellule dans l'accroissement annuel.

- **La couche externe S3**

Cette couche est relativement mince puisque son épaisseur varie entre 0,5 et 1,1 µm. Elle est également constituée de microlamelles où les microfibrilles y sont moins parallèles avec un angle élevé.

2.1.3. Composition biochimique

Le bois est un composite de polymères naturels dont la formule chimique globale est $CH_{1.44}O_{0.66}$. Il est possible d'y distinguer deux grands groupes de constituants :

- les substances macromoléculaires : ce sont essentiellement les composants des parois cellulaires (cellulose, hémicellulose, et lignines). Elles représentent environ 98% du matériau,
- les substances de faibles poids moléculaires notamment constituées des extraits et substances minérales. Elles représentent environ 2% du matériau.

Ces substances varient en quantité entre un bois de feuillus et de conifère. Le bois de conifère possède davantage de lignines alors qu'il est moins riche en carbohydrates et composés extractibles.

Tableau I-1. *Répartition moyenne (% massique) des composants chimiques du bois de conifère et de feuillus (Sjöström, 1993).*

	Conifère	Feuillus
Cellulose	42 (+/- 2)	45 (+/- 2)
Hémicellulose	27 (+/- 2)	30 (+/- 5)
Lignines	28 (+/- 3)	20 (+/- 4)
Extractibles	3 (+/- 2)	5 (+/-4)

Les propriétés physiques et mécaniques du bois sont directement dépendantes de ses propriétés chimiques**.** Il apparait donc essentiel de les évaluer afin de pouvoir analyser au mieux les modifications physico-mécaniques du bois lors notamment des processus de transformation.

2.1.3.1. La cellulose

La cellulose est le principal constituant du bois, elle représente entre 40 et 45% de sa masse anhydre. Elle est considérée comme le constituant le plus stable chimiquement et

thermiquement et joue un rôle fondamental dans la tenue mécanique des parois cellulaires des éléments anatomiques du bois.

La cellulose est un homopolymère semi-cristallin (figure I-8) dont la structure de base est le cellobiose formé de l'association par déshydratation de deux molécules de glucose (ou β-D-Glucopyranose). Les molécules de cellobiose sont reliées entre elles par des liaisons glucosidiques en 1 → 4. Le degré de polymérisation, donné par le nombre de répétition du motif élémentaire de glucose, est de 15000 environ. Il est important de noter qu'il n'est pas constant au sein du monde végétal et peut considérablement varier d'une espèce à l'autre.

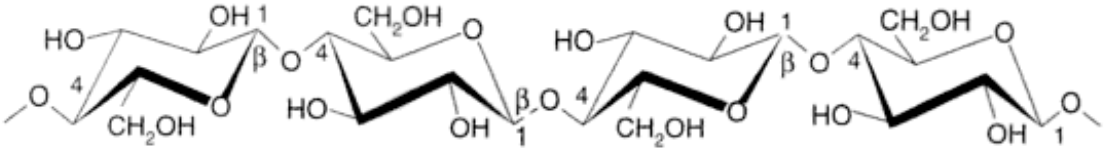


Figure I-8. *Formule de la cellulose (Sjöström, 1993).*

Les groupements hydroxyles présents sur la chaine permettent la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires à l'origine d'une organisation de la cellulose en microfibrilles. Ces liaisons peuvent être aléatoires et irrégulières ou parfaitement ordonnées. On distingue alors des régions dites amorphes, constituées d'un empilement hélicoïdal des chaines de cellulose, et des régions dites cristallines, rigides et hydrophobes, correspondant à un empilement des chaînes macromoléculaires orientées préférentiellement dans la direction axiale (figure I-9). De par leur faible accessibilité, les régions cristallines sont moins réactives aux molécules extérieures.

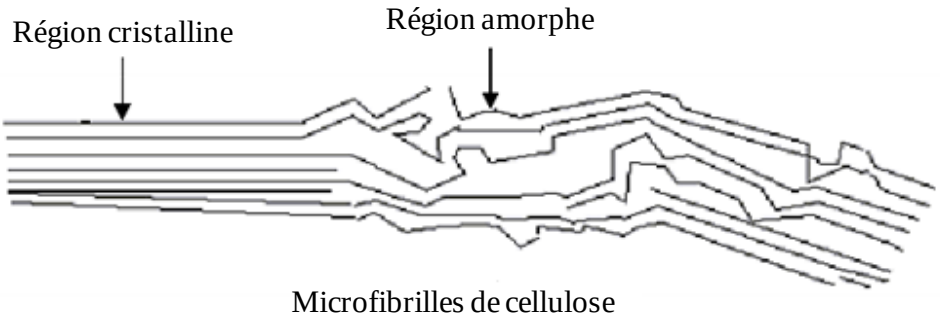


Figure I-9. *Morphologie des microfibrilles constituant les fibres de cellulose (Satge, 2002).*

Des liaisons hydrogène intramoléculaires sont également observables entre les molécules de cellulose et d'hémicellulose. L'association de ses deux constituants forme l'holocellulose.

En dehors de la cellulose, il existe d'autres polysaccharides contenant des unités de glucose. C'est le cas notamment de l'amidon et de la callose.

2.1.3.2. Les hémicelluloses

Etroitement liées à la cellulose, les hémicelluloses sont des hétéropolysacaccharides présents dans la paroi cellulaire du bois. Ce sont des polymères amorphes à chaînes plus courtes que la cellulose. Le degré de polymérisation (DP) est d'environ 15000 pour la cellulose alors qu'il est seulement compris entre 50 et 300 pour les hémicelluloses. A cause notamment du grand nombre de régions amorphes au sein de ces molécules, les hémicelluloses sont des composés fortement hydrophiles les rendant en grande partie responsables des variations dimensionnelles du bois. Ils représentent entre 25 et 30% de la masse anhydre du bois.

Il existe différents groupes d'hémicelluloses : les xylanes, les mananes, les glucanes et les galactanes. La composition des hémicelluloses est différente pour les feuillus et les conifères.

- **Hémicelluloses des conifères**

Les galactoglucomananes (environ 20% en masse) sont des chaînes linéaires peu ramifiées formées par des liaisons entre le carbone 1 et 4 d'unités β-D-Glucopyranose (glucose) et d'unités β-D-Mannopyranose (manose). Des unités de α-D-Galactopyranose (galactose) sont fixées sur ces chaînes par des liaisons (1→6) tandis que des groupements acétyls sont distribués également sur les atomes C_2 et C_3 des unités mannose. Le rapport des unités mannose-glucose est d'environ 3/1 et ces unités sont distribuées au hasard dans la chaîne. La proportion d'unités galactoses est quant à elle assez variable. Elle est plus importante dans les mananes extraits à l'eau que dans ceux extraits en milieu alcalin. Les galactoglucomananes pauvres en galactose sont parfois appelés glucomananes.

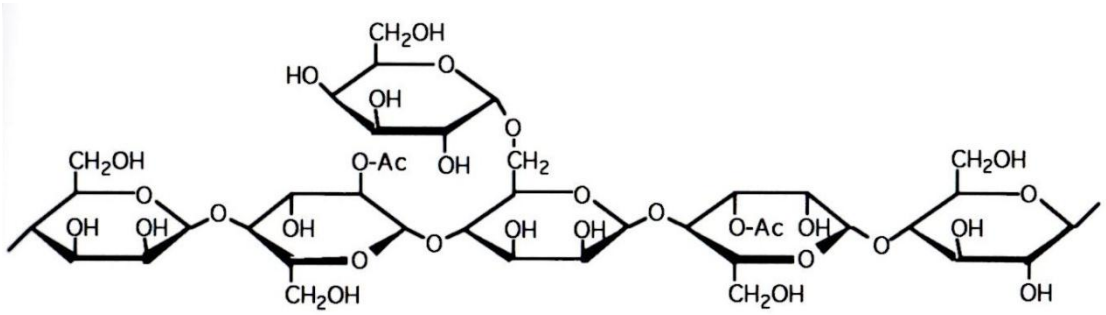


Figure I-10. *Structure chimique partielle d'un galactoglucomanane de conifère (Navi et Heger, 2005).*

Les arabinoglucuronoxylanes (5 à 10%) sont constitués de chaînes de (1→4) β-D-Xylopyranose (xylose) dont les unités sont partiellement substituées au carbone 2 par l'acide 4-O-Methylglucuronique. La proportion de ces unités est de l'ordre de 2 pour 10 unités xylose. Des unités d' α-L-Arabinofuranose se substituent également sur le carbone 3 des unités xyloses dans les proportions d'environ 1,3 unité pour 10 unités de xylose.

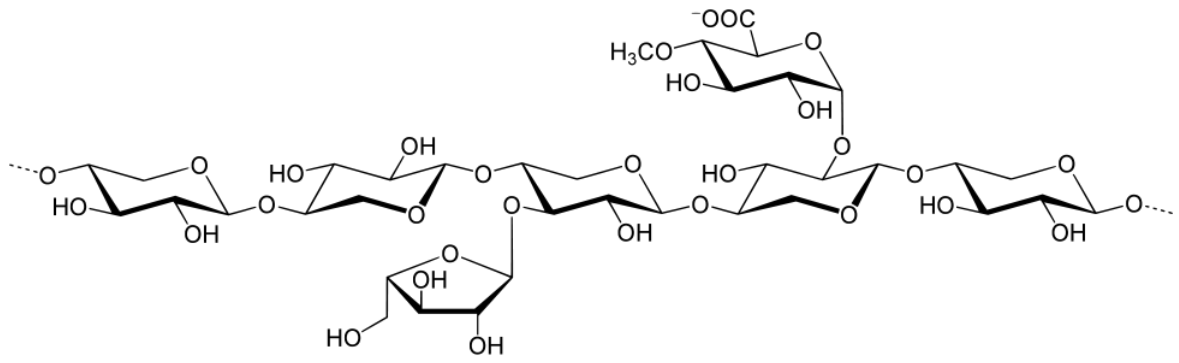


Figure I-11. *Structure chimique partielle d'un arabinoglucuronoxylane chez les conifères.*

Les arabinogalactanes sont des constituants mineurs puisqu'ils ne sont présents qu'en quantité variant de 0,5 à 3%. La seule exception est le mélèze (*Larix* spp.) où on les retrouve en quantité abondante (10 à 25%). Ils sont constitués de chaînes de β-D-Galactopyranose reliées entre le carbone 1 et 3, les unités étant elles-mêmes ramifiées au carbone 6 par des unités galactose, arabinose ou acide galacturonique.

- **Hémicelluloses des feuillus**

Les glucuronoxylanes (15 à 30%) sont constitués de chaînes de (1→4) β-D-Xylopyranose plus longues que chez les conifères. Ces chaînes sont substituées sur le carbone 2 par de l'acide 4-O-méthylglucuronique à raison de 1 unité pour 10 de xylose tandis que des groupes 0-acétyl se substituent sur les carbones 2 et 3 à raison de 7 pour 10.

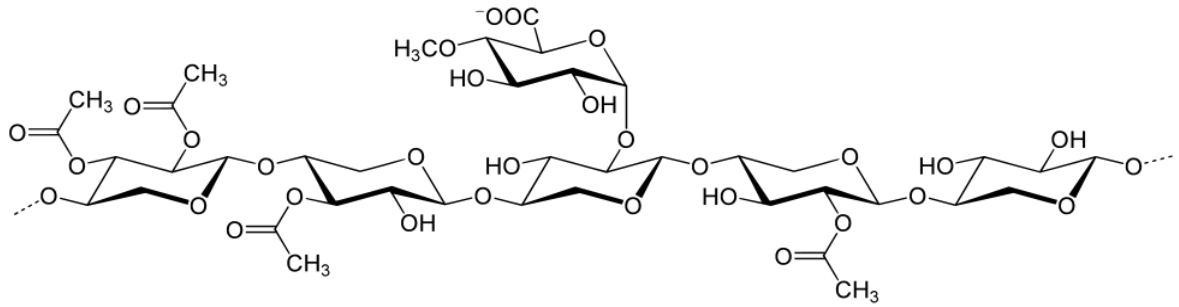


Figure I-12. *Structure chimique partielle d'un glucuronoxylane chez les feuillus.*

Les glucomananes sont très peu abondantes chez les feuillus. Comme pour les conifères, elles sont composées d'une chaîne principale linéaire hétérogène d'unités β-D-Glucopyranose et β-D-Mannopyranose reliées en (1→4). Le rapport glucose/mannose varie de 1/2 à 1/1.

2.1.3.3. Les lignines

Les lignines sont des polymères amorphes répétitifs formant un réseau tridimensionnel constitué d'unités p-hydroxyphényles (H), guaïacyles (G) et syringyles (S), issues de la

polymérisation des alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (figure I-13). Ces unités sont liées entre elles par des liaisons faibles β-O-4 impliquant surtout les unités S et des liaisons plus résistantes comme les liaisons biphényles impliquant les unités G et H. Les lignines sont liées aux polysaccharides du bois par des liaisons covalentes.

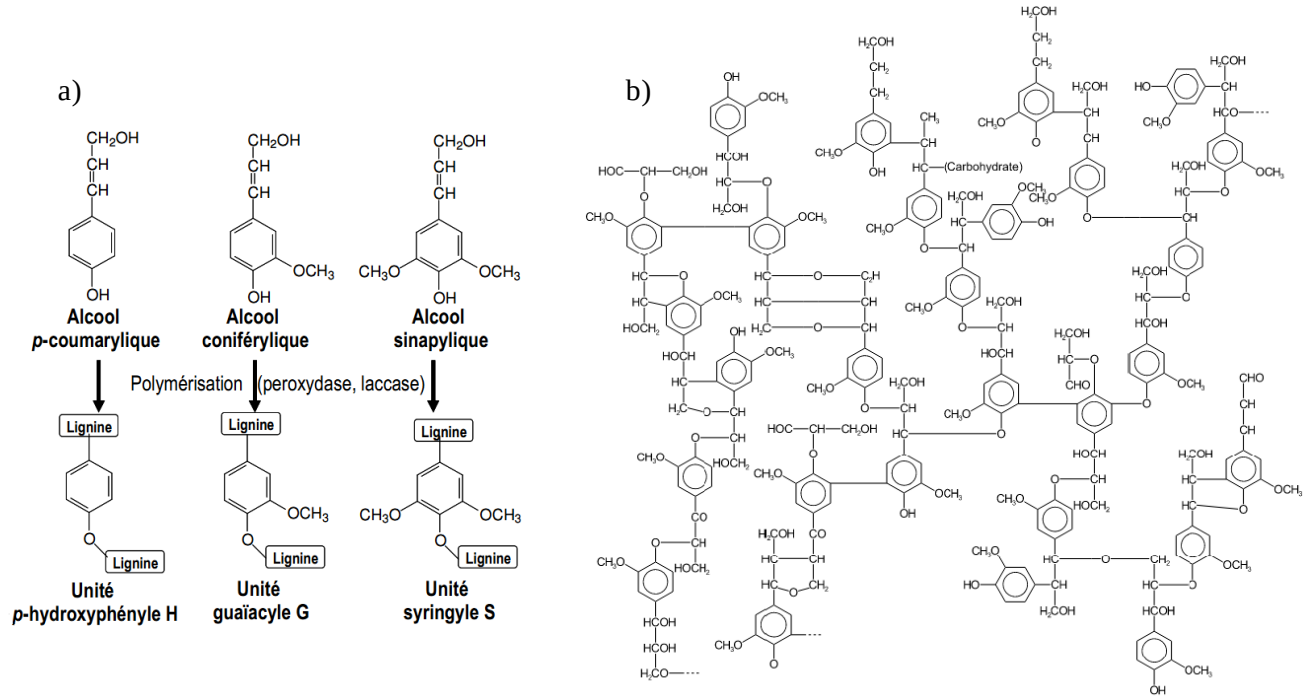


Figure I-13. *Représentation simplifiée des 3 unités de base des lignines et de leurs précurseurs (a); structure possible d'une lignine (b) (d'après Lapierre, 2010).*

La quantité et la nature des lignines sont très variables d'une essence à l'autre. Les feuillus en contiennent entre 18 et 25% alors que les conifères en contiennent entre 25 et 35%. Les lignines des conifères contiennent essentiellement des unités guaiacyles alors que celles des feuillus contiennent surtout des unités guaiacyles et syringyles. Au sein d'une même espèce, la quantité et la nature des lignines diffèrent également**.** Il est également important de noter que les unités de lignines se comportent différemment sous l'action de la chaleur (cf § 3.3.2).

La lignine, présente dans les parois, accroit la résistance mécanique du bois, sa stabilité thermique et diminue son hygroscopicité.

2.1.3.4. Les extractibles

Les extractibles regroupent différents composés pouvant être extraits du bois par divers procédés. Les extractibles sont classés en fonction du type d'extraction. Le tableau I-2 résume cette classification (Navi et Heger, 2005).

Les extractibles ne font pas partie de la paroi cellulaire et ne contribuent pas aux propriétés mécaniques. Ils peuvent par contre pigmenter le bois parfait et le protéger contre les

attaques de champignons et d'insectes. Dans certains cas ils sont toxiques, dans d'autres cas ils peuvent modifier l'hygroscopicité du bois en le rendant plus hydrophobe.

Tableau I-2. *Classification des extractibles selon le type d'extraction.*

Types d'extraction	Composés
Distillation à la vapeur	Terpènes, phénols, hydrocarbures, lignanes
Extraction à l'éther	Acides gras, graisses, cires, résines, acides résineux, stérols
Extraction à l'alcool	Matières colorantes, phlobaphènes, tanins, stilbènes
Extraction à l'eau	Hydrates de carbone, protéines, alcanoïdes, matières inorganiques (cations : Ca^{+}, K^{+}, Mg^{+}, Na^{+}, Fe^{2+} ; anions : NO_3^{-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}

2.2. LES PROPRIETES MECANIQUES

De par ses diverses formes d'utilisation (meubles, charpente, coffrage…) le bois est soumis à de nombreuses et diverses sollicitations (traction, cisaillement, compression, flexion). Cela crée des tensions à l'intérieur du matériau qui peuvent aller jusqu'à sa rupture. De manière générale, la résistance mécanique du bois dépend de ses propriétés physiques et mécaniques mais aussi des efforts qui lui sont imposés, du dimensionnement des pièces et des conditions environnementales dans lequel la structure se trouve. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer par des expérimentations en laboratoire les propriétés mécaniques du matériau afin d'optimiser son utilisation. Des essais peuvent alors être réalisés sur des éprouvettes, des maquettes ou même sur des structures à l'échelle 1.

A l'échelle de l'éprouvette, le matériau peut être testé en traction, flexion, cisaillement ou compression. Lors d'un essai de traction l'éprouvette est soumise à une force de traction dans la direction d'anisotropie testée. Dans ce type d'essai, lorsque la limite élastique est atteinte, il y a rupture de l'éprouvette sans passage par une phase plastique. Le comportement du bois est alors dit fragile. En flexion, l'éprouvette est positionnée horizontalement sur deux appuis et est soumise à mi-longueur à une force verticale orientée vers le bas. Sous l'effet simultané d'une compression de la partie supérieure et d'un allongement par traction des fibres de la partie inférieure l'éprouvette fléchit. Les forces de traction et compression agissant simultanément cela provoque le glissement des fibres les unes par rapport aux autres et donc des phénomènes de cisaillement. Les essais en compression (dynamique et quasi-statique) constituant le cœur de ce travail sont décrits plus en détail dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Essais quasi-statiques

2.2.1.1. Généralités

Quel que soit le type d'effort appliqué au matériau il subit une déformation relative qui, de manière générale, évolue de la façon suivante :

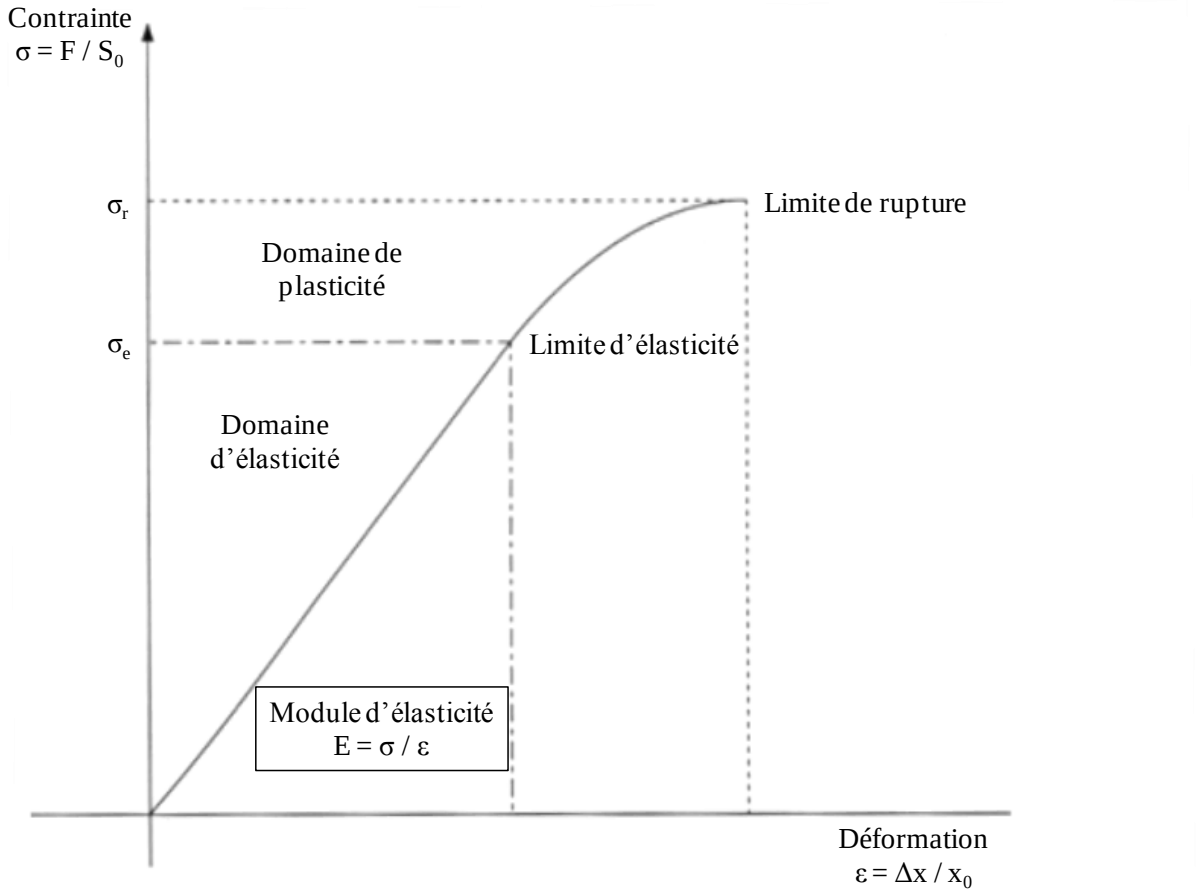


Figure I-14. *Comportement des matériaux soumis à des efforts de traction, de compression ou autre : évolution de la contrainte en fonction de la déformation relative.*

- **Le domaine élastique**

Jusqu'à une contrainte limite propre à chaque matériau, dite limite d'élasticité, la relation entre la déformation relative ε (en %) et la contrainte σ est linéaire et réversible : c'est la phase élastique. Il existe alors une proportionnalité entre la contrainte subie par le matériau et la déformation qui en résulte (loi de Hooke). Le rapport entre ces deux grandeurs est appelé module d'élasticité ou module d'Young (E) :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

A l'inverse, le rapport entre la déformation et la contrainte est appelé complaisance élastique.

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\sigma}$$

Le caractère anisotrope du bois implique que les propriétés élastiques sont différentes dans les directions longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T).

La déformation ε produite par une contrainte agissant dans une certaine direction s'accompagne d'une déformation ε' dans la direction perpendiculaire à la précédente. Par exemple, une pièce mécanique qui subit un effort de compression se rétrécit dans la direction de l'effort alors qu'elle s'allonge dans la direction perpendiculaire. C'est ce qu'on appelle l'effet Poisson. De manière générale, ε est positive si ε' est négative et inversement.

$-\varepsilon' = \nu \times \varepsilon$ (où ν est le coefficient de Poisson, adimensionnel).

A partir de ce coefficient et du module d'élasticité, le module de cisaillement G est défini :

$$G = \frac{E}{2 \times (1 + \nu)}$$

Il est alors possible d'exprimer les grandeurs élastique dans le référentiel (R,T,L) à partir de l'ensemble de ces constantes matérielles indépendantes :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_T \\ \varepsilon_L \\ \varepsilon_R \\ \varepsilon_{LR} \\ \varepsilon_{TR} \\ \varepsilon_{TL} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_T} & -\frac{\nu_{TL}}{E_L} & -\frac{\nu_{TR}}{E_R} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{LT}}{E_T} & \frac{1}{E_L} & -\frac{\nu_{LR}}{E_R} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{RT}}{E_T} & -\frac{\nu_{RL}}{E_L} & \frac{1}{E_R} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{LR}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{TR}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{TL}} \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} \sigma_T \\ \sigma_L \\ \sigma_R \\ \sigma_{LR} \\ \sigma_{TR} \\ \sigma_{TL} \end{bmatrix}$$

avec E_L, E_R et E_T les modules d'Young dans les directions longitudinale, radiale et tangentielle ; ν_{RT}, ν_{TR}, ν_{TL}, ν_{LT}, ν_{LR} et ν_{RL} les coefficients de Poisson et G_{TR}, G_{TL} et G_{LR} les modules de cisaillement.

Il apparait alors les rapports d'anisotropie caractéristiques du matériau bois :

- $E_L >> E_R$ (dans un rapport 10)
- $E_R > E_T$ (dans un rapport 2)
- $v_{RT} > v_{LT} > v_{LR} \approx v_{TR} >> v_{RL} > v_{TL}$

et enfin pour les contraintes en cisaillement :

- $G_{LR} > G_{LT} >> G_{TR.}$

- **Le domaine plastique**

Au-delà de la contrainte limite d'élasticité et jusqu'à la contrainte limite à la rupture le phénomène cesse d'être linéaire et réversible : c'est la phase plastique. Lorsqu'il y a relâchement de la contrainte dans cette phase, la déformation ne disparaît pas totalement et il subsiste une déformation résiduelle dite permanente ou plastique.

- **La rupture**

Le domaine plastique est limité par la contrainte de rupture. Lorsque l'élongation à rupture est peu différente de l'élongation à la limite d'élasticité, le matériau a un comportement fragile. Il est ductile si l'élongation à rupture est grande par rapport à l'élongation à la limite d'élasticité.

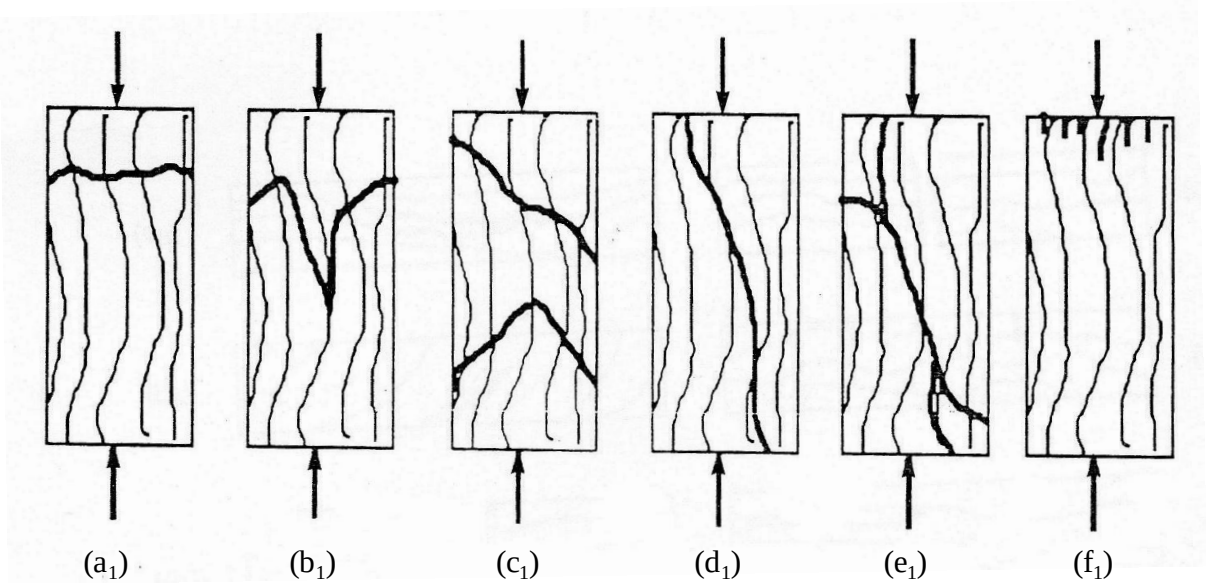


Figure I-15. Exemples de morphologie des faciès de rupture en compression du bois (Pluvinage, 1992).

En fonction du type de sollicitation et des zones de faiblesse du bois il existe différents modes de rupture de ce matériau (Pluvinage, 1992). En compression il existe ainsi la rupture

transverse par écrasement des fibres (a_1), le fendage en biseau (b_1), le fendage simple (c_1), le fendage et rupture transverse (d_1), le cisaillement associé à des plans de faiblesse (e_1) ou un simple écrasement des extrémités en raison souvent d'un taux d'humidité important (figure I-15).

Il est toutefois important de noter que la présence de faiblesses parfois localisées rend les faciès de rupture peu prévisibles et souvent complexes. Le faciès de rupture « e_1 » est ainsi un mélange des faciès de rupture « b_1 » et « d_1 ».

2.2.1.2. La compression

Dans les trois directions d'anisotropie, les courbes contrainte/déformation du bois sollicité en compression présentent la même tendance générale et se découpent en trois zones distinctes. Une zone élastique réversible (A), un plateau de densification (ou compression) (B) et une zone de densification au sens strict (C) (figure I-16). Globalement, le bois présente un comportement élasto-plastique. Cependant, l'organisation anatomique du bois, différente dans chacune des trois directions d'anisotropie, explique que les courbes contrainte / déformation présentent des caractéristiques différentes selon la direction de sollicitation (figure I-16). De manière générale, les travaux réalisés sur ce sujet montrent que le module d'élasticité longitudinal est plus important que les modules radial ou tangentiel qui sont quant à eux quasiment équivalent (Guitard, 1987). Le plateau de compression est aussi différent selon que le bois est comprimé dans le sens longitudinal d'une part ou dans le sens radial ou tangentiel d'autre part. En effet, bien qu'ayant une longueur équivalente (de 20 à 80% de déformation), les plateaux de compression tangentiels et radiaux présentent une allure bien plus lisse avec des contraintes quasiment identiques (Gibson, 1999).

En compression radiale et tangentielle, le bois se comporte globalement de la même façon. Mais la présence de rayons ligneux renforce le matériau dans la direction radiale, le bois y est plus rigide. Easterling et al. (1982) montrent que le module d'Young est doublé entre une compression tangentielle et une radiale.

En compression radiale et tangentielle, la zone élastique réversible s'explique par un fléchissement élastique des cellules autour du lumen (Toussaint, 2010). La limite élastique est rapidement atteinte. Alors qu'elle est à peu près identique en compression radiale et tangentielle, elle est 7 fois plus importante en compression longitudinale (figure I-16, partie A).

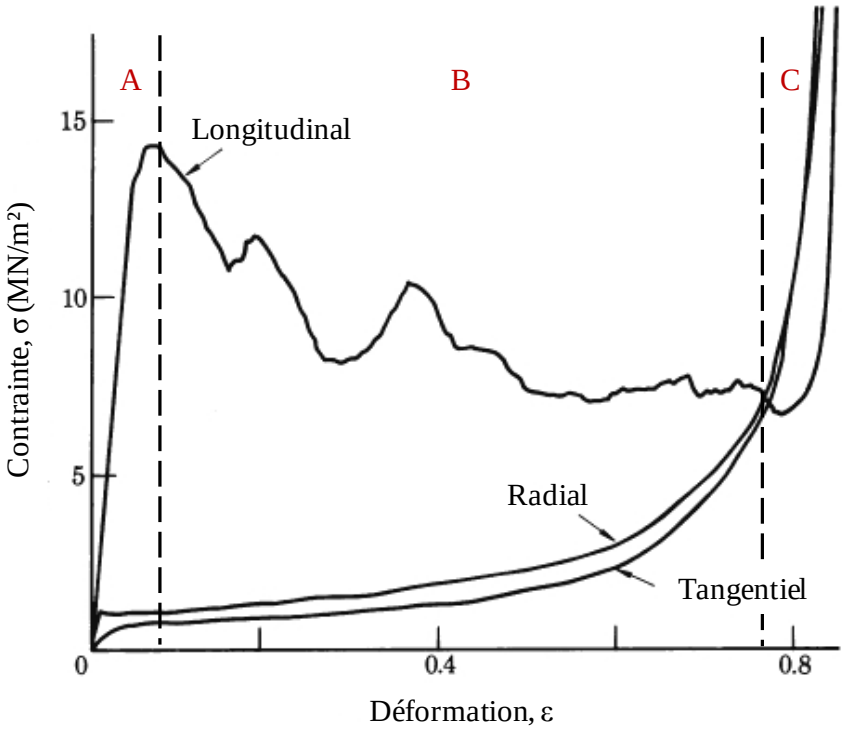


Figure I-16. *Courbes contrainte / déformation du bois de balsa testé en compression suivant la direction tangentielle, radiale et longitudinale (d'après Easterling et al. 1982).*

Lorsque la limite élastique est atteinte, l'application d'une force supplémentaire entraîne un écrasement des parois des cellules de la couche cellulaire la plus faible. Cet écrasement entraîne une densification des cellules qui se prolonge jusqu'à ce que la couche puisse supporter une force suffisante capable de densifier la couche suivante la plus faible (figure I-17). Le bois initial, parce qu'il est composé de cellules à parois fines, est une couche cellulaire mécaniquement faible. Il est donc affecté en premier lieu. Blomberg (2006) montre qu'il se comprime de 30% avant que le bois final ne soit affecté.

A la fin du plateau de densification toutes les cellules du bois initial sont écrasées, une force supplémentaire entraîne un écrasement des parois des cellules de bois final. C'est l'étape de densification au sens strict. Les cellules ayant des parois plus épaisses et une porosité plus faible, la contrainte augmente rapidement. Une fois que toutes les cellules sont déformées, c'est la paroi cellulaire qui est densifiée. La contrainte augmente alors de façon exponentielle (figure I-16, partie C) (Toussaint, 2010).

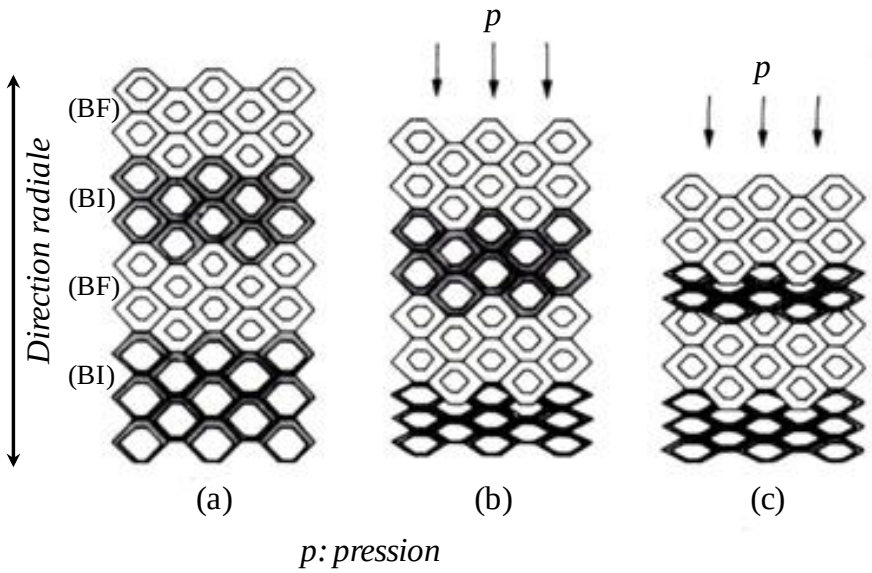


Figure I-17. *Représentation schématique des mécanismes de déformation au niveau cellulaire du bois en compression radiale : bois avant sollicitation (a), concentration de déformation, écrasement des fibres dans la couche la plus faible et sa densification (b), écrasement des fibres dans la couche la plus faible suivante et densification (c) (d'après Navi et Heger, 2005). BI : Bois Initial ; BF : Bois Final.*

En compression longitudinale, la limite élastique est rapidement atteinte. A température et humidité équivalentes, elle est supérieure à celle obtenue en compression radiale ou tangentielle. Dinwoodie (1981) explique que les microfibrilles de cellulose, surtout orientées dans la direction longitudinale, rendent la paroi cellulaire plus rigide dans cette direction. Easterling et al. (1982) ajoutent qu'une cellule est plus rigide dans le sens longitudinal que dans les directions transversales car dans cette direction les parois cellulaires ne peuvent être que comprimées alors que dans les directions transverses les parois se courbent ce qui nécessite une force moindre.

Dans cette direction de sollicitation le comportement du bois est différent de celui observé précédemment. Il présente d'abord un comportement adoucissant (Navi et Heger, 2005) suivi d'une densification au sens strict. Le comportement adoucissant peut s'expliquer par différents types de déformations cellulaires. Easterling et al. (1982) montrent que, pour des bois de faible densité (< 0.3), l'adoucissement est dû à l'effondrement des fibres par rupture de leurs extrémités alors que Bariska et Kucera (1982) montrent que pour des bois de densité plus importante l'adoucissement est lié au flambement local des parois des cellules entrainant la formation de bandes de cisaillement (figure I-18).

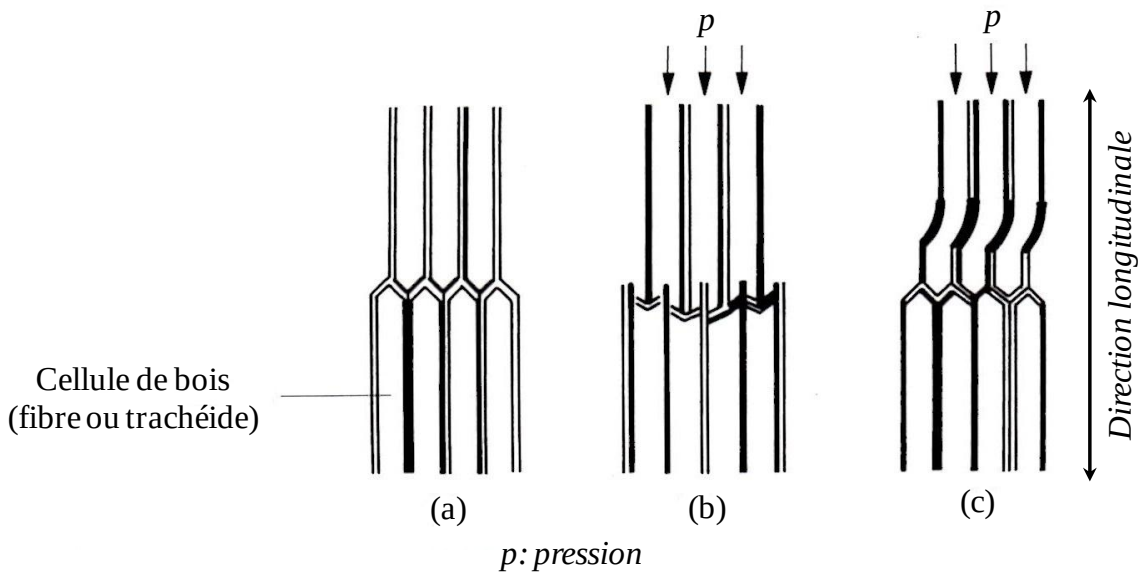


Figure I-18. *Représentation schématique des mécanismes d'endommagement au niveau cellulaire du bois en compression longitudinale : bois avant sollicitation (a), effondrement des cellules : par rupture des extrémités (b) et par flambement localisé des parois (c) (Navi et Heger, 2005).*

2.2.1.3. Les paramètres qui influencent les propriétés mécaniques en statique

De nombreux facteurs agissent sur la résistance mécanique du bois. Certains sont liés au bois lui-même, à son anatomie ou à ses conditions de croissance. D'autres sont liés au conditionnement de l'échantillon lors de sa mise en œuvre.

- **Les paramètres propres au matériau**

Les caractéristiques anatomiques, propres à chaque espèce de bois, sont les premiers paramètres qui influencent les propriétés mécaniques du matériau les rendant forcément différentes d'une espèce à l'autre. Ce sont en effet surtout les fibres et les trachéides qui contribuent à la résistance mécanique du bois. Plus ces éléments sont longs et nombreux et présentent des parois épaisses, plus le matériau est mécaniquement résistant (Bary-Lenger et al., 1999).

La masse volumique du bois, étroitement liée à l'épaisseur des parois des éléments anatomiques du bois comme les fibres et les trachéides, est un second paramètre, propre au matériau, qui influence ses propriétés mécaniques. Guitard (1987) a étudié l'influence de ce paramètre dans une gamme de densité étendue du balsa (*Ochroma pyramidale*) à 200kg/m^3 jusqu'à l'endranendrana (*Humbertia madagascariensis*) à 1280 kg/m^3 en rassemblant de nombreuses données publiées dans la littérature. Il montre notamment que les caractéristiques élastiques du matériau sont étroitement liées à sa densité et propose une

relation relativement simple entre ces deux paramètres pour des bois standards à 12% d'humidité (tableau I-3) :

Tableau I-3. *Modèle prévisionnel du comportement tridimensionnel élastique du bois (Guitard, 1987).*

Feuillus	Conifère
$E_L = 14000 \times (\rho\ /0.65)^{1.03} MPa$	$E_L = 13100 + 41700 \times (\rho - 0.45) MPa$
$E_R = 1810 \times (\rho\ /0.65)^{1.3} MPa$	$E_R = 1000 + 2370 \times (\rho - 0.45) MPa$
$E_T = 1030 \times (\rho\ /0.65)^{1.74} MPa$	$E_T = 636 + 1910 \times (\rho - 0.45) MPa$

ρ = masse volumique à 12% d'humidité d'équilibre.

À l'intérieur d'une espèce, une variabilité de la densité et donc de la rigidité entre individus est observée. Elle est la conséquence des conditions de croissance de l'arbre. Au sein d'un même arbre, il est également possible de trouver des rigidités différentes d'un point à un autre. Il est notamment possible d'observer une diminution de la masse volumique et donc de la rigidité de la souche vers le houppier.

Dans la suite de notre travail une attention particulière sera apportée à l'échantillonnage puisque tous les échantillons seront prélevés dans le même cerne du même arbre, à même hauteur (pour chaque espèce) afin de s'affranchir au maximum de l'influence de l'anatomie et de la masse volumique du bois sur ses propriétés mécaniques.

Il est d'autre part intéressant de noter que les nœuds et autres singularités du bois (déviation du fil, poches de résine…) affectent les propriétés mécaniques du bois. Quand cela est possible les singularités du bois sont éliminées lors de l'usinage et ne sont donc pas un véritable problème pour l'utilisation du matériau. La présence de nœuds est par exemple inévitable et leur effet néfaste dépend de leur état (sain, vicieux ou pourri), de leur nombre, de leur dimension ou de leur position dans la pièce. Globalement ils affectent plus la résistance en traction du matériau que sa résistance en compression.

- **Les paramètres liés au conditionnement de l'échantillon**

➢ *La température :*

La température affecte les propriétés mécaniques du bois. L'élasticité et la résistance mécanique diminuent lorsque la température augmente, cette diminution est d'autant plus importante que le taux d'humidité est élevé.

Comme on l'a vu précédemment, le bois est un composite de polymères naturels. En fonction de la température, le module d'élasticité du bois suit donc globalement une évolution similaire à celle d'un polymère amorphe (figure I-19).

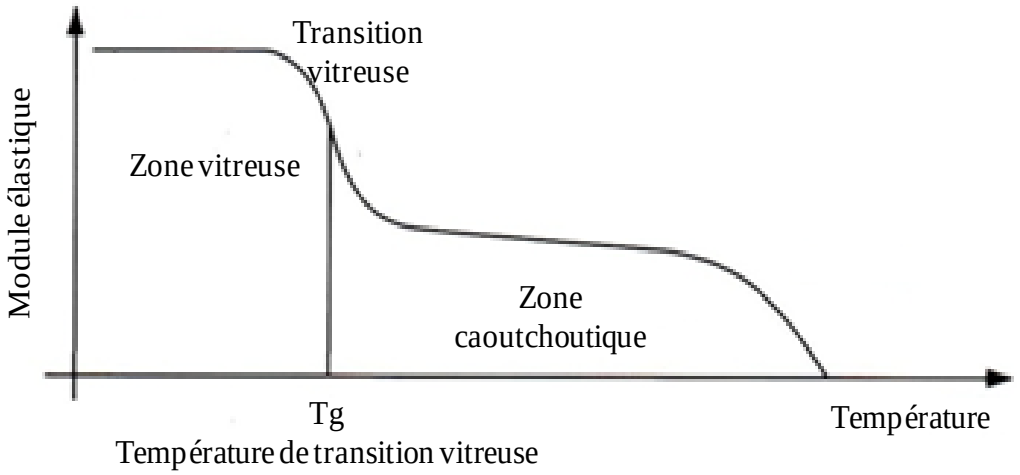


Figure I-19. *Evolution du module d'élasticité d'un polymère en fonction de la température*

De manière générale on y distingue deux zones. A faibles températures la valeur du module d'élasticité est élevée et varie peu, c'est le plateau vitreux. Les mouvements moléculaires y sont de faibles amplitudes. Ensuite le module d'élasticité diminue fortement, on entre alors dans la zone de transition vitreuse. La diminution du module y est maximale pour une température bien particulière appelée température de transition vitreuse (Tg). Finalement à de hautes températures on entre dans la zone caoutchoutique, le polymère s'écoule alors comme un liquide visqueux. Le module d'élasticité y est 3000 à 4000 fois inférieur à celui du plateau vitreux.

La température de transition vitreuse diffère d'un composant du bois à un autre et dépend fortement de la teneur en eau. Salmen (1982) reporte ainsi que la Tg de la cellulose anhydre se situe autour de 280°C, celle des hémicelluloses entre 150 et 220°C et enfin celle des lignines plutôt entre 124 et 193°C. L'ensemble de ces résultats ont été obtenus sur des composants extraits du bois. Il est important de noter que, grâce à un poids moléculaire plus important, les lignines natives ont une Tg plus importante pouvant atteindre les 210°C (Goring, 1963 et Hatakeyama et al., 1974 cités par Salmen, 1982).

La température affecte également d'autres propriétés mécaniques que le module d'élasticité. Les nombreuses études réalisées sur ce sujet montrent notamment que la résistance en flexion, en compression radiale et longitudinale, en traction ainsi que la dureté sont considérablement modifiées par la température. La partie 3.3.4.3 de cette revue traite particulièrement de ce sujet.

- *Le taux d'humidité :*

Entre l'état anhydre et le point de saturation des fibres (PSF), les propriétés mécaniques et notamment les caractéristiques élastiques du bois sont considérablement affectées par le taux d'humidité. Plus un bois est sec, plus il est rigide. Kollman et Krech (1960) cités par (Kollmann et Coté 1968) montrent qu'entre 0 et 5% d'humidité le module d'élasticité du

chêne (*Quercus spp.*) et de l'épicéa (*Picea spp.*) n'augmente que légèrement, il diminue ensuite linéairement jusqu'au point de saturation des fibres. Ces mêmes auteurs montrent également que l'effet de l'humidité sur les constantes élastiques varie avec la masse volumique car les bois les plus denses sont plus sensibles aux variations d'humidité.

Les changements d'humidité provoquent en effet des retraits ou gonflements dans le bois, c'est à dire la dispersion ou concentration de la substance ligneuse qui affecte les constantes élastiques (Panshin et de Zeeuw, 1980). Guitard (1987) montre qu'une augmentation du taux d'humidité diminue les interactions entre les macromolécules des polymères hydrophiles et a pour effet une plastification des constituants du bois en abaissant leur température de transition vitreuse et donc une diminution des constantes élastiques du matériau. La cellulose amorphe et les hémicelluloses sont très hydrophiles, leurs Tg sont donc fortement affectées par la teneur en eau. Lorsqu'ils sont saturés, la Tg peut être inférieure à la température ambiante. La lignine est beaucoup moins hydrophile. Une faible teneur en eau affecte considérablement la Tg de ce polymère, par exemple entre 0 et 5% elle passe de 174 à 115°C ; une addition supplémentaire d'eau n'aura par contre que peu d'effet (Sakata et Senju, 1975 cités par Salmèn, 1982). En conditions saturantes, la Tg de la lignine se stabilise à 85°C (Salmèn, 1982). De par son important réseau cristallin, la Tg de la cellulose cristalline n'est pas affectée par l'humidité (Salmén 1982). Comme précédemment évoqué, il est cependant important de rappeler que la Tg des composants natifs ou isolés du bois diffère au sein du matériau. Afin d'être le plus précis possible Salmèn (1986) (cité par Navi et Heger, 2005) suggère de suivre l'évolution de la Tg de la matrice hémicellulose-lignine en fonction de la teneur en eau.

D'un point de vue pratique, de façon à prévoir les constantes élastiques du bois à des humidités comprises entre 12% et 30% et tenant compte des changements de densité avec l'humidité (base sêche), Gerhards (1982) propose d'appliquer les corrections suivantes :

$$E_L(\rho, H) = E_L(\rho, 12\%) \times [1 - 0.01 \times (H - 12)]$$

$$E_R(\rho, H) = E_R(\rho, 12\%) \times [1 - 0.03 \times (H - 12)]$$

$$E_T(\rho, H) = E_T(\rho, 12\%) \times [1 - 0.03 \times (H - 12)]$$

$$G_{LR}(\rho, H) = G_{LR}(\rho, 12\%) \times [1 - 0.02 \times (H - 12)]$$

$$G_{TR}(\rho, H) = E_{TR}(\rho, 12\%) \times [1 - 0.02 \times (H - 12)]$$

$$G_{LR}(\rho, H) = G_{LR}(\rho, 12\%) \times [1 - 0.02 \times (H - 12)]$$

La sensibilité des propriétés élastiques à l'humidité est influencée par l'anisotropie du bois. Le module d'Young parallèle aux fibres est ainsi le moins sensible aux changements d'humidité (Kollmann and Coté 1968), le module d'Young tangentiel est par contre le plus sensible à ces variations (Gerhards, 1982).

Les modules élastiques en compression ne sont pas les seules caractéristiques mécaniques affectées par une variation d'humidité. La résistance à la compression parallèle au fil est la propriété mécanique la plus affectée par les changements d'humidité alors que le module d'élasticité et la résistance en traction parallèle au fil par exemple sont moins sensibles (Gerhards, 1982)

L'humidité seule n'est pas l'unique paramètre qui intervient sur le comportement mécanique du bois, les cycles d'adsorption / désorption jouent également un rôle important (Goulet 1967, 1968).

- *Le temps, comportement viscoélastique du bois :*

Lorsqu'une contrainte ou une déformation est appliquée au matériau pendant une durée importante, le bois présente un comportement visco-élastique. La connaissance de ce comportement est indispensable pour une bonne tenue des ouvrages bois dans le temps. Le comportement viscoélastique du bois peut être mis en évidence par des essais de fluage et de relaxation.

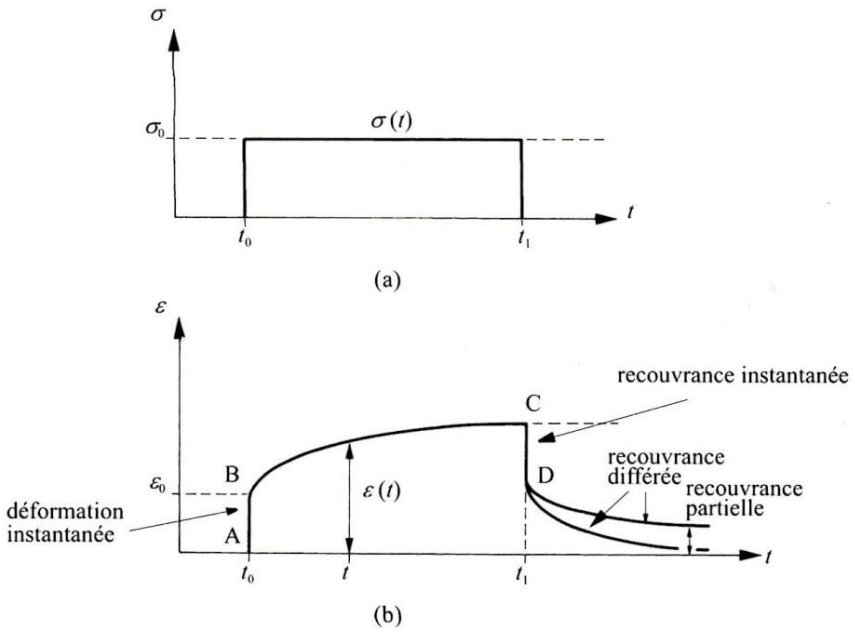


Figure I-20. *Représentation idéale d'un essai de fluage : sollicitation en créneau (a), réponse typique d'un matériau viscoélastique (b) (Navi et Heger, 2001).*

Si un échantillon est soumis à une contrainte constante (σ_0 dans le domaine d'élasticité linéaire), il va se déformer progressivement au cours du temps : c'est le fluage.

Au cours de ce type d'essai, la contrainte appliquée évolue sous forme de créneau et la réponse en déformation présente trois parties distinctes (figure I-20) :

- l'application de la contrainte σ_0 à l'instant t_0 produit une déformation instantanée ε_0 ;
- le maintien de la contrainte pendant un temps t provoque une déformation ε(t) qui croît dans le temps et présente un effet différé, $\varepsilon(t) - \varepsilon_0$;
- la suppression de la contrainte produit une recouvrance instantanée égale à la déformation initiale pour les matériaux non vieillissant et non endommagés puis une recouvrance différée qui peut être totale ou partielle.

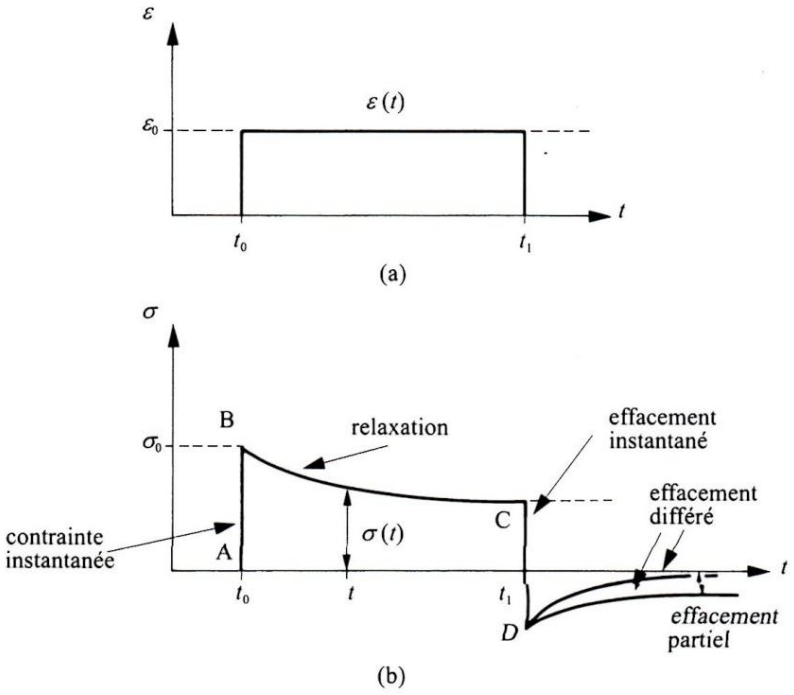


Figure I-21. *Représentation idéale d'un essai de relaxation : sollicitation en créneau (a), réponse typique d'un matériau viscoélastique (b) (Navi et Heger, 2001).*

Si un échantillon est soumis à une déformation donnée, les contraintes à l'intérieur du barreau diminuent avec le temps : c'est la relaxation. Dans cet essai, c'est la déformation qui évolue sous forme de créneau.

La réponse en contrainte présente là encore trois parties distinctes (figure I-21) :

- l'application d'une déformation instantanée ε_0 provoque une contrainte instantanée σ_0 ;
- le maintien de la déformation provoque la relaxation de la contrainte ;
- l'annulation instantanée de la déformation produit un effacement instantané de la contrainte suivi d'un effacement différé qui peut être partiel (phénomène de plasticité) ou total (viscoélasticité pure).

La teneur en humidité, la température, le type de bois ou encore le type d'essai influencent le comportement viscoélastique du bois. Hoffmeyer (1990) cité par Navi et Heger (2005) montre ainsi que les fluages en compression et en traction sont plus importants que le fluage en flexion et que le fluage sur poutre humide est plus important que le fluage sur poutre sèche. Dinwoodie et al. (1991) cités par Navi et Heger (2005) montrent eux qu'à conditions climatiques constantes, le fluage en flexion augmente avec la température et que cette grandeur dépend également du type de matériau. Ces auteurs montrent avec ces résultats que les courbes de fluage de panneaux et de bois massif présentent des allures différentes.

- *Le taux de déformation :*

La vitesse est directement liée au paramètre temps. Une augmentation de la vitesse induit des modules d'Young plus grands. La vitesse n'agit pas seulement sur les propriétés élastiques du matériau. D'importants taux de déformation entraînent des modifications de l'ensemble des propriétés mécaniques du bois d'autant plus importantes que le taux de déformation est élevé. L'influence de ce paramètre est plus particulièrement étudiée dans la partie suivante.

2.2.2. Essais dynamiques et comportement au choc

2.2.2.1. Généralités

Lalanne (1999) explique qu'un choc mécanique est une excitation vibratoire dont la durée est de l'ordre de grandeur ou inférieure à environ deux fois la période propre du système sollicité. Lorsqu'il y a choc mécanique, une force, une position, une vitesse ou une accélération se retrouve brusquement modifiée créant un régime transitoire dans le système considéré.

Il existe différents types de chocs :

- la secousse qui est un choc simple répété de nombreuses fois ;
- le choc simple (ou parfait) dont le signal peut être représenté par une description mathématique simple. Il existe notamment les chocs demi-sinusoïdal, les chocs en dent de scie à pic terminal (DSPT) (ou à pic final DSPF), les chocs rectangulaires, les chocs trapézoïdaux ou encore les chocs sinus-verse ;
- le choc amorti constitué par des périodes d'une sinusoïde amortie caractérisée par l'amplitude du premier pic, la fréquence et l'amortissement.

Dans les parties qui suivent, l'accent sera particulièrement mis sur le comportement du bois lors d'un choc amorti de type compression dynamique. Les dispositifs utilisés pour évaluer ce comportement, les mécanismes de déformation du bois et les paramètres qui influencent ce comportement sont notamment décrits.

Il est cependant important de noter que la littérature mentionne également de nombreux autres essais mécaniques dynamiques (flexion, cisaillement…) qui, compte-tenu de la thématique de ce mémoire, ne sont pas détaillés ici.

2.2.2.2. Les dispositifs utilisés en compression dynamique

La littérature mentionne trois principaux dispositifs permettant l'évaluation du comportement du bois en compression dynamique. Les plus anciens, fonctionnant sur le même principe général, sont le mouton pendule (aussi connu sous les noms de Swinging Pendulum Machine, Charpy ou Izod Machine) et les machines d'essais d'impact à « puit de chute » (aussi appelées Drop Weight Test machine). Plus récemment, le dispositif de barre de Hopkinson a été développé. Par rapport aux premiers dispositifs, il présente l'avantage de tester les matériaux à des taux de déformations bien plus élevés.

- **Le mouton-pendule**

Le premier de ces dispositifs a été développé par l'américain Russel en 1896 avant d'être amélioré par Charpy en 1901 (figure I-22). Ce dernier modifia notamment la forme des éprouvettes et proposa une méthode d'étude rigoureuse et fiable toujours utilisée de nos jours. L'objectif premier de ce dispositif était de mesurer l'énergie nécessaire à la rupture en une seule fois d'une éprouvette testée en flexion dynamique. Pour se faire, le pendule est lâché d'une hauteur connue et l'énergie absorbée par l'éprouvette, obtenue par la différence d'énergie potentielle entre le départ et la fin de l'essai, est mesurée grâce à un index fixé sur la machine qui permet de connaître précisément la hauteur initiale et la hauteur maximale obtenue après l'impact :

$$E = m \times g \times (h - h')$$

avec E l'énergie absorbée, m la masse du mouton pendule (en kg), h la hauteur du mouton-pendule au départ, h' la hauteur du mouton-pendule à l'arrivée et g l'accélération du champ de pesanteur terrestre (env. 9.81 $m.s^{-1}$).

L'énergie absorbée est le direct reflet du comportement du bois. Dans les versions plus modernes, un système d'enregistrement de l'énergie absorbée peut être installé rendant le calcul décrit précédemment inutile.

Ce type de machine a été modifié pour réaliser des essais de compression dynamique. L'outil existant est remplacé par un outil de type « marteau » et une plaque cible porte échantillon est fixée pour recevoir le choc. Cet équipement a été pour la première fois développé au début des années 40 aux Etats-Unis pour simuler les effets d'explosions sous-marines sur les équipements de bord des navires. Sur le même principe, Montanini (2005) a développé un système à double pendule permettant également de réaliser des essais de compression dynamique. Cet auteur explique que par rapport au dispositif d'impact à « puit de chute » qui sera décrit ultérieurement, ce dispositif permet d'avoir un meilleur guidage de l'impacteur et donc des résultats plus précis. Il assure également une surface d'impact parfaitement verticale.

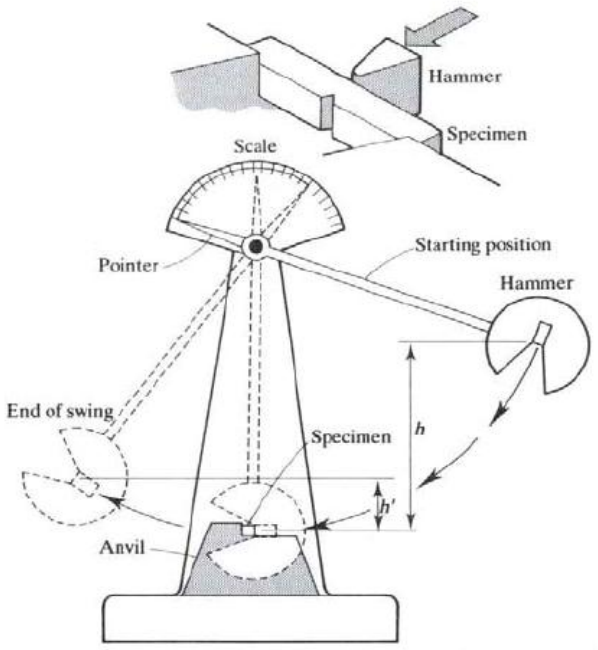


Figure I-22. *Schéma de principe du dispositif Charpy.*

- **Les machines d'impact à puit de chute**

Les machines d'impact à « puit de chute » fonctionnent sur le même principe général. Une masse est lâchée verticalement d'une hauteur connue et en assumant que la masse chute

sans friction, il est possible d'obtenir la vitesse et l'énergie d'impact grâce au premier principe de la thermodynamique :

$$V = \sqrt{2 \times g \times z} \text{ et } E = m \times g \times z$$

avec V la vitesse (en $m.s^{-1}$), g l'accélération du champ de pesanteur terrestre (env. 9.81 $m.s^{-1}$), z la hauteur initiale de la masse (en m), E l'énergie à l'impact et m la masse d'impact.

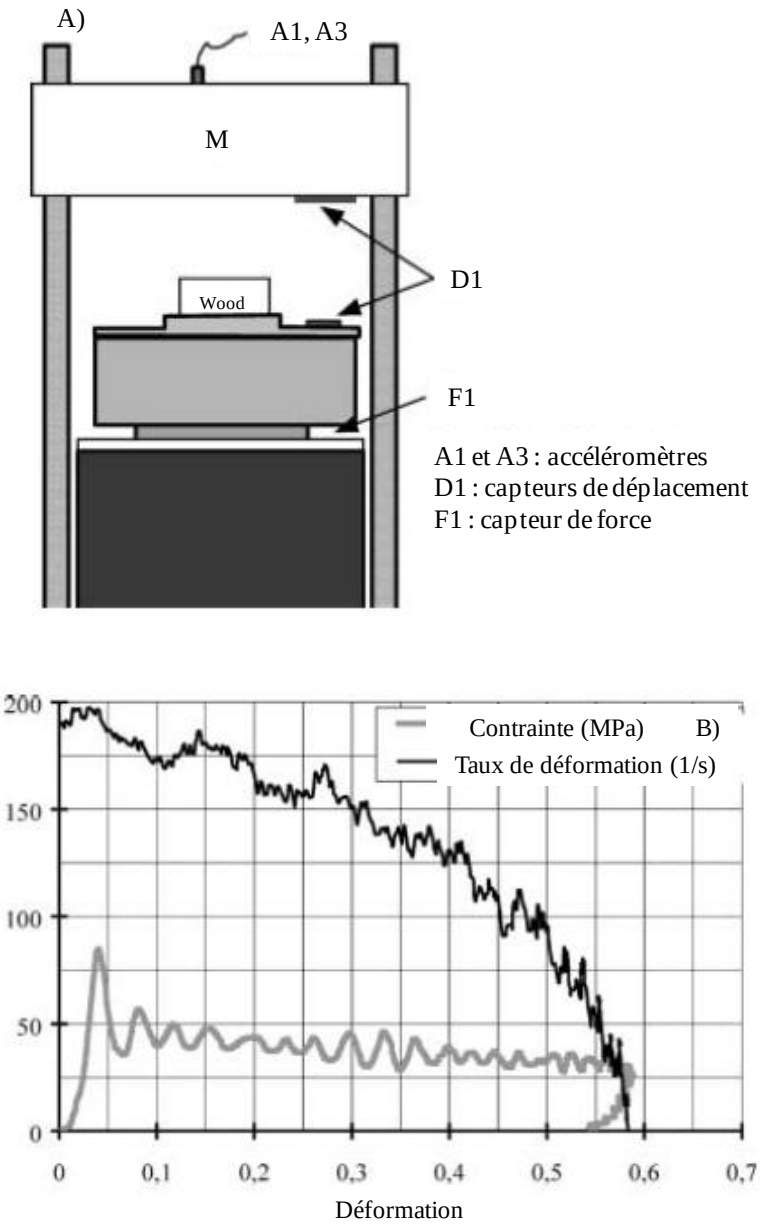


Figure I-23. *A) Schéma du dispositif utilisé et B) résultats obtenus d'après Adalian et Morlier (2002).*

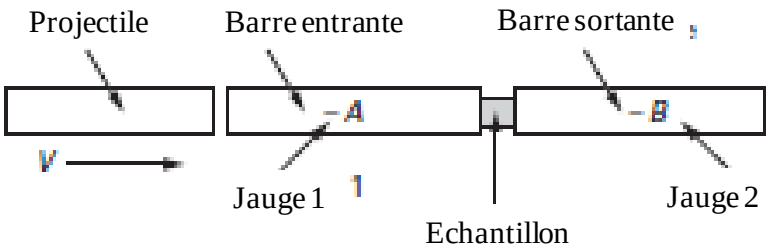
L'énergie d'impact absorbée par le matériau pouvant être supérieure ou inférieure à l'énergie nécessaire à la rupture de l'échantillon, il n'est pas possible d'obtenir de résultats rigoureux. Il est donc nécessaire d'instrumenter ces machines afin d'obtenir des

informations plus complètes sur le comportement du bois à l'impact que la seule quantité d'énergie absorbée ne peut donner. Adalian et Morlier (2002) ont ainsi ajouté des accéléromètres ainsi que des capteurs de force et de déplacement pour évaluer le comportement du bois en compression dynamique (figure I-23 A). La figure I-23 B) représente les résultats qu'ils ont obtenus.

La hauteur de chute possible, souvent limitée par la hauteur de la machine pour des raisons d'encombrement ou de problèmes de guidage, constitue la limite principale de ce type de dispositif. Afin d'augmenter la vitesse d'impact et donc le taux de déformation il est possible d'augmenter la masse d'impact (Adalian, 1998) ou d'ajouter une force supplémentaire à l'action de la pesanteur. Lalanne (1999) cite comme exemple la machine de Collins où le chariot est accéléré par un système de câbles élastiques. La force appliquée est donc due à la fois à la gravité et à l'action de ses câbles.

- **Les barres de Hopkinson**

Le dispositif de barres de Hopkinson, aussi appelé système SHPB (Split Hopkinson Pressure Bar) ou encore barres de Kolsky, a été développé par Davies et Kolsky en 1949. Ce dispositif est très largement utilisé dans la caractérisation des matériaux en compression dynamique mais peut également être utilisé pour tester les matériaux en traction ou en torsion dynamique. Gary (2002) donne le principe de fonctionnement du dispositif en mode compression dynamique. L'échantillon est placé entre deux barres identiques, de limite élastique élevée par rapport à celle de l'échantillon testé. Une jauge est placée sur chacune des barres. Un projectile est lancé contre l'une des barres (barre entrante) ce qui génère dans cette dernière une onde élastique longitudinale de compression. A l'intersection barre-échantillon une partie de cette onde est réfléchie, l'autre partie est transmise dans l'échantillon jusqu'à l'intersection échantillon barre sortante où une nouvelle onde est transmise à la barre sortante. Les ondes en entrée et en sortie du dispositif sont mesurées grâce aux jauges fixées sur chacune des barres**.**



Dimensions typiques : diamètre 20mm, longueur de barres 3m, échantillon millimétrique

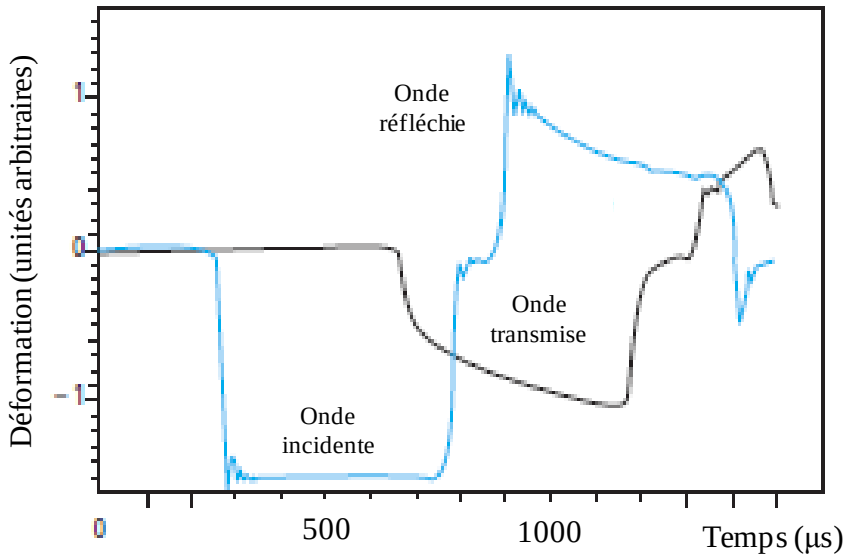


Figure I-24. *A) Montage des barres de Hopkinson et B) ondes de bases lors d'un essai de compression d'un échantillon d'aluminium (d'après Gary, 2002).*

A partir de ces ondes, les efforts et déplacement sont déterminés. Les déplacements sont directement déterminés par intégration des vitesses sur la face d'entrée et la face de sortie. Les vitesses en entrée et en sortie sont déterminées grâce aux équations suivantes :

$$V_e = -C \times (\varepsilon_i(t) - \varepsilon_r(t))$$

$$V_s(t) = -C \times \varepsilon_t(t)$$

Les forces en entrée et en sortie s'écrivent elles de la façon suivante :

$$F_e(t) = S_b \times E \times (\varepsilon_i(t) + \varepsilon_r(t))$$

$$F_s(t) = S_b \times E \times \varepsilon_t(t)$$

Avec C la célérité des ondes de compression dans les barres, ε_i, ε_r, ε_t, respectivement les ondes de déformation « incidente », « réfléchie » et « transmise » enregistrées en entrée pour les deux premières et en sortie pour la troisième, E le module d'Young des barres et S_b leur section.

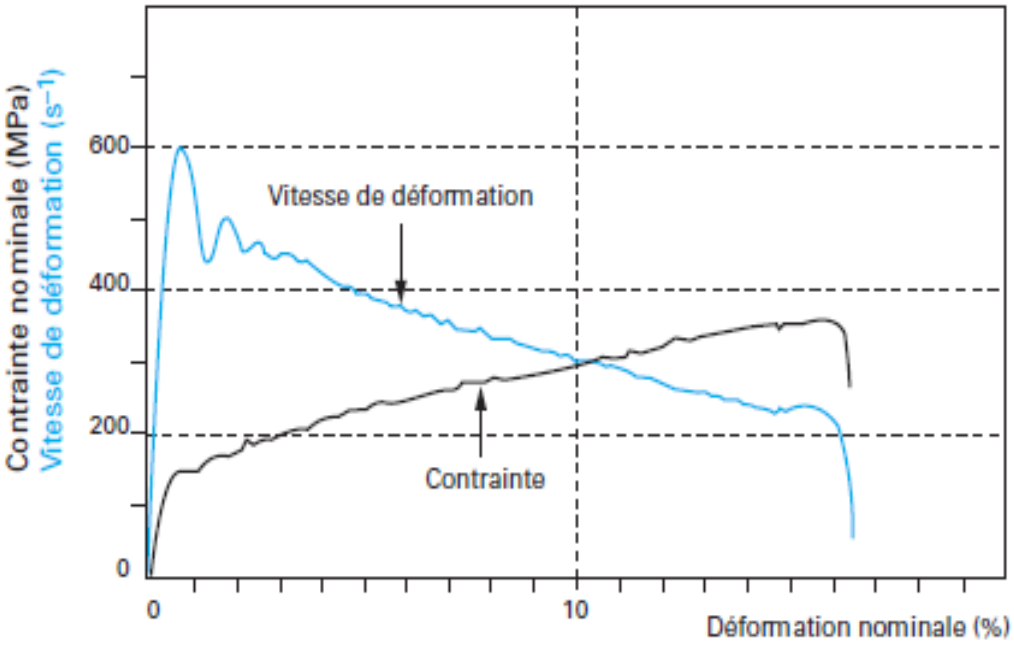


Figure I-25. *Exemple de courbes obtenues (Gary, 2002).*

Dans le cadre d'essais traditionnels, la quasi-égalité entre la force d'entrée et de sortie est vérifiée, il est alors admis que les contraintes et déformations sont homogènes dans l'échantillon. Cette homogénéité peut cependant être discutée puisqu'elle dépend du matériau testé, du dispositif ou encore des paramètres expérimentaux (Gary, 2002). Cela constitue les limites d'un tel dispositif.

En plus de ces trois grands types de machine d'essai dynamique largement utilisés, il existe d'autres dispositifs plus ou moins originaux. Citons notamment les machines pneumatiques, les dispositifs à plans inclinés (Vigness, 1961 cité par Lalanne, 1999) ou encore les canons où un projectile porte spécimen est propulsé par détente d'un gaz vers une cible équipée d'un programmateur (Yarnold, 1975 cité par Lalanne, 1999). Certains auteurs ont même développé des dispositifs permettant d'évaluer la résistance des matériaux à des chocs d'origine pyrotechnique (Zimmerman, 1993 cité par Lalanne, 1999).

2.2.2.3. Comportement du bois en compression dynamique

Contrairement aux essais du bois en compression quasi-statique où les publications abondent, très peu se sont intéressées au comportement du bois en compression dynamique. Les quelques publications sur ce sujet permettent néanmoins de dégager des informations sur le comportement du bois en compression dynamique.

En compression dynamique, le bois se déforme selon une onde de choc qui se propage dans l'échantillon depuis le point d'impact. Ceci contraste avec des essais de compression quasi-statique où la déformation de l'échantillon est la succession de déformations uniformément

distribuées à l'intérieur de l'échantillon (cf. § 2.2.1.2) (Reid et Peng, 1997). C'est en fait l'énergie cinétique transmise à l'échantillon qui est responsable des déformations. Une partie de cette énergie est en effet dissipée sous forme de travail de déformation dans l'échantillon alors qu'une autre est dissipée sous forme d'énergie thermique ou de travail transmis au bâti. Une dernière partie rebondit contre le support de l'échantillon entraînant de nouvelles déformations. Finalement, il apparaît difficile de comparer l'énergie cinétique transmise à l'échantillon et l'énergie réellement absorbée par l'échantillon pour se déformer.

Les mécanismes de déformations sont particulièrement décrits par Reid et Peng (1997). Le front de la bande de cellules broyées progresse selon une surface plane depuis la surface de l'échantillon où l'impact a lieu jusqu'à l'autre extrémité de l'échantillon. La longueur de la bande de cellules broyées augmente lorsque la vitesse d'impact augmente. Une bande de cellules broyées peut également apparaître directement à l'extrémité finale de l'échantillon. Elle est due à la réflexion de l'onde de choc élastique qui précède l'onde de choc principale.

Ces auteurs montrent que le bois se comporte différemment selon la direction de sollicitation. Les observations microscopiques réalisées sur les échantillons testés dans le sens des fibres montrent que les déformations sont dues à un ensemble de microflambements des cellules. Perpendiculairement au sens des fibres, les zones d'écrasement sont peu visibles au niveau macroscopique. Ceci est surtout dû à la recouvrance de l'échantillon et au fait que la déformation de l'échantillon est l'addition de multiples bandes de déformation présentes partout dans l'échantillon. Les zones de déformation sont donc moins uniformes et sont distribuées partout dans l'échantillon. Les observations microscopiques réalisées montrent que les cellules des échantillons testés perpendiculairement au sens des fibres se déforment par flexion. Les bandes de cellules broyées sont la conséquence de la propagation de l'onde de choc dans un milieu hétérogène composé de cellules de bois initial et de bois final, les cellules de bois d'été ayant un effet de rigidification. Les rayons ligneux peuvent avoir le même effet.

Les essais dynamiques réalisés dans la littérature dégagent une influence variable du taux de déformation sur certains paramètres mécaniques du bois. Quelle que soit la direction de l'essai, la résistance maximale en compression augmente lorsque le taux de déformation augmente (Renaud et al., 1996 a,b ; Widehammar, 2004). L'influence sur la rigidité est par contre moins évidente. Renaud et al. (1996 a,b) ne dégagent pas d'influence significative de la vitesse sur le module d'Young alors que Widehammar (2004) montre que quelle que soit la direction étudiée, le module d'Young augmente avec la vitesse de compression.

2.2.2.4. Les paramètres qui influencent ce comportement

Bien que de nombreuses études aient évaluées l'influence de paramètres sur le comportement du bois en compression quasi-statique (cf. § 2.2.1.2), peu ont montré

l'influence de ces paramètres en compression dynamique. C'est en fait surtout l'influence de la teneur en eau de l'échantillon qui a été évaluée.

Contrairement aux résultats obtenus en compression quasi-statique, Renaud et al. (1996) montrent que la rigidité d'échantillons de chêne, de peuplier et de hêtre testés dans les directions radiales et tangentielles en compression dynamique augmente lorsque la teneur en eau augmente. Les auteurs expliquent qu'à de forts taux de déformation l'eau présente dans les pores du bois devient incompressible et se comporte comme un solide contribuant à la rigidification du matériau. Dans le sens longitudinal, l'eau agit comme agent de ramollissement et diminue la rigidité du bois.

Renaud et al. (1996) ont également évalué l'influence de l'humidité sur la résistance du bois en compression dynamique. Quelle que soient l'essence et la direction de compression étudiée, ils ont montré qu'elle diminuait avec l'augmentation de la teneur en eau. Dans le cas d'échantillons saturés, une part de la résistance maximale de l'échantillon vient de l'eau présente dans les lumens.

2.2.3. La broyabilité du bois

Dans le contexte général de cette étude, il apparaît essentiel d'évaluer la broyabilité de la biomasse et plus particulièrement celle du bois (cf § 1.3.3). La partie qui suit entend présenter les différents types de broyeurs qu'il est possible d'utiliser dans la filière bois ainsi que les techniques d'évaluation de la broyabilité de la biomasse. Cette évaluation permet d'optimiser au maximum l'étape de broyage très gourmande en énergie. Les techniques généralement utilisées pour cette évaluation consistent à mesurer l'énergie consommée par un broyeur pour transformer une quantité de biomasse en un produit aux caractéristiques bien définies mais très peu d'études évaluent la broyabilité au niveau de l'échantillon. Considérant les déformations subies par l'échantillon dans les broyeurs, il apparaît intéressant d'étudier son comportement en compression dynamique afin d'évaluer son aptitude au broyage. C'est ce qui a été fait dans ce travail, les résultats sont présentés en détail dans la quatrième partie de ce mémoire.

2.2.3.1. Les différents types de broyeurs de bois

- **Les déchiqueteuses forestières**

Sur le marché actuel il existe différents types de déchiqueteuses forestières qui se distinguent les unes des autres par leur capacité et/ou leur système de découpe. Il existe notamment (Abdallah, 2010) :

- les déchiqueteuses à disques pour lesquelles le système de déchiquetage est constitué de couteaux montés sur un disque rotatif perpendiculaire à la direction d'aménage. Elles acceptent des grumes de 50 cm de diamètre ;
- les déchiqueteuses à tambour pour lesquelles les couteaux sont fixés parallèlement à l'axe du tambour dont l'axe de rotation est perpendiculaire à la direction d'aménage. Elles peuvent accepter des grumes de 120 cm de diamètre ;
- les déchiqueteuses à vis sans fin conique pour lesquelles la coupe se fait par le filetage d'une vis sans fin qui amène le bois. Les diamètres de grume acceptés sont compris entre 21 et 35 cm.

Le choix d'une déchiqueteuse est fonction du type de biomasse à broyer mais également de la quantité de matière à broyer et de la qualité du produit final souhaitée.

- **Broyeurs fins**

Le broyage fin permet la production de fines particules (inférieures à environ 5 mm) particulièrement utilisées dans les procédés de fabrication de pellets, de panneaux ou encore de biocarburants de seconde génération (Simmons, 1986 cité par Repellin, 2010). De tels broyages sont possibles grâce à des broyeurs fins tels que les défibreurs à friction, les broyeurs à chaînes, à pointes ou à marteaux (Bitra, 2009). Grâce à leur capacité à broyer finement une plus grande variété de biomasses que les autres systèmes, les broyeurs à marteaux sont particulièrement intéressants (Scholten, 1985 cité par Brita, 2009). La taille des échantillons de biomasse à broyer étant limitée dans ce type de broyeur (inférieur à environ 20 cm^2 de section), il est nécessaire d'effectuer un pré-broyage de la biomasse grâce à des broyeurs à couteaux par exemple (Bitra, 2009 ; Repellin, 2010).

Les broyeurs fins couramment utilisés sont des broyeurs à marteaux. Ils sont constitués d'un tambour en acier contenant un axe vertical ou horizontal sur lequel sont montés les marteaux. Un rotor tourne à vitesse élevée entrainant les marteaux qui dessinent un cercle fermé à l'intérieur du tambour. Le matériel est injecté à l'intérieur du tambour puis est frappé et réduit au fur et à mesure des allers-retours des marteaux. La multiplication des impacts permet d'amener le produit final à la granulométrie désirée.

Deux catégories de broyeurs à marteaux existent : ceux à marteaux fixes utilisés pour des débits modérés et ceux à marteaux mobiles permettant une finesse élevée des particules à condition que la biomasse soit pré-séchée (Blazy, 2007).

2.2.3.2. Les techniques d'évaluation de la broyabilité d'un matériau

Comme mentionné précédemment, la principale technique d'évaluation de la broyabilité consiste à mesurer la consommation énergétique du broyeur afin de transformer la biomasse en un produit aux caractéristiques bien définies. Bergman et al. (2005) comparent ainsi les consommations énergétiques du broyage de bois de saule anhydre (H<1%) et humide (10%<H<13%) réalisé grâce à un broyeur à couteaux (1.5 kW) équipé d'un système de mesure de consommation d'énergie. A granulométrie équivalente, le bois anhydre consomme moins d'énergie que le bois humide (de 10 à 30 $kWh.t^{-1}$ pour le bois anhydre et de 20 à 65 $kWh.t^{-1}$ pour le bois humide). Comme attendu ces auteurs montrent également que les broyages les plus fins nécessitent des consommations énergétiques plus importantes.

Mani et al. (2004) ont étudié les consommations énergétiques liées au broyage de différents types de biomasse (paille de froment et d'orge, tiges de maïs, panic érigé). Ces auteurs insistent surtout sur l'influence de certains paramètres sur la broyabilité de la biomasse étudiée. L'humidité du matériau, la granulométrie avant et après le broyage, la masse volumique en vrac, la masse volumique des particules ou encore le type d'installation (broyeur utilisé, débit d'alimentation…) sont notamment cités comme ayant une influence particulière.

Temmerman (2011) a également recensé, parmi de nombreux autres, ces paramètres en insistant particulièrement sur l'importance de chacun d'eux sur la consommation énergétique des broyeurs (tableau I-4).

Tableau I-4. *Estimation du degré d'importance des facteurs d'influence sur la consommation énergétique au broyage de la biomasse (d'après Temmerman, 2011).*

Propriété	Broyage de la biomasse
L'origine / la matière	3
L'humidité	3
La masse volumique en vrac	1
La masse volumique du matériau	1
Granulométrie de l'alimentation	1
Granulométrie finale du produit	3
Résistance à la compression	1
Type de broyeur	1
Débit d'alimentation	1

0, 1, 2, 3 : score (sans unité) indiquant un degré croissant d'influence sur la consommation énergétique du broyage.

Peu d'études évaluent en revanche la broyabilité du matériau à l'échelle de l'échantillon. Bien que les matériaux dont il est question dans les études citées ci-dessous soient majoritairement d'origine minérale, il peut être envisageable de les utiliser dans l'étude de la broyabilité de la biomasse.

Lecoq et al. (1999) utilisent ainsi un jet d'air comprimé pour envoyer un échantillon pulvérulent contre une cible fixe en silicone. Les auteurs ont alors pu évaluer la relation entre l'énergie d'impact et la broyabilité de certains solides (hydrargilites et alumines) et ont réalisé un classement en fonction de ce critère. Tavares et King (1998) ont quant à eux caractérisé le comportement mécanique de particules minérales fragiles à l'impact grâce au dispositif UFLC (UltraFast Load Cell) développé en 1986 par Weichert et Herbst. Il est constitué d'une longue tige d'acier, équipée de jauges de contrainte, sur laquelle est placée la particule ou le lit de particules à étudier. Une bille d'acier est lâchée contre la barre et comprime alors le matériau produisant une onde de choc qui se propage le long de la barre. L'onde est alors détectée par les jauges de contrainte, transformée en signal électrique puis, après passage à travers des ponts de Wheatstone, est enregistrée par un oscilloscope digital. Compte-tenu des propriétés mécaniques et physiques du pont de Wheatstone, des jauges de contrainte et de la tige, il est alors possible d'obtenir la force appliquée sur la particule lors de l'impact.

Grâce à ce dispositif, ils ont surtout évalué la rigidité et la résistance des matériaux étudiés ainsi que les caractéristiques des fractures (énergie de fracture) apparaissant dans l'échantillon lors de ce type d'essai. L'effet de l'origine de la particule (quartz, cuivre, fer…), de sa forme ou de sa taille est également particulièrement observé.

2.3. LES PROPRIETES ENERGETIQUES DU BOIS

Depuis le début de l'humanité et jusqu'au début de l'exploitation du charbon fossile, le bois a été largement utilisé comme source d'énergie. Au moyen âge, il était transformé en charbon de bois par les charbonniers avant d'être utilisé dans les industries de la sidérurgie et de la verrerie. Avec le développement de l'utilisation du charbon fossile dans de nombreux pays, le charbon de bois a disparu petit à petit du domaine industriel. Le bois a connu cependant un regain d'intérêt pendant la seconde guerre mondiale où il était largement utilisé pour alimenter les véhicules gazogènes ou pour pallier le manque de charbon fossile. Aujourd'hui, grâce au prix grandissant des énergies fossiles et à la volonté des politiques de développer les énergies renouvelables, le bois énergie est particulièrement à la mode.

2.3.1. Quelques grandeurs énergétiques importantes

2.3.1.1. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de masse de combustible. Il est différent selon la teneur en eau du combustible puisque la vaporisation de l'eau présente dans l'échantillon consomme une partie de la chaleur dégagée par la combustion de l'échantillon. Le pouvoir calorifique s'exprime de deux manières :

- le pouvoir calorifique supérieur dans le cas où l'eau produite lors de la combustion est entièrement condensée ;
- le pouvoir calorifique inférieur dans le cas où l'eau reste à l'état de vapeur.

Compte tenu du degré d'humidité du bois, de la chaleur perdue dans les fumées (vapeur d'eau, cendres) mais aussi de l'azote contenu dans l'air nécessaire à la combustion, le pouvoir calorifique réel d'un combustible est inférieur au pouvoir calorifique supérieur théorique. Il est donné par la relation suivante (Deglise, 1982) :

$$PCR = (PCS - 4000) \times (1 - 0.012 \times H)$$

Avec : PCR le pouvoir calorifique réel (kJ/kg de bois sec), PCS le pouvoir calorifique supérieur (en kJ/kg de bois sec) et H le taux d'humidité (sur base sèche) du bois (en %).

Le pouvoir calorifique du bois dépend également de la teneur en lignine, cellulose et résine. Que ce soit chez les feuillus ou les conifères, le pouvoir calorifique anhydre est globalement identique d'une essence à l'autre. Les conifères contenant de la résine présentent par contre un pouvoir calorifique supérieur à celui des feuillus. Il est de 4600 kCal/kg de bois sec pour les conifères et 4300 kCal/kg de bois sec pour les feuillus (Bary-Lenger et al, 1999).

2.3.1.2. Taux de matières volatiles

Les matières volatiles représentent l'ensemble des produits gazeux, condensables ou non, qui sont émis par les composés organiques au cours de la carbonisation. Les matières volatiles condensables, hormis l'eau, correspondent au goudron (2 à 4 % lors de la cokéfaction des charbons à coke). Le résidu de distillation à 350-380°C est le brai.

2.3.1.3. Taux de cendres

Les cendres résultent de la pyrolyse des impuretés minérales et des composés organiques. Elles représentent fréquemment quelques pour cent de la masse d'un charbon. Demirbas

(1997) a par exemple réalisé des mesures de taux de cendre sur différents types de biomasse. Il a obtenu un taux variant de 0.4 % pour du hêtre jusqu' à 13.5% pour de la paille de blé.

La composition chimique des cendres peut présenter d'importants problèmes opérationnels. En combustion elles peuvent réagir et former des scories ou une phase liquide si la température est élevée. Cela réduit les débits et augmente les coûts d'exploitation (Mc Kendry, 2002). Il est donc important d'avoir un taux de cendres le plus faible possible lors des process de conversion énergétique de la biomasse.

2.3.1.4. Taux de carbone fixe

Le taux de carbone fixe désigne la fraction de combustible solide non dévolatilisé après combustion. Directement lié au taux de matières volatiles il permet finalement une mesure de la facilité avec laquelle la biomasse peut être enflammée puis gazéifiée (ou oxydée selon le type d'utilisation énergétique) (Mc Kendry, 2002). Le taux de carbone fixe est directement déterminé à partir des taux de cendres et de matières volatiles déterminés expérimentalement grâce à l'équation suivante :

$$CF = 1 - TC - MV$$

Avec CF le taux de carbone fixe, TC le taux de cendres et MV le taux de matières volatiles.

Pour des matériaux naturels, il convient de corriger la valeur obtenue expérimentalement du taux de cendres (af : ash free basis) et du taux d'humidité (daf : dry ash free basis).

Dans le domaine de la valorisation énergétique du bois, un taux de carbone fixe important est particulièrement recherché puisqu'il représente la véritable source d'énergie du matériau. C'est le cas dans la sidérurgie où un taux de 85 à 90% de carbone fixe est recherché (Antal et al., 1996). A l'état natif la proportion de carbone fixe dans le bois est comprise entre 20 et 30%.

2.3.2. Quelques domaines d'utilisation du bois énergie

Mis à part son utilisation dans le développement des biocarburants de seconde génération, largement décrit dans ce mémoire, il existe de nombreuses applications de valorisation énergétique du bois.

2.3.2.1. Combustible de chauffage

Aujourd'hui l'application principale du bois énergie est son utilisation en tant que combustible de chauffage : en 2003, 53% de la production mondiale de bois rond a été

utilisée comme bois de feu (FAO, 2005)**.** Depuis la préhistoire et pendant de nombreuses années il a été le seul moyen de chauffage pour l'Homme avant de péricliter au début du 19ème siècle. Ces dernières années, suite à l'augmentation du prix des énergies fossiles et à la volonté grandissante de développer les énergies renouvelables, il connait une renaissance. Utilisé sous forme de bûches, de plaquettes ou encore de granulés, le bois permet par combustion primaire ou secondaire de fournir l'énergie nécessaire au chauffage des bâtiments. En fonction de l'appareil de combustion utilisé et de certaines caractéristiques du matériau (essence, teneur en eau…) le rendement énergétique est variable. Il peut aller de 40 à 50% pour un poêle à bûches d'ancienne génération jusqu'à 85 à 95% pour des poêles à granulés modernes. Aujourd'hui le bois est utilisé comme combustible de chauffage dans les bâtiments individuels et collectifs. Les chaufferies collectives semblent cependant plus avantageuses puisque le coût de l'installation est plus facilement amorti et que les techniques utilisées permettent une meilleure maîtrise des paramètres de combustion. Il est également utilisé dans de nombreuses usines comme source d'énergie complémentaire, c'est le cas notamment des usines de pâte à papier.

Dans les centrales dites de cogénération la production de chaleur par combustion de biomasse est couplée à une production d'électricité. Le principal intérêt de cette technique est d'associer le bénéfice d'un rendement élevé par récupération de la chaleur, et de diminuer considérablement les émissions polluantes.

Il est également important de noter que dans de nombreux pays en développement la combustion du bois est la principale source d'énergie permettant la cuisson des aliments.

2.3.2.2. Le gaz naturel de synthèse

Le bois, préalablement broyé, est gazéifié à haute température (800 - 900°C) par de la vapeur d'eau (cf. § 1.3.3) et donne un mélange de gaz contenant principalement du dihydrogène (H_2), du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4). Le mélange est ensuite purifié, méthanisé et nettoyé avant d'être directement injecté dans le réseau de gaz naturel. En juin 2009, la commune de Güssing (Autriche) a inauguré la première centrale de production de gaz naturel de synthèse à partir de bois. Cette inauguration a fait des émules et la Suède envisage elle aussi la construction d'une centrale de gazéification de puissance 20 à 25 fois supérieure à celle de Güssing.

2.3.2.3. Le charbon de bois

Le charbon de bois est produit par chauffage du bois, sous atmosphère inerte ou non, jusqu'à des températures proches de 500°C. Largement utilisés au cours des siècles passés, il est encore fabriqué de manière artisanale dans les pays en développement. De nos jours, il est surtout utilisé en sidérurgie, dans la fabrication de charbons actifs ou pour les barbecues.

3. Le traitement thermique du bois

3.1. GENERALITES

Selon le produit final recherché, il existe plusieurs types de traitements thermiques (figure I-26). Ils s'étendent d'une température proche de 100°C dans le cas du séchage du bois jusqu'à des températures pouvant atteindre les 1000°C dans le cas de la pyrolyse-carbonisation du bois ou lors de sa gazéification.

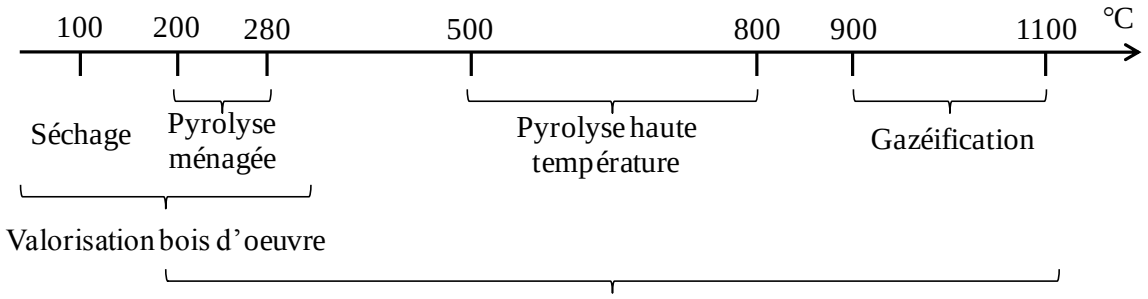


Figure I-26. *Echelle de température des différents traitements thermiques (d'après Rousset, 2004).*

Dans ce travail, seuls les traitements thermiques compris entre 200 et 300°C seront étudiés. De manière générale, le traitement thermique du bois peut se définir comme une pyrolyse ménagée sous atmosphère inerte et contrôlée. Il s'effectue sur une plage de température allant de 180 à 280°C pendant des durées variables (Bourgeois, 1989). Les paramètres de temps et de température ne suffisent cependant pas à eux seuls à garantir la qualité de traitement souhaitée. D'autres facteurs peuvent affecter le processus (Chanrion et Schreiber, 2002) :

- Les facteurs dépendant de l'état initial du matériau :
  - l'essence de par sa composition chimique et son organisation cellulaire ;
  - l'humidité initiale qui influence la perte de masse ainsi que les cinétiques et les transferts de chaleur et de masse ;
  - la géométrie et la taille des échantillons.
- Les facteurs dépendant du procédé proprement dit :
  - la nature de l'atmosphère ;
  - le taux de remplissage du four ou l'épaisseur du lit ;
  - la pression ;
  - la présence de catalyseurs.

3.2. LES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT THERMIQUE « BASSES TEMPERATURES »

Depuis le développement du traitement thermique du bois dans les années 80, de nombreuses techniques de traitement ont vu le jour en Europe comme en Amérique du Nord. Certains de ces procédés sont maintenant des marques déposées, c'est le cas du Bois rétifié®, du Bois perdure®, du Bois chauffé®, de Thermowood® ou encore du Bois Plato®. Toutes ces technologies ont comme point commun la maîtrise de trois paramètres essentiels au traitement : la température du traitement, la vitesse de chauffe et la durée du traitement. Elles permettent toutes d'obtenir un matériau aux propriétés modifiées. C'est en fait au niveau de la façon dont ces paramètres sont mis en œuvre que des différences apparaissent d'un procédé à l'autre. Le choix de l'une ou l'autre des technologies requiert l'examen rigoureux de plusieurs critères (CRIQ, 2003) :

- la capacité du promoteur à fournir un support R-D et technique de qualité;
- le pourcentage (vérifié) de déclassement après traitement;
- l'expérience cumulée d'une technologie;
- l'expertise spécifique du promoteur en lien avec la fabrication d'un produit en particulier;
- les coûts d'énergie de chauffe/m^3 de bois modifié thermiquement;
- le choix des fours en fonction des volumes et de la diversité des produits à commercialiser;
- la versatilité des enceintes de traitement et la capacité du promoteur à développer une image de marque de qualité;
- la matière première et/ou le produit final souhaité.

Les parties qui suivent sont une liste non exhaustive des principaux procédés existants. Les avantages et inconvénients de chaque technologie y sont présentés.
Il est important de noter que l'ensemble de ces procédés ne concernent que le bois utilisé en tant que matériau d'ouvrage, dans le cas d'une utilisation énergétique du bois traité thermiquement, les conditions de traitement sont différentes. A l'heure actuelle il n'existe aucun procédé commercial développé pour cet usage.

3.2.1. Le traitement à la vapeur d'eau

Ce procédé a été développé en Hollande par la société Plato tout au début des années 90 à partir de travaux réalisés chez Shell. Il est connu sous le nom de procédé Plato® et a fait l'objet de trois brevets.

La technologie se décompose en cinq étapes (CRIQ, 2003) :

- une étape d'hydro-thermolyse où le bois est chauffé à une température de 180°C en milieu aqueux sous une pression de 6 à 8 bars ;
- un séchage effectué dans un séchoir conventionnel qui permet de ramener l'humidité des bois à 8-10% ;
- un nouveau chauffage du bois à une température de 180°C en conditions sèches et sous pression atmosphérique. C'est l'étape de durcissement ;
- l'humidité des bois est ensuite remontée à 4-6% pour son utilisation.

Depuis aout 2000 la société Plato dispose d'un site de production de 50000 m^3 situé près d'Arnhem.

Un autre procédé, celui du Technical Research Center of Finland (VTT), utilise aussi de la vapeur d'eau mais sans pression et à des températures comprises entre 150 et 200°C. Il est plus connu sous le nom de procédé Thermowood®.

3.2.2. L'oléothermie, procédé OHT (Oil Heat Treatment)

Le principe de ce procédé consiste à charger des bois secs (6%) dans un autoclave rempli d'huile végétale chaude qui joue le rôle de vecteur thermique. L'huile utilisée peut être de l'huile de colza, de lin ou de tournesol. Différentes températures (de 180 à 260°C) et pressions (de 2 à 14 bar) peuvent être utilisées en fonction des propriétés voulues pour le matériau final. Une dernière phase de réchauffement à l'air (entre 60 et 220°C) permet le durcissement de la couche d'huile en surface du bois. La durée totale d'un cycle est de l'ordre de 18 heures (Rousset, 2004). Malgré quelques défauts comme celui de provoquer des dégâts internes importants (collapses, fissures…) cette technologie présente l'avantage d'être adaptée aux pièces de forte section et aux essences peu imprégnables (Rapp et Sailer, 2002).

Ce procédé a été développé en Allemagne par la société Menz Holz et fait l'objet d'un brevet. Actuellement la société Menz Holz a un site de production à Reulbach en Allemagne, opérationnel depuis août 2000, sa capacité de production est 2900 m^3/an (Rapp et Sailer, 2002).

Un procédé similaire appelé procédé de « friturage » a été développé en France par le CIRAD-FORET. A la fois simple, peu coûteux et peu nocif pour l'environnement, ce procédé se distingue du procédé Menz Holz par le fait que le bois est successivement plongé dans un bain d'huile chaude (110 à 210°C) et froide (10 à 90°C) permettant une meilleure pénétration du produit.

3.2.3. Le traitement sous gaz inerte

Les tout premiers travaux réalisés sur le traitement thermique du bois après la crise pétrolière des années 76-77 utilisent un gaz inerte comme vecteur thermique. C'est le cas notamment du procédé de rétification®, un néologisme issu de la contraction des mots « réticulation » (dû au fait de la mise en évidence de phénomènes de réticulation de la matière ligno-cellulosique) et « torréfaction ». Développé dans les années 80 à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, ce procédé consiste en une pyrolyse ménagée réalisée sous atmosphère inerte. Il se décompose en trois grandes étapes :

- une phase endothermique correspondant au séchage du bois (entre 20 et 150°C) ;
- une phase de thermolyse des hemicelluloses et de réticulation de la lignine (entre 180 et 250°C) ;
- une phase de dégradation des lignines et de la cellulose (à partir de 250°C) associé à un dégageage important de chaleur à partir du bois.

La société New Option Wood (Now) détient aujourd'hui l'ensemble des brevets et assure les transferts auprès des licenciés, l'Ecole Nationale Supérieures des Mines de Saint-Etienne joue le rôle d'accompagnateur scientifique. Quelques sites de production sont présents sur le sol français, on peut citer notamment (Chanrion et Schreiber, 2002) :

- la société HTT à Soustons dans les Landes (1997) qui traite en majorité du pin maritime. Elle a la particularité de disposer d'un système de refroidissement par injection d'eau permettant un refroidissement rapide du four,
- la société RETIBOIS près de Saint Etienne (1998) qui dispose d'un système de lavage des gaz issus du traitement,
- la plateforme RETIMAC (2001) à Rodez.

D'autres sociétés utilisent un procédé quasiment identique, c'est le cas notamment de la société Pluri-Cap Inc (PCI) au Canada qui commercialise ses produits sous le nom de bois Perdure® ou encore de la société suisse In Wood International SA (IWI) qui produit le bois Intemporis®. Cette dernière technique présente l'avantage d'avoir une source de chaleur complètement séparée du four ce qui réduit de façon importante les points chauds critiques dans la charge et permet de construire des enceintes de grands volumes.

3.2.4. Le traitement par conduction

Dans ces procédés, l'échantillon à traiter est mis sous pression entre deux plaques métalliques chauffantes, le transfert thermique est de type conductif. Les planches de bois

et les plaques métalliques sont empilées les unes sur les autres dans une enceinte isolée thermiquement. Le vide est réalisé dans l'enceinte ce qui permet d'optimiser le traitement et l'isolation thermique mais permet également la récupération de produit de décomposition dont la partie condensable peut être valorisée. Le traitement, d'une durée de 30h environ, est composé d'une phase de séchage, d'une phase de traitement thermique (entre 200 et 240°C) et d'une phase de refroidissement (Nguila Inari, 2008).



Figure I-27. *Le four de recherche et développement (PRODEO).*

Ce procédé a été utilisée par la société PRODEO en Suisse qui en décembre 2006 a ouvert une usine à Avenches d'une capacité de production de 1200 m^3/an. Malheureusement suite à de nombreuses avaries de four et aux importants retards de livraisons qui en ont suivi, la société a été mise en faillite en juillet 2009.

3.3. LES MODIFICATIONS DU BOIS CAUSEES PAR LE TRAITEMENT THERMIQUE

3.3.1. Les transformations anatomiques

Le traitement thermique du bois s'accompagne d'importantes modifications anatomiques directement liées à une augmentation de la fragilité du matériau. Ces modifications sont variables d'une essence à l'autre et selon le procédé de traitement utilisé (Boonstra, 2006). Les conifères sont ainsi plus sensibles aux fissures tangentielles dans les parties de bois final surtout chez les essences pour lesquelles la transition entre bois initial et bois final est brutal.

Les modifications anatomiques sont nombreuses et diverses puisqu'elles touchent un grand nombre d'éléments anatomiques du bois. Fengel et Wegener (1989) ont observé des échantillons d'épicéa traités à 150°C (pendant 24 heures) par microscopie électronique et

ont mis en évidence l'apparition de fissures dans le matériau notamment entre les couches S1 et S2 des parois des trachéides ainsi qu'au niveau du coin des cellules. Boonstra et al (2006) ont étudié les modifications anatomiques de conifères (2006a) et de feuillus (2006b). Comme Fengel et Wegener (1989) ils ont constaté l'apparition de fissures dans tous les types d'essences. Ils ont également observé une dégradation des cellules parenchymateuses des rayons ligneux et des cellules épithéliales entourant les canaux résinifères dans l'aubier de pin. Chez certains feuillus (hêtre et peuplier), le traitement thermique entraîne des phénomènes de collapse des vaisseaux et des déformations des fibres libriformes. Les feuillus tropicaux sont également affectés. Almeida et al. (2010) ont ainsi observé l'apparition de fissures sur des échantillons d'eucalyptus (Corymbia citriodora) traité à 280°C pendant 5h (figure I-28). Elles apparaissent surtout dans les tissus les plus fragiles, parenchyme radial et longitudinal en l'occurrence.

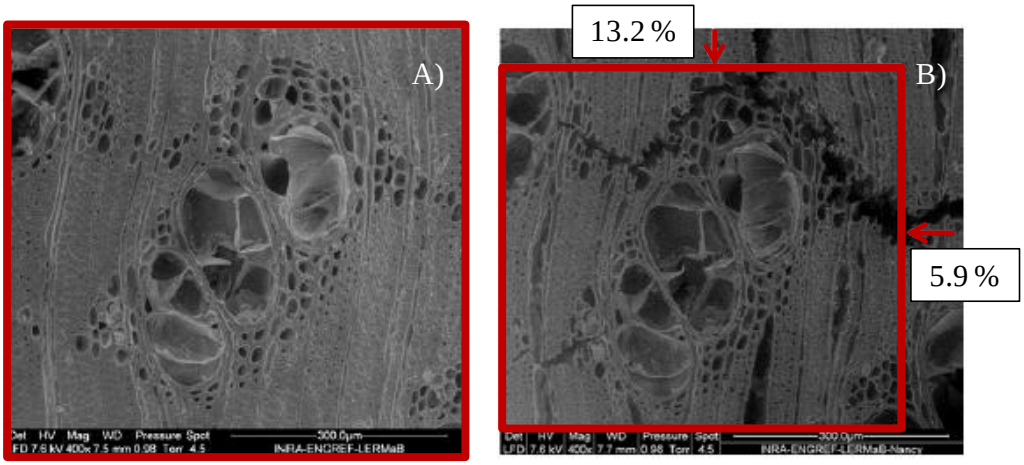


Figure I-28. *Plan transversal d'eucalyptus natif (A) et traité thermiquement à 280°C pendant 5h (B). Le carré rouge montre les déformations de l'échantillon après traitement (Almeida et al., 2010).*

Hietala et al. (2002) ont observé des échantillons de pin natifs et traités grâce à la technique RMN 2H. Ils n'ont pas remarqué de différence dans la dimension des cellules après traitement mais ont observé par contre une augmentation de la taille des pores dans les parois du bois. Andersson et al. (2005) ont quant à eux montré que la porosité des parois cellulaires, déterminée par rayons X, est augmentée.

3.3.2. Les modifications chimiques

3.3.2.1. La perte de masse

Les auteurs qui ont travaillé sur le traitement thermique du bois ont dans leur grande majorité évalué la perte de masse des échantillons après traitement.

Elle est donnée par l'équation suivante :

$$PM = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100$$

avec M_0 (en g) la masse anhydre initiale de l'échantillon avant traitement, M_f (en g) la masse anhydre de l'échantillon après traitement et PM la perte de masse (en %).

Leurs résultats montrent que la perte de masse dépend essentiellement des paramètres de temps et températures des traitements ainsi que de l'espèce étudiée. Esteves et al. (2007) trouvent par exemple une perte de masse plus importante chez l'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) que chez le pin maritime (*Pinus pinaster*) à conditions de traitement équivalentes. L'ensemble des études s'accordent sur le fait que, lorsque les intensités de traitement augmentent, la perte de masse augmente (Brito et al., 2008 ; Alèn, 2002). En fait, pour une espèce donnée, la perte de masse est un excellent indicateur de l'intensité de traitement et certains auteurs l'utilisent comme « élément de comparaison » pour l'étude des modifications de certaines propriétés du matériau pendant le traitement thermique (Almeida et al., 2010).

C'est en fait la dégradation des composés chimiques du bois et particulièrement la dégradation des hémicelluloses qui explique la perte de masse des échantillons. Le détail des modifications chimiques subies par le bois pendant le traitement thermique est présenté dans les parties suivantes.

3.3.2.2. Dégradation des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les composés chimiques les plus sensibles au traitement thermique. Leur dégradation commence à des températures proches de 180°C (Tjeerdsman, 1998 ; Sivonen, 2002). La nature et la proportion des hémicelluloses varient d'une espèce à l'autre (cf § 2.1.3) et n'ont pas toutes le même comportement au traitement thermique. Ainsi, Alèn et al. (2002) montrent que les xylanes sont les hémicelluloses qui se décomposent le plus facilement et expliquent ainsi en partie la plus grande sensibilité au traitement thermique des feuillus. Ces observations sont confirmées par Kamdem et al. (2002) qui montrent que les hexoses, surtout présents dans les hémicelluloses de conifères, sont plus stables que les pentoses essentiellement présents dans les hémicelluloses des feuillus.

La dégradation thermique des hémicelluloses conduit à la formation de nombreux produits que l'on retrouve essentiellement sous forme gazeuse. Les produits formés en grande majorité sont de l'acide acétique, de l'acide formique et du furfural (Bourgois et Guyonnet, 1988). On trouve également du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et du méthanol (Avat, 1993). La quantité de chacun des produits formés dépend de l'essence et de l'intensité de traitement étudiée.

La dégradation des hémicelluloses débute par la formation d'acides organiques (acétique et formique) qui vont servir de catalyseurs à la dégradation des carbohydrates et donc réduire leur degré de polymérisation (Tjeerdsma et al., 1998 ; Nuopponen, 2005). La dégradation des carbohydrates conduit essentiellement à la formation de formaldéhydes, d'aldéhydes et de furfural (Tjeerdsma et al., 1998) qui peuvent réagir avec les composés phénoliques de la lignine pour former un nouveau réseau moléculaire hydrophobe (Agrawal, 1988 ; Tjeerdsma, 1998). Plus précisément, Bourgois et Guyonnet (1988) montrent que l'acide acétique est formé par désacétylation des xyloses, l'acide formique par réaction des groupements carboxyliques de la chaîne glucuronique (dégradation de l'acide 4-0-méthylglucuronique) et le furfural par déshydratation des xyloses.

Bien que les réactions de dégradation des hémicelluloses soient relativement bien identifiées, les mécanismes réactionnels ne sont quant à eux pas clairement définis. Ceci est certainement dû à la diversité des espèces étudiées par les nombreux travaux à ce sujet. Cozzani et al. (1997) cité par Rousset (2004) montrent que la dégradation des hémicelluloses suit un schéma mono-réactionnel avec des énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels qui dépendent fortement du type d'hémicellulose. D'autres auteurs privilégient plutôt un schéma à deux (Di Blasi et Lanzetta, 1997) voire à trois réactions successives (El-Kalyoubi et al., 1985 cité par Rousset, 2004). Il est important de noter que les réactions qui interviennent dans un deuxième et/ou troisième plan se déroulent à des températures supérieures à 300°C, plage de température qui n'est pas étudiée dans ce travail.

3.3.2.3. Transformation de la cellulose

Dans les domaines d'intensités de traitement étudiées au cours de ce travail, la cellulose est le composé le moins affecté par le traitement thermique. Grâce à son importante masse molaire et son fort degré de cristallinité, la dégradation de la cellulose est significative à partir de 300°C (Belville, 1982 cité par Bourgois et Guyonnet, 1988), même si certains auteurs montrent qu'elle peut débuter pour des températures proches de 230°C (Repellin, 2006).

Du fait de son importance dans les matériaux ligno-cellulosiques, l'étude de la cellulose a un intérêt particulier pour bon nombre de chercheurs. Les nombreuses réactions de dégradation thermique de la cellulose proposées dans la littérature montrent la complexité des mécanismes mis en jeu.

Kilzer et Broido, cités par Beall (1970), proposent par exemple une succession d'étapes où deux mécanismes réactionnels agissent en parallèle :

- la cellulose est déshydratée en « déshydrocellulose » entre 200 et 280°C ;
- en parallèle, la cellulose est dépolymérisée formant des composés volatiles principalement constitué de levoglucosanne. Il sera par la suite transformé en acide formique, acide acétique phénol et eau (Repellin, 2006) ;
- la déshydrocellulose est ensuite transformée en gaz (CO_2 et CO) et charbon par réaction exothermique qui devient dominante à partir de 320°C. Cette dégradation est catalysée par les acides organiques formés lors de la dégradation des hémicelluloses (Wikberg et Maunu 2004).

Ces réactions de dégradation thermique affectent essentiellement les parties amorphes de la cellulose ce qui augmente proportionnellement sa cristallinité (Bhuiyan et Hirai, 2005 ; Wikberg et Maunu, 2004).

3.3.2.4. Réticulation des lignines

Les lignines présentent un comportement au traitement thermique différent des autres composés du bois. Aux intensités de traitement étudiées dans ce travail, de nombreuses études montrent une augmentation de taux de lignine lorsque l'intensité de traitement augmente. Pour du pin maritime, Bourgois et Guyonnet (1988) montrent une augmentation de 28 à 84% du taux de lignine entre des échantillons natifs et traités à 260°C pendant 4h. En fait, les méthodes expérimentales standard souvent utilisées pour déterminer le taux de lignine ne permettent pas d'évaluer un taux de lignine pure et c'est souvent un taux de composés « insolubles dans l'acide » qui est déterminé (lignine de Klason pour les bois naturels).

Au cours du traitement thermique certains produits de dégradation et notamment ceux issus de la dégradation des hémicelluloses peuvent se recondenser et former des produits insolubles dans l'acide. Par arrachement de l'hydrogène des fonctions phénoliques, le traitement thermique entraine la formation de radicaux phénoxyles qui peuvent réagir avec les radicaux instables formés lors de la dégradation des hémicelluloses pour former des radicaux phénoxyles stables et finalement un réseaux lignine-carbohydrate aux excellentes propriétés (Tjeerdsma et al., 1998 ; Agrawall, 1988). Les radicaux phénoxyles produits par le traitement thermique peuvent également interagir entre eux, c'est la réticulation de la lignine. La figure I-29 montre un exemple de réaction de réticulation de la lignine (Rousset, 2006) :

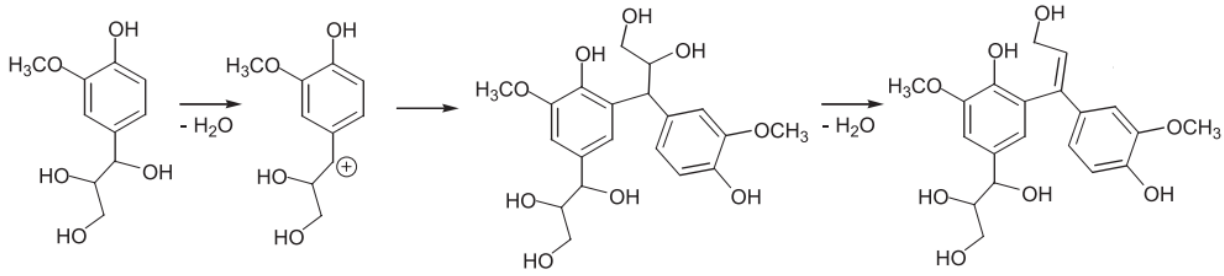


Figure I-29. *Exemple de réactions de réticulations possibles sur un modèle de lignine.*

La réticulation dépend essentiellement du type d'unité présente dans la lignine. Ainsi, Avat (1993) note qu'après 15 minutes de traitement, les réticulations sont plus importantes et plus rapides pour les unités syringyles que guaïacyles lorsque la température augmente (jusqu'à 305°C). Les unités syringyles étant en nombre bien plus important chez les feuillus que chez les conifères, leurs lignines se condensent donc plus rapidement. Le taux de lignine, ou « d'insolubles dans l'acide », augmente donc davantage chez les feuillus que chez les conifères. Avat (1993) montre ainsi que le taux d'insolubles dans l'acide passe de 17.2% à 55.3% pour le hêtre et de 27.1% à 57% pour le pin lorsque la température de traitement passe d'une température ambiante à 305°C (pour une durée de 15 min). L'augmentation du taux de composés insolubles dans l'acide, souvent simplifié en taux de lignine, s'explique donc par une augmentation du taux de lignine réticulée et du taux du complexe lignine-carbohydrate. Bien évidemment, il n'y a pas de formation de lignine durant le traitement thermique.

La dégradation réelle de la lignine, même si elle commence lentement à de faibles intensités de traitement, n'est effective qu' à des températures supérieures à 400°C (Avat, 1993).

3.3.2.5. Les extractibles

Durant le traitement thermique les extractibles évoluent de manière variable. La plupart d'entre eux, surtout les plus volatiles, disparaissent mais de nouveaux composés issus de la dégradation des composés du bois apparaissent et se retrouvent dans la partie « extractible ». Hakkou et al. (2005) montrent que pour de faibles intensités de traitement, les extractibles augmentent alors qu'ils diminuent lorsque les traitements sont plus intenses. Ces auteurs expliquent que la dégradation des hémicelluloses dans les faibles intensités de traitements produit des composés extractibles alors que pour des traitements plus intenses, tous les composés, y compris les extractibles, sont dégradés. La décomposition des extractibles est similaire à la lignine mais se produit cependant à des températures légèrement plus basses et à des vitesses plus élevées (Raveendran et al., 1996). Les principaux produits obtenus issus de la dégradation des extractibles sont des acides carboxyliques aliphatiques ainsi que des hydrocarbones aliphatiques mais peu de dioxyde de

carbone en raison du faible rapport oxygène/carbone des composés extractibles (Alèn et al. 1996).

3.3.3. Modification des propriétés énergétiques

3.3.3.1. Le taux de cendres et de matières volatiles

Arias et al. (2007) ont réalisé la mesure de certaines propriétés énergétiques d'eucalyptus traité à différentes intensités de traitement. Leurs résultats montrent notamment que le taux de matières volatiles diminue avec l'intensité de traitement alors que le taux de cendre augmente. L'augmentation du taux de cendre serait due à l'augmentation du taux de lignine puisque selon Raveendran et al. (1996) le taux de cendres est directement fonction du taux de lignine, de silice et de cendres dépourvues de silice. La diminution du taux de matières volatiles serait en revanche due à l'augmentation des transferts de chaleur lors de l'augmentation des intensités de traitement qui facilite la dégradation des molécules volatiles (Fassinou et al., 2008).

3.3.3.2. Le taux de carbone fixe

Comme attendu, les auteurs qui ont évalué les propriétés énergétiques du bois traité thermiquement ont tous montré une augmentation du taux de carbone fixe. Almeida et al. (2010) montrent une augmentation linéaire du taux de carbone fixe en fonction de l'intensité de traitement (perte de masse) dans le cas d'échantillons d'*eucalyptus grandis*, *saligna* et *citriodora* traités thermiquement. Cette augmentation est particulièrement intéressante pour une valorisation énergétique du bois. Une augmentation de 16% du taux de carbone fixe permet par exemple de réduire de 4.3kg la quantité de charbon nécessaire à la production d'une tonne d'acier (Assis et al., 1982 cité par Almeida et al., 2010).

3.3.3.3. Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique augmente également avec l'intensité du traitement thermique. Certains auteurs montrent une relation de proportionnalité entre ces deux grandeurs (Almeida et al., 2010). Une augmentation du pouvoir calorifique est particulièrement souhaitable car elle traduit une augmentation de la « quantité d'énergie » présente dans l'échantillon. L'excellente corrélation trouvée par Demirbas (2001) montre que l'augmentation du pouvoir calorifique est due à l'augmentation du taux de composés insolubles dans l'acide comme la lignine. D'autres auteurs ont montré une corrélation entre l'évolution du pouvoir calorifique et l'évolution du taux de carbone fixe ainsi que celle du taux de matière volatile (Parikh, 2005).

3.3.3.4. Rendement énergétique

Le rendement énergétique est donné par l'équation suivante (Almeida, 2010) :

$$\eta_E = \eta_M \times \left(\frac{PCS_t}{PCS_n}\right)_{daf}$$

Avec PCS_t et PCS_n les pouvoirs calorifiques du bois traité et natif, η_E le rendement énergétique et η_M le rendement massique déterminé par l'équation suivante :

$$\eta_M = \left(\frac{M_t}{M_n}\right)_{daf}$$

avec M_t la masse anhydre de l'échantillon traité et M_n la masse anhydre de l'échantillon natif
Daf : échantillons sans cendres.

Les auteurs qui ont évalué cette grandeur montrent tous une légère diminution du rendement énergétique (toutefois proche de 80 – 90%) quelque soit le type de bois étudié (Bergman et al. 2005, Arias et al. 2008 et Almeida et al. 2010). Grâce à l'augmentation du pouvoir calorifique supérieur, le rendement énergétique diminue « moins vite » que la perte de masse, l'écart entre ces deux grandeurs augmentant avec l'intensité de traitement (jusqu'à 280°C) (Almeida et al., 2010).

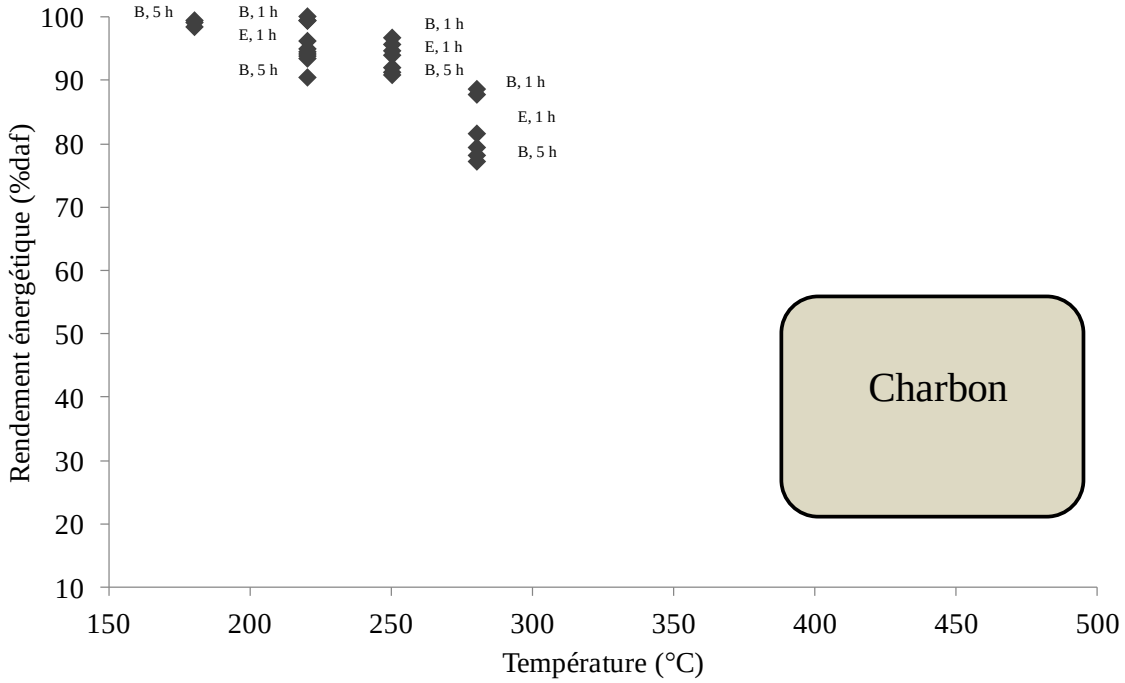


Figure I-30. *Rendement énergétique de bois (B) et d'écorce (E) de différentes espèces d'eucalyptus traités thermiquement à différentes conditions. Les données du charbon sont issues de Schenkel et al. (1997) (Almeida et al., 2010).*

La comparaison avec des rendements énergétiques obtenus pour du charbon (Schenkel et al., 1997) montre clairement l'avantage de la torréfaction comme moyen de concentrer l'énergie dans la biomasse (Almeida et al., 2010) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

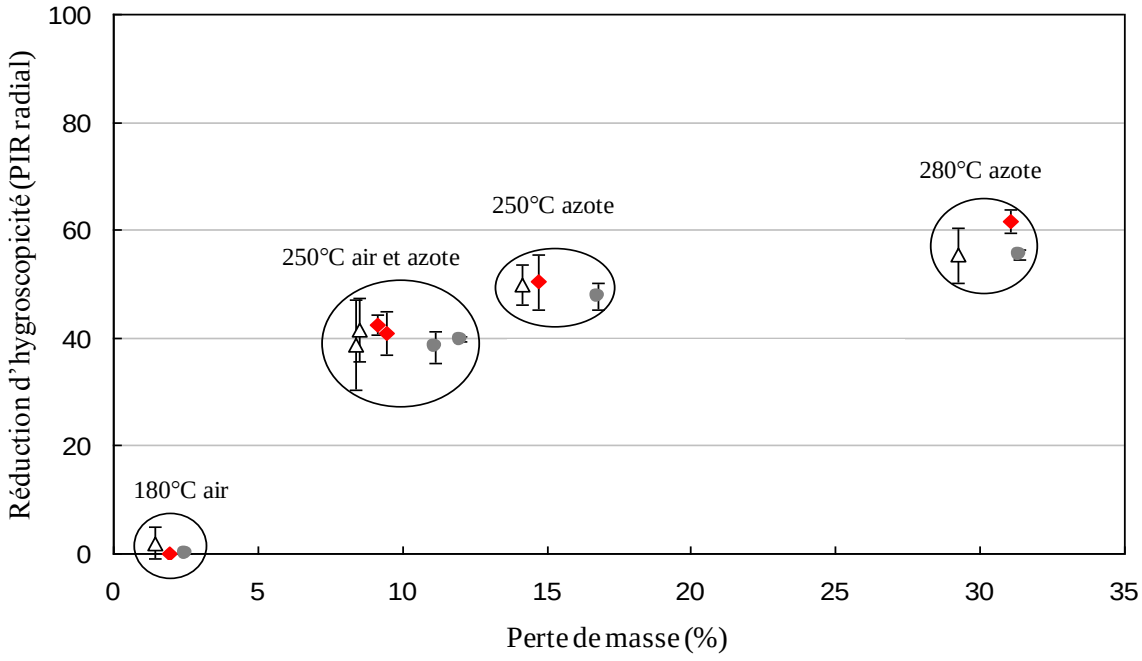
3.3.4. Les modifications physico-mécaniques

Les modifications chimiques subies par le bois lors d'un traitement thermique ne sont pas sans conséquence et influent directement ses propriétés physico-mécaniques. Les principales modifications sont décrites dans la partie suivante.

3.3.4.1. Teneur en eau et stabilité dimensionnelle

Un des principaux effets du traitement thermique connu est la diminution de la teneur en eau d'équilibre du bois et donc une amélioration de sa stabilité dimensionnelle. C'est d'ailleurs en partie pour cela que le traitement est utilisé comme alternative à l'utilisation des produits de préservation souvent polluants.

Les études réalisées montrent donc toute une diminution de la teneur en eau d'équilibre du bois quelle que soit l'espèce. Il semblerait cependant que certaines essences réagissent mieux que d'autres. Esteves et al. (2007) ont mesuré la teneur en eau d'équilibre du bois d'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) et de pin (*Pinus pinaster*) traités thermiquement à des intensités croissantes et équilibrés à 35, 65 et 85% d'humidité relative à 20°C. Les deux espèces présentent une diminution de la teneur en eau d'équilibre quelle que soit l'humidité relative lorsque les intensités de traitement augmentent. Quelle que soient l'humidité relative et l'intensité de traitement, la teneur en eau d'équilibre de l'eucalyptus est inférieure à celle du pin. Almeida et al. (2009) ont étudié la relation eau/bois de micro-échantillons traités thermiquement provenant de trois espèces d'eucalyptus. Le point de saturation des fibres (PSF), l'anisotropie du bois (rapport T/R), l'hygroscopicité et le coefficient d'anti-retrait (ASE) ont été mesurés. Leurs résultats montrent que les propriétés physiques étudiées sont significativement améliorées pour des températures supérieures à 220°C (5 heures). A cette température, la réduction d'hygroscopicité est par exemple supérieure à 40% (figure I-31).



PIR: Point d'Intersection de Retrait (intersection entre la partie linéaire de la courbe de retrait et l'axe des abscisses)

Figure I-31. *Réduction d'hygroscopicité en fonction de la perte de masse. Δ Eucalyptus grandis, ◆Eucalyptus saligna, ● Eucalyptus citriodora. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type à 95% d'interval de confiance (Almeida et al., 2009).*

Les modifications chimiques subies par le bois au cours du traitement thermique sont responsables de ces changements. La dégradation des hémicelluloses diminue le nombre de groupements hydroxyles diminuant d'autant les sites adsorption de l'eau (Burmester cité par Boonstra et Tjeerdsma, 2006). D'autre part, l'augmentation de la cristallinité de la cellulose rend les groupements hydroxyles de ce polymère moins accessibles et donc des liaisons avec les molécules d'eau d'autant plus difficiles (Tjeerdsma, 1998, Bhuiyan et Hirai, 2005). Les réactions de réticulation des lignines (cf § 3.3.2) qui forment un nouveau réseau hydrophobe contribuent elles aussi à la diminution de l'hygroscopicité du bois (Tjeerdsma, 1998).

La diminution de la teneur en eau d'équilibre du bois liée aux modifications chimiques du bois entraîne une amélioration de sa stabilité dimensionnelle. Cette amélioration est cependant liée à l'espèce étudiée et à la direction du bois. Esteves et al. (2007) montrent ainsi que même si la stabilité dimensionnelle est légèrement améliorée en direction tangentielle, le caractère anisotrope du retrait du bois est conservé. Aux mêmes intensités de traitement ces auteurs montrent également que l'augmentation de stabilité dimensionnelle est meilleure pour l'eucalyptus que pour les pins.

3.3.4.2. Durabilité

La durabilité du bois traité thermiquement a fait l'objet de nombreuses études. Globalement, elles montrent toutes que la durabilité augmente avec l'augmentation des intensités de traitements. Hakkou et al. (2006) par exemple montrent qu'à partir de traitements à 200°C pendant 8h, la perte de masse d'échantillons de hêtre soumis à un champignon de pourriture blanche (*Coriolus versicolor*) passe de 35% à 1% environ

Même si le traitement thermique augmente considérablement la durabilité, chaque type de traitement est plus ou moins efficace. Welzbacher et Rapp (2002) cités par Esteves (2009) ont étudié l'efficacité du type de traitement thermique (Thermowood®, Plato®, OHT®, Rétification®) sur la résistance du bois à l'attaque de champignons (*Oligoporus placenta*, *Coriolus versicolor…)*. Ils ont montré que tous les traitements augmentent la durabilité des bois, chacun des procédés de traitement étant plus ou moins efficace selon le type de champignon étudié. Dans le cas de bois soumis au champignon *Coriolus versicolor*, ces auteurs montrent que le procédé OHT (Oil Heat Treatment) présente les meilleurs résultats (5% de perte de masse) suivis des procédés Plato® (6%) et de Rétification® (7%).

Selon Weiland et Guyonnet (2003), la meilleure résistance du bois traité thermiquement aux champignons serait due à trois phénomènes :

- les molécules issues de la dégradation des hémicelluloses et qui réticulent avec la lignine forment un nouveau substrat (cf. § 3.3.2.4) qui n'est plus « reconnu » par le système enzymatique du champignon ;
- le traitement thermique diminue l'humidité d'équilibre du bois (cf. § 3.3.4.1) rendant le matériau moins adapté à l'installation des champignons ;
- les champignons se nourrissent surtout d'hémicellulose, leur dégradation entraîne donc inévitablement une diminution des réserves nécessaires à leur développement.

La résistance aux insectes est variable. Le traitement thermique n'augmente pas la résistance aux termites mais augmente celle à *Hylotrupes bajulus, Lyctus brunneus et Annobium punctatum* (Militz 2002 cité par Esteves 2007).

3.3.4.3. Propriétés mécaniques

Les faibles propriétés mécaniques du bois traité thermiquement sont connues et constituent la principale limite au développement du bois traité thermiquement dans la construction. Elles peuvent être cependant recherchées notamment dans les procédés de broyage dans les centrales de gazéification par exemple.

Les nombreuses études réalisées sur ce sujet montrent une diminution des propriétés mécaniques du matériau lorsque les intensités de traitement augmentent quels que soient les espèces et les procédés de traitement utilisés. L'influence de ces paramètres est cependant plus ou moins importante selon les propriétés mécaniques étudiées.

Des éprouvettes de pin et d'eucalyptus traitées thermiquement à la vapeur et testées en flexion 3 points par Esteves et al. (2007) présentent une augmentation du module d'Young pour des pertes de masses inférieures à 4% suivie d'une diminution pour des traitements plus intenses. Ces mêmes auteurs montrent une diminution quasi-linéaire de la résistance en flexion en fonction de l'intensité de traitement pour ces deux essences. L'eucalyptus présente néanmoins une diminution de sa résistance en flexion plus importante pour des pertes de masse inférieures à 10% alors qu'elle est constante pour des traitements plus intenses. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Boonstra et al. (2007) sur du pin écossais traité selon le procédé Plato®. L'atmosphère du traitement réalisé influe sur les propriétés du bois en flexion. Kubojima et al. (2000) montrent ainsi que le module d'élasticité et la résistance en flexion sont meilleures lors d'un traitement sous azote que sous air. Sailer et al. (cité par Rapp, 2001) observent quant à eux une légère baisse du module d'élasticité du pin sylvestre traité selon le procédé OHT comme lors d'un traitement sous air. Ils obtiennent en revanche une réduction de la résistance en flexion dynamique plus importante pour des échantillons traités selon le procédé OHT (réduction de 51%) que pour des échantillons traités sous air (réduction de 37%). Kubojima et al. (2000) ont aussi réalisé des essais de flexion dynamique. Ces auteurs montrent que le bois traité est plus fragile en flexion dynamique qu'en flexion statique. Lorsque le taux de déformation augmente, la fragilité du bois traité augmente davantage que celle du bois natif.

Les propriétés en traction/compression sont également affectées par le traitement thermique. En compression, l'anisotropie du bois est réelle. Boonstra et al. (2007) montrent que la résistance en compression longitudinale augmente de manière importante alors que transversalement la résistance en compression augmente dans la direction tangentielle et diminue dans la direction radiale. Ces auteurs reportent aussi une diminution de la résistance en traction. Des résultats différents ont cependant été reportés par d'autres auteurs pour lesquels une diminution de la résistance en compression longitudinale lorsque les intensités de traitement augmentent a été remarquée (Unsal et Ayrilmis, 2005 ; Korkut et al., 2008).

Comme pour l'ensemble des propriétés du matériau étudiées, la raison des modifications des propriétés mécaniques est liée aux modifications chimiques. La dégradation des hémicelluloses et la cristallisation de la cellulose sont les principales causes de la diminution des propriétés mécaniques. Dans les faibles intensités de traitement, la cellulose amorphe est dégradée et subit une dépolymérisation (cf. § 3.3.2.3) qui affecte la résistance en traction si le degré de polymérisation (DP) devient inférieur à 300. L'influence de la cristallisation de la cellulose sur cette propriété mécanique n'est en revanche pas très nette (Boonstra, 2007).

Néanmoins il semblerait que la cellulose cristalline, de par sa structure très ordonnée et rigide, casse plus facilement que la cellulose amorphe en traction. Une augmentation de la cristallinité de la cellulose diminue donc la résistance en traction du bois. La rupture des liaisons secondaires (entre les hémicelluloses et entre les hémicelluloses et la cellulose) ainsi que la rupture des liaisons covalentes (entre les hémicelluloses et la lignine) dues à la dégradation des hémicelluloses diminue également la résistance du complexe polymérique et donc la résistance du bois en traction (LeVan et al., 1990). Les modifications des lignines ne sont pas impliquées dans les pertes de résistance en traction, il semblerait même que les réactions de réticulation augmentent la résistance en traction de ce polymère (Winandy et Rowell, 1984).

En compression, l'augmentation de la résistance dans la direction longitudinale est due à l'augmentation de la cristallinité de la cellulose très rigide et résistante dans cette direction. Cette rigidité est encore améliorée par les phénomènes de réticulation de la lignine qui rigidifient les fibrilles de cellulose (Sweet et Winandy, 1999) et qui limitent les mouvements perpendiculaires au fil apparaissant durant un essai dans cette direction. En compression radiale et tangentielle l'effet plutôt mauvais du traitement thermique est dû au fait que les fibrilles de cellulose orientées dans la direction longitudinale n'ont plus d'effet de rigidification dans ces directions (caractère anisotropique de la cellulose). La dégradation des hémicelluloses diminue la résistance du complexe hémicellulose-lignine et affecte donc également la résistance en compression du bois dans cette direction. Les phénomènes de réticulation de la lignine ont par contre un effet positif dans cette direction (Boonstra et al., 2006). Boonstra et al. (2006) ajoutent que la diminution de la résistance en compression dans la direction radiale est liée à l'apparition de petites fissures dans cette direction.

La dégradation des hémicelluloses est la principale responsable de la diminution de la résistance en flexion du bois traité thermiquement (Boonstra et al., 2006 ; Sweet et Winandy, 1999 ; LeVan et al., 1990). L'influence des modifications de la cellulose et de la lignine sur la résistance en flexion du bois n'est pas claire, des travaux complémentaires sont nécessaires. La diminution de la résistance du bois traité en flexion dynamique serait plutôt expliquée par la dégradation des hémicelluloses et notamment la rupture des liaisons secondaires entre cellulose et hémicellulose et des liaisons covalentes entre lignine et hémicelluloses (Davis et Thompson, 1964 cité par Boonstra et al., 2007). L'augmentation du taux de cellulose cristalline influence aussi négativement la résistance à la flexion dynamique. La dégradation des hémicelluloses et la cristallisation de la cellulose contribuent également à l'augmentation du module d'élasticité en flexion. La réticulation de la lignine semble également jouer un rôle important (Boonstra et al., 2007).

Le traitement thermique s'accompagne de modifications des propriétés thermoplastiques des composés du bois ce qui affecte ses propriétés mécaniques. La rupture des liaisons secondaires des hémicelluloses lors du traitement thermique entraîne une diminution de la

température de transition vitreuse des hémicelluloses et des lignines (Tg) et donc une plastification du bois qui affecte ses propriétés mécaniques (Placet, 2006).

Il est pour finir intéressant de noter que l'effet des défauts du bois (nœud, poches de résine, bois de réaction…) sur la résistance du bois est augmenté par le traitement thermique (Boonstra et al., 2006).

Aucune étude n'a en revanche été réalisée sur le comportement du bois traité thermiquement en compression dynamique seule. Bien qu'il aurait pu être intéressant de pouvoir confronter les résultats obtenus dans ce mémoire à de telles données, cela renforce d'autant l'intérêt de ce travail et son originalité.

3.3.4.4. Broyabilité

La diminution des propriétés mécaniques du bois traité thermiquement, très préjudiciable si le matériau est utilisé en construction, devient un atout indéniable et indispensable dans les processus de fabrication de biocarburants de seconde génération et notamment lorsqu'il s'agit de broyer le matériau. Wei et al. (2006) estime ainsi que les particules ne doivent pas dépasser les 200 µm afin d'éviter les problèmes de transferts thermiques lors des réactions de pyrolyse notamment. Bergman et al. (2005) estiment, eux, que la taille maximale des particules doit être de 100 µm car elle permet une coulabilité maximale du matériau durant son convoyage.

De nombreuses études ont évaluées la broyabilité du bois traité thermiquement. Dans la plupart de ces travaux le bois est injecté dans des broyeurs industriels et la broyabilité est évaluée par mesure de la consommation énergétique du broyeur pour arriver au produit final souhaité. Contrairement aux résultats présentés dans ce travail, la broyabilité n'est pas quantifiée sur un échantillon unique et ne prend pas en compte les variabilités liées au matériau telles que son caractère anisotrope ou la variation de densité entre cernes par exemple.

Repellin et al. (2010) montrent que l'énergie nécessaire à la broyabilité du bois (pin et sapin) pour obtenir des particules inférieures à 200 µm diminue lorsque l'intensité du traitement augmente. Jusqu'à des pertes de masse (intensités de traitement) proches de 8% cette diminution est importante, elle l'est moins pour des pertes de masse supérieures. Elle est maximale pour un traitement à 280°C pendant 5 min (perte de masse de 28%) où une diminution de 93% de la consommation énergétique du broyeur est observée. Les auteurs expliquent que cette diminution est due aux phénomènes physique et chimique apparaissant durant la torréfaction. Un mécanisme à deux étapes est proposé par ces auteurs. Une première étape (à basse température) de déshydratation du bois et de transformation physique (durcissement) de la lignine qui favorisent l'apparition de fissures et donc la broyabilité du matériau. La seconde étape (à températures plus élevées)

correspond à la dégradation des composés chimiques du bois qui fragilisent les parois cellulaires favorisant ainsi le broyage du matériau. Selon Repellin et al. (2010), 8% de perte de masse est l'intensité de traitement optimale puisqu'elle permet d'obtenir une réduction de consommation au broyage importante tout en conservant un rendement énergétique correct.

Bergman et al. (2005) ont étudié l'influence du traitement thermique sur la consommation énergétique nécessaire au broyage d'échantillons de saule torréfiés. Quelle que soit la taille des particules souhaitée, le traitement thermique permet une réduction de la consommation énergétique du broyeur. Cette consommation est minimale pour des traitements à 250°C pendant 30min et n'est pas diminuée lors de traitements plus intenses (270°C ; 30 min). Pour des tailles de particules de 200 µm, les auteurs obtiennent une réduction de 85% de la consommation énergétique du broyeur pour un traitement à 250°C pendant 30 mn. Bergman et al. (2005) ont également évalué la consommation énergétique du broyage d'échantillons de saule anhydres et humides (cf. § 2.2.3) afin d'évaluer l'influence des modifications chimiques d'une part et des modifications physiques dues au séchage d'autre part sur la broyabilité du matériau. De la même manière que Repellin et al. (2010), ils expliquent que la baisse de la consommation énergétique lors du broyage de saule traité thermiquement est due à l'effet combiné de ces deux mécanismes. Pour des températures supérieures à 250°C (durée de 30 min), l'influence de chacun des types de modifications est égale.

A puissance de broyage égale, la taille des particules formées dépend fortement de l'intensité de traitement. Repellin et al. (2010) montrent une relation de proportionnalité entre ses deux grandeurs. Almeida et al. (2009) ont réalisé une observation microscopique de particules obtenues après broyage de pin maritime et de hêtre traités thermiquement. Les échantillons natifs maintiennent leur structure fibreuse et présentent des arrachements de fibres qui peuvent être néfastes pour les systèmes d'amenage de la biomasse car ils facilitent l'agglomération des particules. Les particules issues d'échantillons traités présentent en revanche des faciès de rupture nets empêchant une telle agglomération de particules.

De manière générale, Almeida et al. (2009) montrent que le ratio longueur/diamètre des particules diminue avec une augmentation des intensités de traitement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Bergman et al. (2005) qui observent des particules plus sphériques après broyage de bois torréfié. Ces particules sphériques, particulièrement adaptées à l'injection dans les réacteurs (Bergman et al., 2005), sont également observées par Almeida et al. (2009) pour des traitements de 275°C (5 heures) (figure I-32). Les particules issues du broyage de bois moins traité conservent leur forme allongée en présentant cependant des extrémités arrondies.

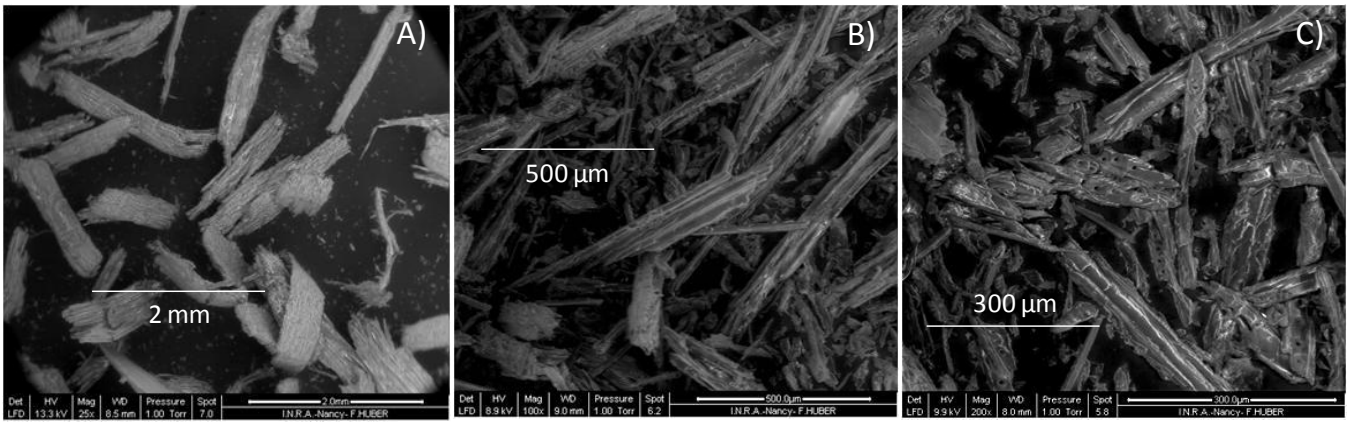


Figure I-32. *Images ESEM des échantillons de Pin maritime (Pinus pinaster) après broyage : échantillons natif (A) et traité pendant 5 h à 250°C (B) et 275°C (C) (Almeida et al., 2009).*

3.3.5. Autres propriétés

3.3.5.1. La couleur

Lorsque l'aspect visuel est privilégié, en décoration par exemple, la couleur du bois utilisé est un paramètre essentiel qu'il ne faut pas négliger. Elle peut alors être le facteur déterminant dans le choix d'une essence ou d'une autre. Le traitement thermique du bois change sa couleur. Plus le traitement s'intensifie, plus l'échantillon s'assombrit (Bourgoise et al., 1991 ; Behkta et Niemz, 2003) et maintient une distinction forte des éléments anatomiques de surface comme les limites de cernes par exemple. Le traitement thermique joue alors un rôle « visuel » en plus de ceux déjà connus. C'est la formation de produits de dégradation colorés provenant de la dégradation des hémicelluloses (Sundqvist, 2004, Sehlstedt-Persson, 2003) et des composés extractibles (Sundqvist et Morén, 2002) qui expliquent en partie les changements de couleur du bois. Certains auteurs utilisent même les changements de cette propriété comme indicateur d'intensité de traitement (Bourgois et al., 1991).

3.3.5.2. Mouillabilité, collage et finition

Les nombreuses études réalisées sur ce sujet montrent toutes que la mouillabilité du bois diminue lorsque les intensités de traitement augmentent. Hakkou et al. (2005) ont étudié la mouillabilité d'échantillons de hêtre traités à des températures allant de 20 à 240°C pendant 8 heures. Ces auteurs montrent que sur une plage de température comprises entre 120 et 160°C l'angle de contact augmente de 0 à 90°, une augmentation supplémentaire de température ne diminue pas davantage la mouillabilité. La diminution de la mouillabilité est en grande partie liée à une augmentation de la cristallinité de la cellulose (Pétrissans et al., 2003) et à un réarrangement des polymères pariétaux (Hakkou et al., 2005). Les réactions de dégradation de ces derniers ainsi que la formation des composés extractibles ne semblent

pas avoir d'influence, aucune relation entre une diminution de mouillabilité et perte de masse n'a d'ailleurs été établie (Hakkou et al., 2005). Cette diminution de mouillabilité, directement liée à une diminution de la tension de surface, fait que les produits de finition habituel ne peuvent être appliqués sur le bois traité thermiquement. Seuls des produits de finition aux formulations bien particulières peuvent être appliqués sur ce type de matériau.

L'influence du traitement thermique sur les propriétés de collage n'est pas si nette et dépend essentiellement du type de colle utilisé. Sernek et al (2008) ont étudié les propriétés de collage de plusieurs essences traitées thermiquement par le procédé Plato®. Plusieurs colles ont été utilisées et les résultats montrent que le traitement thermique affecte la résistance au cisaillement et la délamination des joints de collage. Les colles MUF (Mélamine Urée Formaldéhyde) et PUR (Polyuréthane) ont de meilleures propriétés de collage que les colles PRF (Phénol Résorcine Formaldéhyde).

4. Objectifs et hypothèses de travail

Au regard des travaux antérieurs développés en détail dans la première partie de ce mémoire et du contexte général de ce travail, il demeure des zones d'ombre qu'il convient d'éclaircir :

- peu d'études traitent de la valorisation du bois traité thermiquement comme système de préconditionement dans les différentes voies de valorisation énergétique du bois comme celle des biocarburants de seconde génération ;
- l'importance de connaître les changements chimiques des composants de la paroi cellulaire induits par le traitement thermique dans la compréhension de la modification des propriétés mécaniques du bois ;
- le manque de travaux qui déterminent les propriétés énergétiques du bois traité à des faibles niveaux de température ;
- les études réalisées sur le comportement du bois soumis à d'importants taux de déformation ne permettent pas de conclure quant à sa broyabilité à proprement parlé ;
- l'analyse de la broyabilité du bois traité thermiquement a été très peu étudiée à l'échelle de l'échantillon ;
- les dispositifs d'impact existants ne sont pas adaptés à l'analyse du comportement du bois soumis à des taux de déformation similaires à ceux rencontrés dans les broyeurs. En effet, ces dispositifs entraînent des taux de déformation trop importants et/ou ne permettent pas d'analyser rigoureusement les déformations de l'échantillon pendant l'essai.

Compte-tenu de ces problématiques, les hypothèses suivies tout au long de ce travail sont les suivantes :

- le traitement thermique du bois permet une valorisation énergétique du bois comme système de préconditionement avant son injection sous pression dans les gazeifieurs. Les modifications chimiques subies par le bois lors du traitement thermique sont à corréler avec une densification énergétique du matériau ;
- le traitement thermique facilite la transformation du bois en fines particules souhaitables pour sa valorisation énergétique ;
- le dispositif d'impact développé lors du présent travail permet une analyse rigoureuse du comportement du bois soumis à des taux de déformation pouvant être similaires à ceux rencontrés dans les broyeurs industriels.

Afin de vérifier ces hypothèses, le travail présenté comportera trois parties :

- la première partie consiste à évaluer quelques propriétés énergétiques du bois traité thermiquement. De façon à être le plus complet possible sur l'analyse des résultats, elles ont été corrélées avec des analyses chimiques. Cette partie a été traitée dans le chapitre 2 avec les bois de chêne pédonculé (*Quercus robur*) et de pin maritime (*Pinus pinaster*) ;
- la deuxième partie consiste à présenter le dispositif d'impact conçu dans le cadre de cette thèse. Afin de valider son fonctionnement, des essais ont été réalisés sur du bois d'épicea (*Picea excelsa*) et de peuplier (*Populus euramericana cv. I214*) à différents taux d'humidité. Cette partie a été traitée dans le chapitre 3 ;
- la troisième partie consiste à évaluer le comportement du bois traité thermiquement soumis à des taux de déformation élevés pouvant être similaires à ceux rencontrés dans les broyeurs industriels. Cette partie a été traitée dans le chapitre 4 avec les bois de chêne pédonculé (*Quercus robur*) et de pin maritime (*Pinus pinaster*) traités à différentes intensités de traitement.

VERS UN MATERIAU PLUS DENSE ENERGETIQUEMENT A LA COMPOSITION CHIMIQUE MODIFIEE

1. Introduction

De nombreuses études ont analysé l'influence du traitement thermique sur des propriétés du bois comme sa couleur (Bekta and Niemz 2003), sa durabilité (Hakkou et al. 2006), son hygroscopicité et le retrait qui en résulte (Almeida et al. 2009) ou encore ses propriétés mécaniques (Unsal and Ayrilmis 2005; Esteves et al. 2007). Un moins grand nombre de travaux ont en revanche été réalisées sur les propriétés énergétiques du bois traité thermiquement qui deviennent d'une importance majeure lorsque le bois est utilisé à des fins énergétiques.

Cette première partie traite ainsi de l'influence du traitement thermique sur les propriétés énergétique d'un conifère, le pin maritime (*Pinus pinaster*) et d'un feuillu, le chêne pédonculé (*Quercus robur*). Des analyses chimiques ont également été réalisées. Elles ont permis d'évaluer les modifications des composés solubles dans l'acide et insolubles dans l'acide et permis une meilleure compréhension des modifications énergétiques. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons préalablement traités thermiquement à 220, 250 ou 280°C pendant 1 ou 5h grâce à un nouveau dispositif expérimental. Ces analyses ont été éffectuées dans le cadre du programme de coopération franco-brésilien CAPES/COFECUB et ont été menées à l'ESALQ/USP au sein du laboratoire LQCE selon les normes standards suivies dans ce laboratoire pour ce type d'essais. Les analyses chimiques ont ainsi été réalisées selon les normes normes TAPPI (T-22 OM-88 et T-204 OM-88) et les analyses énergétiques selon les normes ABNT-NBR-8112 et ASTM D5865.

Le choix des espèces et des conditions de torréfaction résultent du cahier des charges du projet ANR TORBIGAP. La volonté des acteurs étant d'étudier l'influence d'une large gamme d'intensités de traitements thermiques sur une espèce de conifères et de feuillus tout en limitant le nombre de traitement très couteux en temps.

2. Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of maritime pine and pedunculate oak

Floran Pierre,[a] Giana Almeida,[b]* José Otávio Brito,[c] and Patrick Perré [a]

Contact information: a: AgrosParisTech, UMR1092, LERFoB Bois Biomateriaux Biomasse team, Nancy France; b: INRA, UMR1092, LERFoB Bois Biomateriaux Biomasse team, Nancy France; c: ESALQ/USP, LQCE, Piracicaba, Brazil; *Corresponding author: almeida@nancy-engref.inra.fr

2.1. ABSTRACT

This study investigated the influence of heat treatment on the chemical composition and energy properties of maritime pine (*Pinus pinaster*) and pedunculate oak (*Quercus robur*). Samples were treated in a new experimental device at 220, 250, or 280 °C for 1 or 5 hours. Chemical and energy analyses were performed using standard methods. Our results clearly demonstrated an increased degradation of the material due to the combined effects of temperature and treatment duration. This mass loss was basically due to degradation of acid-soluble materials. The energy analysis showed that the fixed carbon content and higher heating value increased, for both species, whereas the volatile matter content decreased with increased extent of treatment (cumulated effects of temperature and time). In the range of temperature and duration studied here, the dimensionless energy properties for both species obeyed the same functions of overall mass loss. The relationships obtained allow quantification of the increase in wood energy concentration due to torrefaction. Mass loss is an excellent indicator of treatment extent. Analytical expressions allowing the prediction of energy and chemical properties as a function of overall mass loss, within the range of treatment extents studied here, are provided.

Keywords: Biomass; Chemical analysis; Energy yield; Heating value; Proximate analysis; Torrefaction

2.2. INTRODUCTION

In answer to the fossil fuel crisis and global warming, the use of renewable energy is being promoted worldwide. The conflict between bioenergy and food production has encouraged the use of lignocellulosic biomass for biofuel production, which has given rise to numerous R&D projects devoted to the so-called 2nd generation biofuels. This paper focusses on wood, although various other plant sources such as straw, agricultural residues, and other wastes can be used. However, it has to be kept in mind that, somewhere between the field and the biorefinery, several preconditioning steps are usually necessary. Similar steps are required when the biomass is used as energy source or as renewable carbon (e.g. charcoal in the steel industry). One such process, torrefaction, has been recommended as an interesting way to enhance biomass properties by water removal, reduction of the hygroscopic range, and increased grindability.

Torrefaction consists of subjecting wood to temperature levels between 200 and 280 °C in the absence of oxygen (Bourgeois 1989). During this process, the cell walls are degraded, and the nature of the resulting product lies between that of wood and charcoal. On the whole, the effects of torrefaction depend on the heating process, with temperature level and duration as key parameters. This degradation of the cell walls implies changes in technological properties. Numerous studies have already investigated the modification of different properties such as colour (Bekta and Niemz 2003), fungal durability (Hakkou et al. 2006), reduction of hygroscopicity, and the subsequent shrinkage decrease (Almeida et al. 2009). Torrefaction also affects the mechanical properties (Unsal and Ayrilmis 2005; Esteves et al. 2007), facilitating wood grinding, and thus the required energy cost of this operation (Bergman et al. 2005; Govin et al. 2009).

Fewer studies have systematically investigated the energy properties of heat-treated wood, which are of utmost importance if the resulting product is to be used for energy production. The mass yield is also very important for optimizing the overall chain between the field and the desired product or service.

This study is therefore devoted to the modification of energy characteristic of a softwood species, maritime pine (*Pinus pinaster*), and a hardwood species, pedunculate oak (*Quercus robur*), subjected to different treatment extents. In addition, a set of chemical analyses was performed to quantify the alteration of acid-soluble and acid-insoluble materials in the two species, in order to better understand these modifications and eventually permit a predictive approach in other species.

2.3. MATERIAL AND METHODS

2.3.1. Material Selection and Preparation

The maritime pine (*Pinus pinaster*) was about 20 years old and came from south-east France. The pedunculate oak (*Quercus robur*) was about 35 years old and came from eastern France (Brin Forest, Nancy). Seven defect-free samples per species, measuring 5 × 1.5 × 20 cm3 (R,T,L), were cut from the sapwood part of the boards. The annual ring width for each sample was about 3 mm. The samples were stored under laboratory conditions before being oven-dried at 103 (± 2 °C) until equilibrium. The anhydrous masses were then determined to the nearest 0.001 g using a digital balance. Samples were stored in a desiccator containing silica gel until torrefaction.

After heat treatment (see "torrefaction procedure" paragraph), a portion of each sample was crushed into powder. The powder was then sifted through a 40 mesh sieve and a 6 mesh sieve. The final particle size was less than 0.21 mm.

The test material had an average basic wood density (oven-dry mass to green volume) of 563 kg/m^3 for maritime pine (coefficient of variation (CV) of 3%) and of 603 kg/m^3 for penduculate oak (CV of 4%).

2.3.2. Torrefaction Procedure

In order to assess the properties modifications due to the heat treatment, the treatment itself is of utmost importance and has to be accurately applied. In the present study we used a device specifically developed in our laboratory for this purpose (Colin et al. 2007). The whole atmosphere of a hermetically closed *Memmert UFP400* chamber is controlled by a nitrogen flow rate to reduce the oxygen level. Consequently, the samples benefit from the high heat exchange coefficient ensured by the powerful fan situated inside the chamber (c.a. 35 W.m^{-2}.K^{-1}). Such a good heat transfer reduces the difference between the gas and the sample temperature. For each test, the oxygen level remained below 1%. As this level is measured on the gas flow leaving the chamber by an *Arelco ZOA 100* sensor, one can guarantee such a low level throughout the chamber. The gas temperature is measured nearby the samples using a calibrated thermocouple.

Thanks to an *Agilent* data acquisition system piloted by a *Visual Basic* program, the heating rate was controlled, and the temperature, oxygen level, and sample mass were continuously recorded. Nitrogen flow rate was controlled thanks to a *Fischer Scientific Bioblock* flowmeter, and during experiments the nitrogen flow rate was about 5L/min. Several heat treatments were conducted at 220, 250, or 280 °C for 1 or 5 hours under nitrogen according

to the following protocol: (a) heating rate of 5 °C/min up to 100 °C; (b) plateau at 100 °C for 30 minutes; (c) heating rate of 5 °C/min until the final treatment temperature is reached then maintained at this level for 1 or 5 hours; and (d) decrease in temperature by 2 °C/min down to 150 °C, achieved by opening all the oven valves allowing for a better cooling thanks to a higher nitrogen flow rate.

Figure II-1 depicts two contrasted examples of the temperature variations during the test. For each test, the set temperature is the desired temperature as defined by the protocol and the chamber temperature is the actual temperature, as recorded by the thermocouple. Thanks to an adapted regulation algorithm put in the *Visual Basic* program, the difference between these temperatures remains very small. The surface and core temperatures are simulated by a comprehensive computational model (Turner et al. 2010). In this simulation, the actual chamber temperature was used as boundary conditions.

At 220 °C no significant exothermic reactions took place. Consequently, the sole differences between the chamber temperature and the sample temperatures resulted from the two heat transfer resistances: convective transfer within the boundary layer and conductive heat transfer within the sample. As can be seen on figure II-1, these differences existed only during the transient periods (positive value before a plateau and negative value at the end of a plateau) and, thanks to the high heat exchange coefficient and the small sample thickness, remained moderate. Therefore, for this favorable test, all temperatures remained very close to the desired level during almost the entire treatment temperature.

At 280 °C the temperature level was high enough to trigger exothermic reactions (Rousset et al. 2006). This explains the thermal overshoot depicted for the sample temperatures, especially the core temperature, at the beginning of the plateau at 280 °C. In our simulation, this overshoot reached almost 12 °C at the core of the sample, but for a very short time. In addition, this value is certainly overestimated, as the kinetics of hemicelluloses embedded in our model is rather too fast (Turner et al. 2010). As a conclusion, even for this worst test (high temperature level and short treatment duration), the temperature levels throughout the sample remained in good agreement with the protocol temperature.

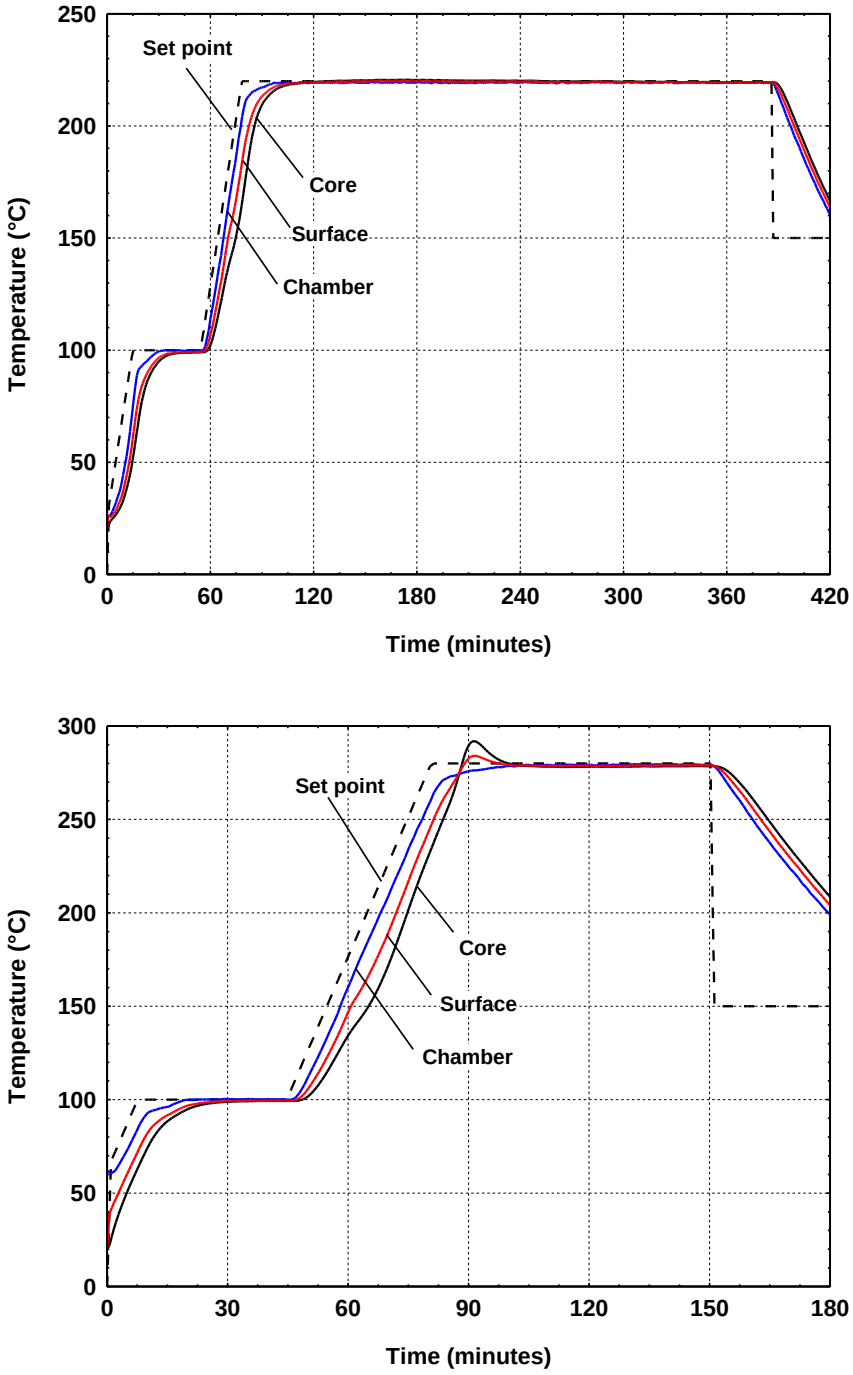


Figure II-1. *The temperature evolutions for two contrasted tests (top: 220 °C – 5h and bottom: 280 °C - 1h).*

As an assessment of the treatment quality actually obtained in our experimental device, table II-1 summarizes some global data for each test: treatment duration for three temperatures (measured chamber temperature, computed surface and core temperatures), and the temperature overshoot (computed surface and core temperatures). The duration is counted with a tolerance of 3 °C (from $T_{plateau}$ – 3 °C before the plateau to $T_{plateau}$ – 3 °C after the plateau). This table allows us to know exactly the conditions undergone by the sample and to notice that these conditions remained in quite close agreement with the desired conditions.

Table II-1. *Treatment Durations and Maximum Temperatures for the Six Tests Reported in the Present Work.*

Test	Treatment duration (T_0 – 3°C, minutes)			T_{max} (°C)	
	Chamber	Surface	Core	Surface	Core
220°C – 1 hour	60	54	53	220.2	200.6
220°C – 5 hours	298	293	292	220.1	220.5
250°C – 1 hour	59	58	57	253.7	257.7
250°C – 5 hours	299	296	296	253.7	257.9
280°C – 1 hour	58	64	65	284.0	291.7
280°C – 5 hours	298	304	306	283.9	291.7

For each treatment, the mass loss of torrefied wood was calculated using the following expression,

$$ML = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100 \quad (1)$$

where *ML* is the mass loss (%), M_1 is the initial oven-dried mass of the wood sample before heat treatment, and M_2 is the oven dried mass of the wood sample after heat treatment.

2.3.3. Chemical Properties

Acid-insoluble materials (AIM) and the extractives contents were determined on untreated and heat treated samples. AIM, consisting by a majority of lignin, were measured after wood hydrolysis with sulphuric acid according to the T-22 OM-88 method (TAPPI 1994a). The extractives content (ET) was determined as the content of products soluble in dichloromethane, ethyl-alcohol, and hot water according to the T-204 OM-88 method (TAPPI 1994b). The acid-soluble materials (ASM), consisting by a majority of cellulose and hemicelluloses, was calculated according to,

$$ASM = 100 - ET - AIM \quad (2)$$

More details concerning the chemical analyses can be found in Brito et al. (2008).

2.3.4. Energy Properties

The fixed carbon and volatile matter contents and the higher heating value (*HHV*) were determined on untreated and torrefied samples. The fixed carbon content and the

volatile matter content were measured according to ABNT-NBR-8112 (Determination of ash, volatile matter and fixed carbon in vegetal charcoal) (ABNT, 1986).The higher heating values of untreated and torrefied samples were measured according to the ASTM D5865 standard (ASTM, 2007) (dynamic mode at 25°C) using an adiabatic bomb calorimeter (IKA C2000).

In order to better perceive the effect of heat treatment, dimensionless quantities were defined for the fixed carbon (*FC**) and higher heating value (*HHV**) by dividing the actual value by the corresponding value obtained for untreated samples:

$$FC^* = (FC_t / FC_u) \quad (3)$$

$$HHV^* = (HHV_t \ / \ HHV_u) \quad (4)$$

where FC_u is the fixed carbon content of untreated samples, FC_t is the fixed carbon content of torrefied samples, HHV_u is the higher heating value of untreated samples, and HHV_t is the higher heating value of torrefied samples.

The energy yield (η_E) was also determined according to the following formula,

$$\text{Energy yield } (\eta_E) = \eta_M \, (HHV_t \ / \ HHV_u)_{daf} \quad (5)$$

where η_M is the mass yield, which is the heat treated oven-dried mass divided by the untreated oven-dried mass (Bergman 2005), HHV_u is the higher heating value of untreated samples, HHV_t is the higher heating value of torrefied samples, and daf indicates a dry and ash-free basis.

2.3.5. Statistical Analyses

Statistical analyses were conducted using scientific software from SAS (SAS 2002). Untreated and heat-treated woods were subjected to variance analysis (ANOVA) and Tukey test at the 5% probability level.

2.4. RESULTS AND DISCUSSION

2.4.1. Mass Loss

Table II-2 shows the mass loss of heat-treated maritime pine and oak woods. As expected, the mass loss increased with time and temperature of treatment in both wood species.

Table II-2. *Mass Loss of Heat-Treated Maritime Pine and Pedunculate Oak.*

Temperature (°C)	Time (h)	Mass loss (%)
Maritime pine		
Untreated		-
220	1	5.5
220	5	6.0
250	1	11.0
250	5	16.0
280	1	23.5
280	5	33.3
Pedunculate oak		
Untreated		-
220	1	5.7
220	5	11.4
250	1	19.0
250	5	23.4
280	1	32.9
280	5	48.7

The duration of treatment always had a considerable impact on the mass loss, the sole exception being in the case of maritime pine at 220 °C, for which the additional 4 hours only slightly increased the mass loss (5.5% after 1 hour and 6 % after 5 hours). Due to its ability to consider the cumulated effect of both temperature level and treatment duration into consideration, the mass loss is a good indicator of the extent of treatment (Almeida et al. 2010). A significant difference was apparent between the two species: the mass loss for oak was always higher than for pine for a given treatment level. For example, the more severe treatment (280°C; 5h) caused a mass loss of 33% for maritime pine compared with a mass loss of 49% for oak wood. As shown in the following paragraph, the higher mass loss of oak is due to the easier chemical degradation of hardwood.

2.4.2. Chemical Properties

Results of the chemical analyses are summarized in table II-3. The acid-soluble and acid-insoluble materials of untreated maritime pine and oak were similar to those reported in the literature. For example, Kollman et al. (1965) reported a holocellulose content of 73.2% and a lignin content of 22.2% in oak, and Carvalho (1960) found a holocellulose content of 68.1% and a lignin content of 36.2% in maritime pine.

Table II-3. *Chemical Analyses of Maritime Pine and Oak Woods.*

Temperature (°C)	Time (h)	Acid-soluble material (%)		Acid-insoluble material (%)		Extractives (%)	
		M	SD	M	SD	M	SD
Maritime pine							
Untreated		65.31a	0.03	29.3a	0.3	5.4a	0.3
220	1	56.4b	0.2	35.4b	0.1	8.2b	0.3
220	5	60.4c	0.4	34.0c	0.5	5.59a,c	0.04
250	1	56.4d	1.0	37.8d	0.9	5.8c	0.1
250	5	50.6e	0.4	44.0e	0.3	5.4a	0.1
280	1	45.9f	0.4	49.9f	0.2	4.1d	0.6
280	5	28.8g	0.2	65.8g	0.3	5.4a	0.1
Pedunculate oak							
Untreated		74.4a	0.1	17.92a	0.02	7.7a	0.1
220	1	66.7b	1.2	22.6b	1.0	10.7b	0.2
220	5	62.5c	0.8	27.6c	0.3	9.9c	0.5
250	1	55.2d	0.3	35.1d	0.1	9.7c	0.1
250	5	52.8e	1.1	40.5e	0.6	6.7d	0.5
280	1	46.0f	2.0	47.0f	2.0	6.9d	0.1
280	5	11.9g	1.5	82.5g	1.6	5.6e	0.1

S.D. : Standard deviation (%); M: Means of duplicated sample; a : Means followed by the same letter are not significantly different (Tukey, α=5%)

For both species, our data indicate a dramatic reduction of acid-soluble material content with increasing torrefaction extent. According to the literature, the decrease in acid-soluble material content is essentially due to the reduction of hemicelluloses, which begins to be significant at temperatures above 180 °C (Tjeerdsman 1998; Sivonen 2002). On the contrary, cellulose is thermally more stable. Its degradation starts at about 230 °C but becomes significant only at temperature levels above 300 °C (Repelin 2006). This is consistent with the values obtained for the more severe treatment applied in the present work (280 °C for 5 hours): degradation of the remaining acid-soluble material (28.8 and 11.9% respectively for pine and oak) is only possible with a significant degradation of cellulose, in addition to that of hemicelluloses. Indeed, the cellulose content of untreated wood ranges from 42% in softwood to 45% in hardwood (Thomas 1977).

Acid-insoluble material content increased linearly in both species, with an increase of mass loss due thermal treatment (R^2=0.97 for pine wood, R^2=0.94 for oak wood). Of course this was not due to acid-insoluble material production but was a side-effect of the decomposition of hemicelluloses and, to a lesser extent, cellulose content. According to Avat (1993), some products derived from the thermal degradation of carbohydrate could also be present and so increase the acid-insoluble material content. Indeed, the reaction between

furfural, from hemicelluloses degradation, and lignin phenolic compounds can give some acid-insoluble product, which increase the acid-insoluble material content. Concerning the cellulose degradation, Agrawal (1988) attested that low temperatures of pyrolysis (below 280 °C) are marked by a scission reaction, which favors crosslinking, as well as aromatization reactions leading to the formation of a solid product (charcoal) having a high content of lignin. In the present work, Agrawal's conclusions would concern the more severe treatments. Within the range of temperatures used in this study, lignin is practically inert to thermal degradation. Only lignin condensation occurs, which would also increase the acid-insoluble material content (Avat 1993).

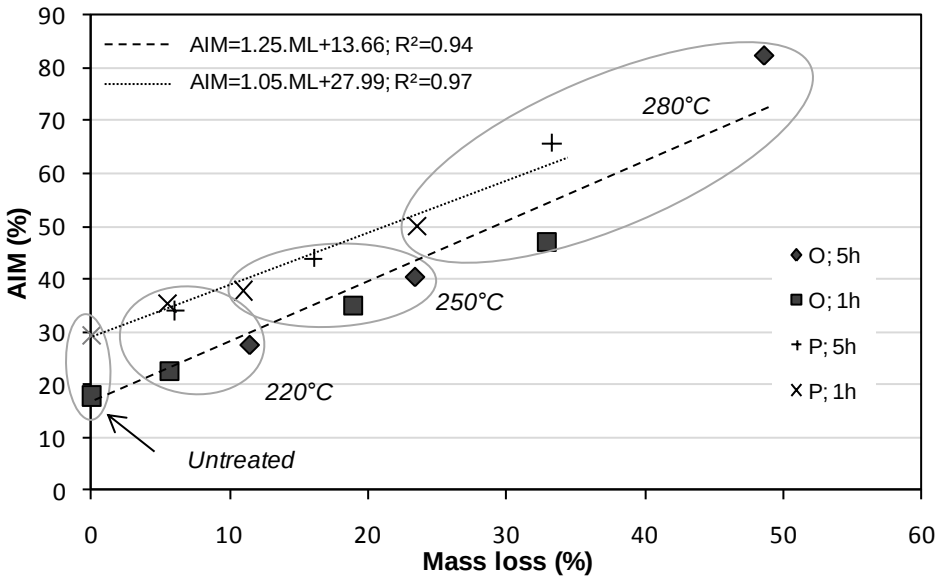


Figure II-2. *Acid-insoluble material (AIM) of heat-treated maritime pine (P) and pedunculate oak (O) as a function of mass loss. Data grouped in each circle were subjected to the same temperature of treatment.*

Figure II-2 shows that the acid-insoluble material content increased more rapidly in oak than in pine. Hardwood hemicelluloses are more sensitive to thermal degradation (Kamdem 2002), giving more degradation products such as furfural. As noted in a previous paragraph, this molecule can react with lignin phenolic compounds, giving some acid-insoluble compounds. It can also be supposed that acetic acid from acetate group is present in hardwood species such as oak. This could partially explain the behaviour of the acid-insoluble material, which was proportion-ally greater for oak. The observed differences might also be due to differences in the nature of lignin between the two species. Hardwood lignin contains both guaiacyl and syringyl units, whereas softwood only contains guaiacyl units. Avat (1993) showed that condensation of the syringyl units occurred more readily than for the guaiacyl units. Thus, the greater increase of acid-insoluble material in oak than in pine may also be explained by higher condensation of pine's lignin, which could lead to a greater resistance to thermal degradation. The same authors showed that lignin degradation begins at around 400 °C. It can be seen from figure II-2 that the acid-insoluble material of oak treated at the highest extent (280 °C, 5h), as a function of mass loss, deviated slightly

from linearity. This could be due to the fact that carbohydrate degradation is increased at this temperature.

Untreated oak was found to have a natural extractive content of 7.66% (table II-3), which is similar to the natural extractive content of oak reported by Monties (1987). For untreated maritime pine, different extractive contents to that of the present study (5.36%) have been reported: i.e. 14.2% (Ballesteros et al. 2000) and 9.96% (Markussen et al. 2002). Maritime pine is generally rich in natural resins, comprising volatile substances (Rowell et al. 2005). The samples used in this study might have contained less resin than those studied in the literature.

Both maritime pine and pedunculate oak showed a similar variation in extractives content with treatment extent. At low treatment extent (mass loss below 6 %), the extractives content tended to increase, whereas at higher treatment extent (mass loss above 6%), the extractive content decreased (table II-3). Hakkou et al. (2006) studied the heat treatment of beech wood and observed an increase of the extractive content for a mass loss below 20% and a decrease for a higher mass loss. According to Weiland and Guyonnet (2003) the increase of the extractive content is probably due to the onset of hemicelluloses degradation, which produces new extractible components. At high temperature levels, the decrease in extractive content would correspond to its thermal degradation.

2.4.3. Energy Properties

The volatile matter content, fixed carbon content, and higher heating value of the wood samples are presented in table II-4.

As expected, the fixed carbon content increased with an increase in mass loss for both species. Such an increase implies that the torrefied biomass is suitable for energy production or for the use of charcoal as a reducing agent (pig iron industry).

Table II-4. *Proximate Analyses and Higher Heating Value (HHV) of Maritime Pine and Oak Woods.*

Temperature (°C)	Time (h)	Proximate analysis					
		Volatile matter (%)		Fixed carbon (%)		HHV (MJ/kg)	
		M	SD	M	SD	M	SD
Maritime pine							
Untreated		79.0a	0.2	20.3a	0.3	20.0a	0.1
220	1	79.1a	0.2	20.4a	0.2	20.37b;c	0.04
220	5	81.0c	0.2	18.5c	0.1	20.2c	0.2
250	1	79.4a	0.2	20.1a	0.2	20.45b	0.03
250	5	77.5d	0.2	21.9d	0.2	20.84d	0.01
280	1	72.5b	1.8	27.2b	1.8	21.70e	0.03
280	5	65.5e	0.1	34.17e	0.01	23.07f	0.01
Pedunculate oak							
Untreated		79.6a	0.6	19.9a	0.8	19.26a	0.01
220	1	78.0b	-	21.3b	-	19.8b	0.1
220	5	77.4b	1.2	22.2b	1.2	19.94c	0.03
250	1	74.2c	0.1	25.3c	0.2	20.25d	0.01
250	5	62.3d	1.0	28.8d	1.1	20.79e	0.01
280	1	70.8e	1.1	37.0e	0.9	21.45f	0.03
280	5	50.7f	0.1	48.55f	0.01	22.71g	0.02

S.D. : Standard deviation (%) ; M: Means of duplicated sample; a : Means followed by the same letter are not significantly different (Tukey, α=5%)

The dimensionless fixed carbon content parameter indicates exactly how the heat treatment affected this characteristic in each species (figure II-3). For example, when the sample lost about 22% of its mass, the dimensionless fixed carbon content was 1.3 for pine and 1.4 for oak.

The *HHV* (higher heating value) represents the maximum amount of energy embedded per kilo of a material. It is important to mention that *HHV* increases with the extent of treatment (table II-4). On the whole, figure II-4 indicates that the dimensionless *HHV* increased linearly with an increase of mass loss in both species (R^2=0.94 for maritime pine and R^2=0.97 for oak wood).

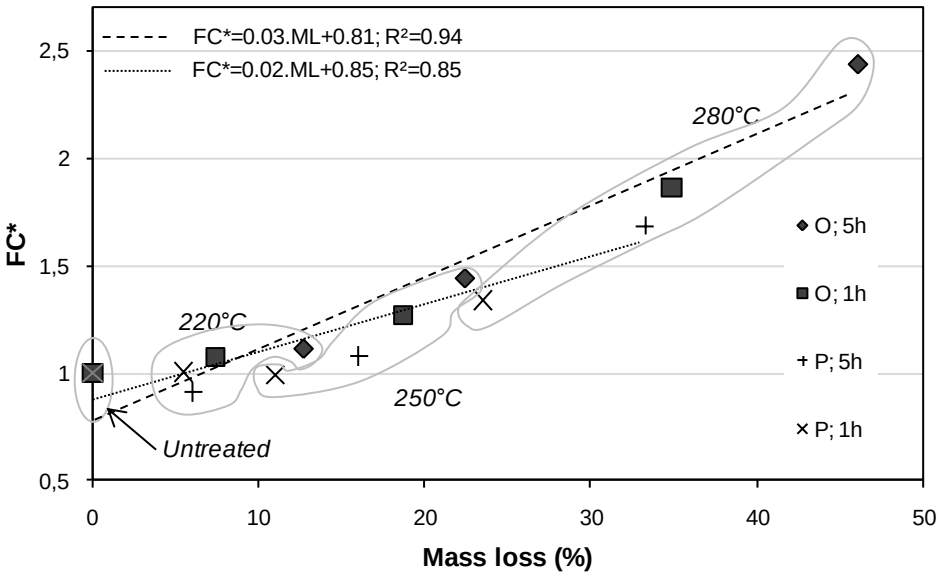


Figure II-3. *Relative fixed carbon content (FC*) of untreated and heat-treated wood as a function of mass loss for maritime pine (P) and pedunculate oak (O). Data grouped in each circle were subjected to the same temperature of treatment.*

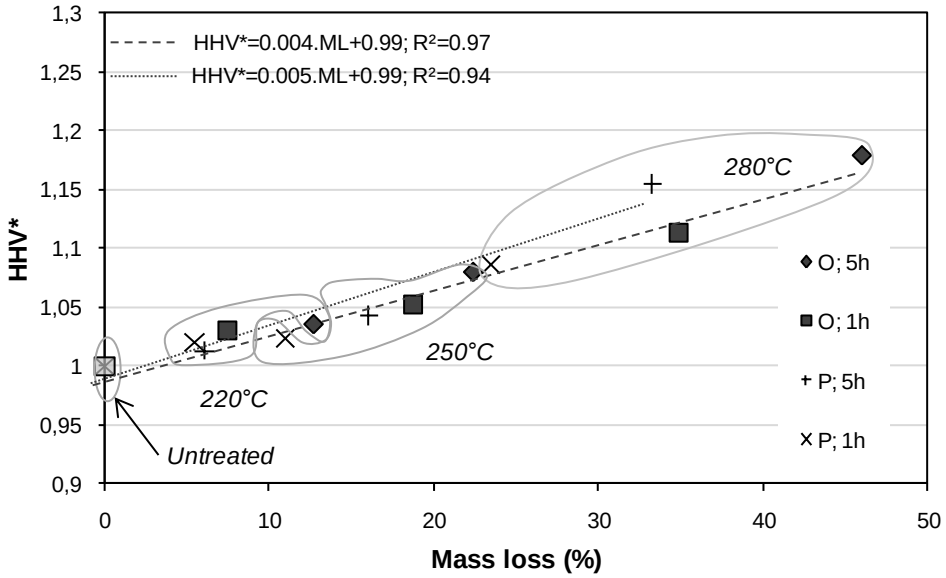


Figure II-4. *Relative higher heating value (HHV*) of untreated and heat-treated wood as a function of mass loss for maritime pine (P) and pedunculate oak (O). Data grouped in each circle were subjected to the same temperature of treatment.*

As already observed for relative fixed carbon, the influence of heat treatment on *HHV** was similar in the two species. For example, for a mass loss of about 22%, the dimensionless *HHV** of maritime pine was 1.08, compared to 1.07 for oak. The correlation between fixed carbon content, volatile matter content and *HHV* (Demirbas 1997; Parikh 2005) shows that the same *HHV** variation was due to the same variations in fixed carbon and volatile matter content previously observed for the two species.

A good correlation was also found between *HHV* and acid-insoluble material content (Demirbas 2001):

$$HHV = 0.0893 \times AIM + 16.97 \qquad R^2 = 0.9658 \qquad (6)$$

where *HHV* is the higher heating value (MJ/kg) and *AIM* is the acid-insoluble material content (%).

Figure II-5 shows the *HHV* calculated from equation 6 as a function of the *HHV* measured.

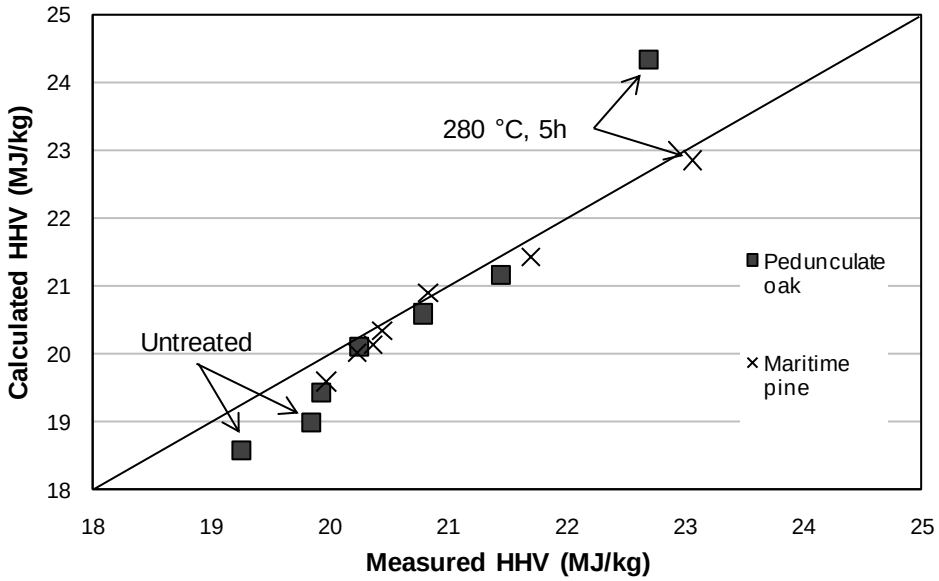


Figure II-5. *HHV calculated according to Demirbas (2001) for maritime pine (P) and pedunculate oak (O) as a function of the measured HHV.*

On the whole, the results show that the calculated *HHV* was very close to the measured *HHV*, and the increase in *HHV* could be partially explained by the increased acid-insoluble material content. At lower treatment extents, the calculated *HHV* of oak was underestimated. The difference between the calculated and measured *HHV* was about 0.8 MJ/kg, which represents a difference of about 4 %. For oak treated under the most extreme condition (280 °C; 5h), the calculated *HHV* was higher than the measured *HHV*. As indicated in a previous paragraph, the acid-insoluble material content could be increased at the highest treatment extents by products derived from the thermal degradation of the carbohydrates, since hardwood hemicelluloses are more sensitive to heat than softwood ones. In this case, the calculated *HHV* for oak treated at 280 °C, 5 h was therefore overestimated.

Due to the increase of *HHV*, the decrease in energy yield with treatment extent was lower than the decrease in mass loss. For example, maritime pine treated at 280 °C for 5h lost 23% of its initial energy content compared to 33% of its initial mass loss. This difference

seems to increase with the increase in the extent of treatment. Schenkel et al. (1997) reported a large range of energy yields of charcoal from different species and carbonization processes. In order to compare the energy yields resulting from torrefaction and carbonization processes, these data have been plotted in figure II-6. The benefit of torrefaction relative to the energy concentration of biomass is clearly indicated.

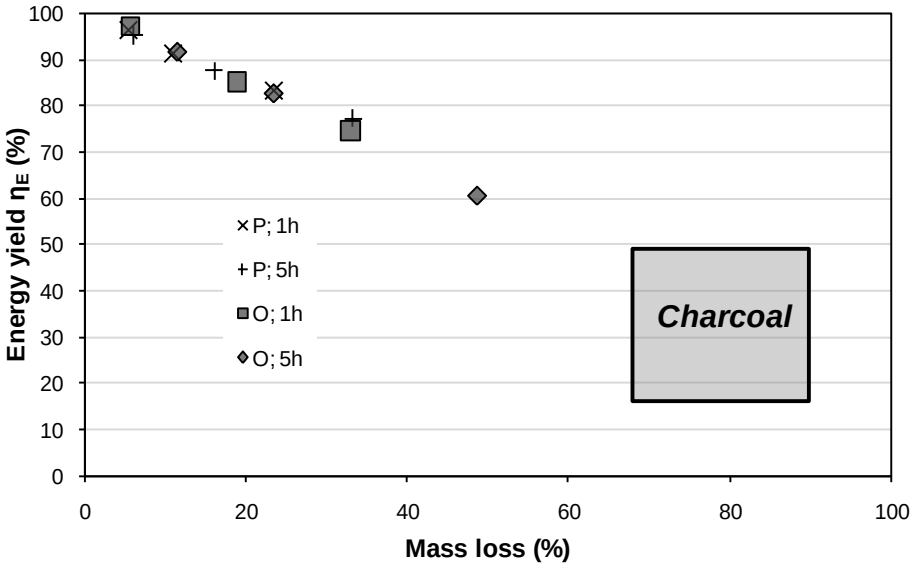


Figure II-6. *Energy yield of maritime pine (P) and pedunculate oak (O) heat-treated under different conditions. Charcoal data comes from Schenkel et al. (1997).*

The present study confirms the particular status of mass loss during the torrefaction process, while at the same time it is easy to determine and able to synthesize the cumulated effect of the two major treatment conditions, temperature and duration. To go further in this direction, simple linear regressions of several biomass properties are presented as a function of mass loss in table II-5.

Table II-5. *Linear Regressions of Biomass Properties as a Function of Loss (ML) due to Torrefaction.*

Properties	Linear regression	
Acid-insoluble material (AIM)	Maritime pine → AIM = 27.99 × (1 + 0.038 ML)	R^2 = 0.97
	Pedunculate oak → AIM = 13.66 × (1 + 0.092 ML)	R^2 = 0.94
	Both species → AIM = 22. 18 × (1 + 0.040 ML)	R^2 = 0.84
Fixed carbon (FC)	Maritime pine → FC = 17.17 × (1 + 0.026 ML)	R^2 = 0.85
	Pedunculate oak → FC = 16.16 × (1 + 0.039 ML)	R^2 = 0.94
	Both species → FC = 16.17 × (1 + 0.036 ML)	R^2 = 0.90
Higher heating value (HHV)	Maritime pine → HHV = 19.71 × (1 + 0.005.ML)	R^2 = 0.94
	Pedunculate oak → HHV = 19.14 × (1 + 0.004 ML)	R^2 = 0.97
	Both species → HHV = 19.58 × (1+ 0.004 ML)	R^2 = 0.79
Energy yield (η_E)	Maritime pine → η_E = 99.34 × (1 – 0.007 ML)	R^2 = 0.99
	Pedunculate oak → η_E = 101.07 × (1− 0.008.ML)	R^2 = 1
	Both species → η_E = 100.59 × (1− 0.008 ML)	R^2 = 0.99

2.5. CONCLUSIONS

This study investigated alterations in the chemical and energy characteristics of maritime pine and pedunculate oak woods subjected to different torrefaction conditions. The following main conclusions could be drawn from the results:

Acid-soluble material (ASM) was strongly affected within the range of temperatures studied. Thus, in the most severe treatment (280 °C, 5h), ASM content decreases more than 35% for pine and 60% for oak. In contrast, acid-insoluble material content increased, probably due to a side-effect of carbohydrate degradation.

Torrefaction increased the fixed carbon content and energy content of a given mass of the remaining material after treatment. These results are interesting for the use of biomass in energy production.

In the range of temperature and duration studied here, the dimensionless energetic properties obeyed the same functions of overall mass loss in both species.

The energy yield was always higher than the mass loss, the difference between these two parameters increasing with treatment extent. The comparison of torrefaction and carbonization processes revealed a better energy yield for torrefaction.

This study showed that mass loss is an excellent indicator of the extent of treatment. Therefore, all results have been summarized as analytical expressions able to predict the energy properties as a function of the overall mass loss within the range of temperatures and durations studied (220 to 280 °C; 1 to 5h). These expressions could be used in any decision-making process, including overall optimization of the transformation chain, from production in the field to the final usage.

2.6. ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the ANR project TORBIGAP. The authors would like to thank the international cooperation programs between Brazil and France CAPES/COFECUB (601/08) and FAPESP/INRA (08/55366-1). The authors are grateful to Udemilson Luiz Ceribelli and to the personnel of the LERFoB 3B team.

Article submitted: September 16, 2010; Peer review completed: November 17, 2010; Revised version received and accepted: February 21, 2011; Published: February 23, 2011.

CONCEPTION ET REALISATION D'UN DISPOSITIF D'IMPACT ORIGINAL

1. Introduction

De nombreux auteurs ont étudié le comportement du bois en compression dynamique. L'objectif était alors surtout d'étudier la capacité d'absorption d'énergie du bois en tant que conteneur (Adalian, 2002). Mais avec l'actuel intérêt grandissant de l'utilisation de la biomasse comme source énergétique potentielle les process actuels (pyrolyse flash, gazeification) nécéssitent de la transformer en fines particules.

Afin d'optimiser au mieux cette étape de broyage il apparait indispensable d'étudier le comportement du matériau dans des conditions aussi proches que possible de celles rencontrées dans un broyeur. L'évaluation du comportement du matériau soumis à de forts taux de déformation est nécessaire.

Cette partie présente donc la conception et la réalisation d'un dispositif d'impact original. Par rapport aux dispositifs existants il présente deux avantages : le premier est de permettre de réaliser des essais dans une large gamme de vitesse, le second est d'obtenir des informations sur la surface des échantillons tout au long de l'impact grâce à une caméra rapide. Le principe de ce dispositif consiste à envoyer une masse mobile équipée d'un accéléromètre contre une masse fixe sur laquelle l'échantillon est fixé. La double intégration de l'accélération pendant l'impact permet d'obtenir les courbes contrainte/déformation caractéristiques du comportement de l'échantillon à l'impact. Une caméra rapide pouvant enregistrer jusqu'à 4000 images de l'échantillon par seconde permet d'obtenir d'importantes informations sur l'échantillon pendant l'impact.

Afin de parachever le développement de ce dispositif et démontrer son potentiel, des échantillons d'épicéa et de peuplier à trois taux d'humidité différents (sec à l'air, PSF et saturé) ont été testés en compression radiale. L'effet croisé de l'humidité et du taux de compression sur le comportement du bois a été démontré grâce aux courbes contrainte/déformation et aux images obtenues. Il a été en fait surtout question de montrer une influence différente de l'eau (eau libre notamment) sur le comportement du bois lorsque le taux de déformation augmente.

A cause des phénomènes de résonnance du bâtit lorsque les taux de déformation sont trop importants, la vitesse maximale d'impact ne peut excéder 2 m/s. Les essais ont ici été réalisés à 1.7 m/s.

2. An original impact device for biomass characterization: results obtained for spruce and poplar at different moisture contents

Floran Pierre[a], Giana Almeida[b,c], Françoise Huber[d], Philippe Jacquin[d], Patrick Perré[a]

[a] *ECOLE CENTRALE PARIS, LGPM, Grande Voie des Vignes, 92 290 Châtenay-Malabry, France*
[b] *AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, 91300 Massy, France*
[c] *INRA, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, 91300 Massy, France*
[d] *INRA, UMR1092, LERFoB Bois Biomateriaux Biomasse team, Nancy France.*

E-mail : patrick.perre@ecp.fr
Telephone : +33 (0) 1 41 13 16 79
Fax : +33 (0) 1 41 13 11 63

2.1. ABSTRACT

This paper describes an experimental device designed to determine the mechanical behaviour of ligno-cellulosic products subjected to high strain rates. This impact system consists of a moving trolley, equipped with an accelerometer, which is thrown against a fixed trolley. The sample is attached to the fixed trolley and the accelerations of both trolleys during the impact are analysed to obtain stress/strain curves. A high speed camera synchronised with a high-powered xenon flash records up to 4000 frames/second.

A set of tests on wood samples is described to illustrate the potential of this new device. In particular, the cross effects of compression rate and moisture content were demonstrated by performing both quasi-static (1mm.min^{-1} using a conventional testing machine) and dynamic tests (1.7 m.s^{-1} using the impact device). Poplar and spruce samples, equilibrated at three different moisture contents (air-dried, fibre saturation point (FSP) and fully saturated) were tested.

Two findings are particularly worthy of mention:

- despite the plasticizing role of water, the sample at FSP exhibited a fragile behaviour at the high compression rate,
- the resistance due to the expulsion of water out of saturated samples can be assessed only by performing an impact test.

Keywords : impact tests, moisture content, bound water, free water, compression, grindability.

2.2. INTRODUCTION

Numerous studies have been carried out on the behaviour of wood under dynamic compression. One of the main reasons for this interest has come from the use of wood as an energy absorber in packaging (Adalian 2002). Improvement of machining, either in terms of forces or surface quality, is another field which requires the investigation of the mechanical behaviour at high deformation rate (Eyma and al. 2005).

Different techniques have been conceived to perform dynamic tests. One of the most commonly-used devices is the *Drop Weight Test* in which a mass is raised to an initial height before being dropped on to a sample. Strain is determined by an accelerometer fixed to the mass or by laser sensor, while stress is determined by a load cell. According to the first law of thermodynamics, the high stress rate is given by the weight of the mass and the high strain rate is determined by the initial height (Wang and al. 1996; Mindess and al. 2004; Sukontasukkul and al. 2004). The same principle is used in the S*winging Pendulum Machine,* also called the *Charpy* or *Izod machine*. A swinging pendulum with accurately-known weight and initial height hits a sample thereby causing high stress rates (Siewert and al. 1995). Initial velocities in the range of 1 to 10 $m.s^{-1}$ can be obtained with this technique. If much higher strain rates are required, a method commonly used to study materials under high compression rates is the *Split Hopkinson Pressure Bar.* With this device, the sample is sandwiched between two bars. The high stress rate is generated by propagating a pulse to the sample using a drop weight fired from a gas gun which hits the first bar. Reid and Peng (1997) used this kind of device to determine the behaviour under impact of five wood species (balsa, yellow pine, redwood, American oak and ekki). The test species ranged in density from 260 to 1200 kg/m^3 and were subjected to uniaxial compression under impact loading, at velocities in the range of 30 to 300 $m.s^{-1}$. These authors showed, from the uniaxial impact tests, that the initial crushing stress of the wood sample increased significantly with an increase in impact velocity and therefore had repercussions on the energy absorption capacity of the wood. Also, the initial crushing stress was shown to be higher if the wood was tested along the grain. François (1992) used this kind of device to test poplar and redwood under impact and his results showed, unexpectedly, that poplar wood presented a higher initial crushing stress which reflected its better energy absorption capacity.

The increasing interest in biomass as a source of renewable energy gives rise to a crucial demand to grind the raw product, as several industrial processes such as flash pyrolysis or gasification require powder. However, due to the resilience of ligno-cellulosic products, the energy consumed during grinding is unacceptable. Simple pre-conditioning treatments (e.g. thermal treatment) are promoted to reduce the amount of grinding energy, but a compromise is needed regarding the treatment intensity between benefits and detriments (loss of mass and energy content). For this reason, objective data are necessary to assess the

benefit of such treatments or to tune their intensity. Experimental devices able to perform mechanical tests as close as possible to the grinding process are among possible answers (Tavares et al. 1998).

This paper presents a new experimental device for determining wood grindability. Our design presents two main advantages over existing ones: its ability to test material over a large range of velocities and the observation of the structure evolution at the tissue level (cracks, deformation heterogeneity) during the impact, thanks to a high speed camera.

A full data set is presented and analysed in the second part of the paper namely the stress/strain curves and the images taken during the impact. For this purpose, poplar and spruce samples at different moisture contents (air dried, equilibrated at the fibre saturation point and saturated) were tested in radial direction using two compression rates.

2.3. DEVICE CONCEPTION

2.3.1. Experimental set-up

The experimental device was made from aluminium alloy profiles from the Elcom company. It comprises two linear slides (2 meters long, with a section of 80 x 80 mm²) placed on three legs (0.6 meter height, with a section of 40 x 80 mm²) to ensure good stability. The distance between the two rails is kept constant by means of four spacer blocks. A photomicrosensor (OMRON model EE-SX473) is fixed on the testing ground close to the impact. The experimental set-up is presented in figure III-1.

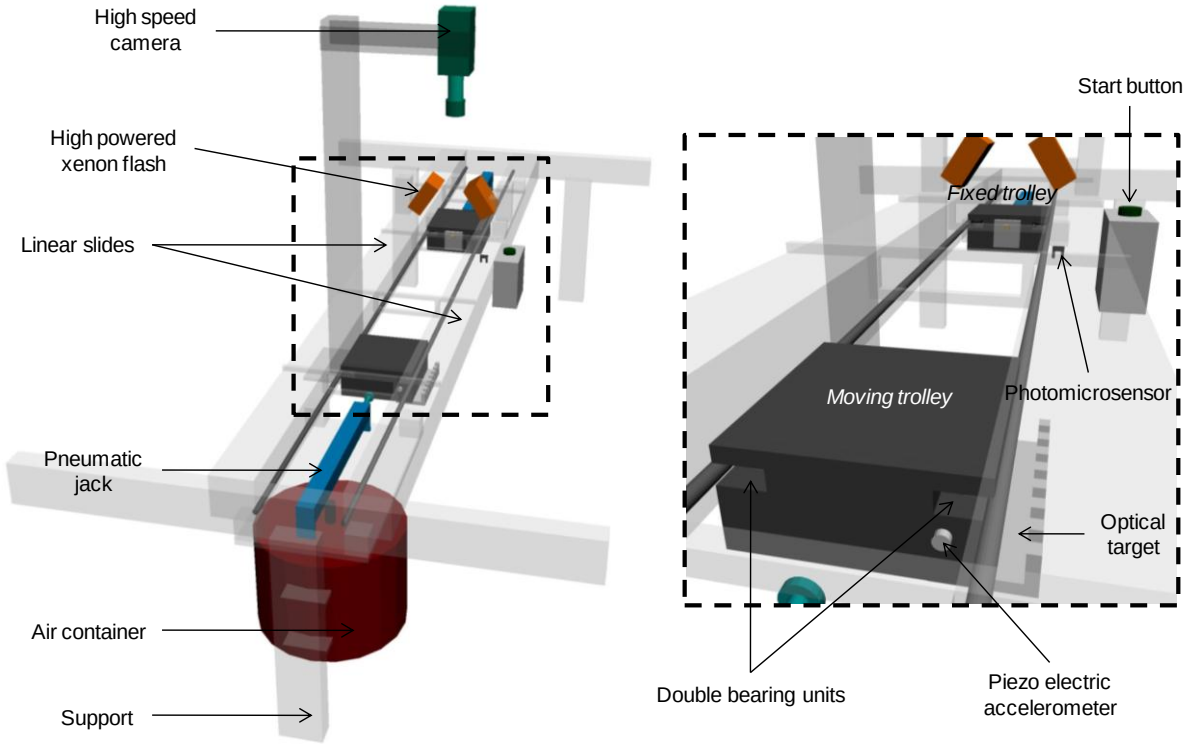


Figure III-1. *Experimental set-up.*

The moving trolley is propelled against the fixed trolley by means of a *SMC CP95* pneumatic jack connected to a laboratory compressed air system. This pneumatic jack has an internal diameter of 32 mm and a maximal stroke of 250 mm. The overpressure can range from 0.5 to 10 bar. An air container with a capacity of 12 litres (*Reflex*) is installed as damping volume to ensure better control of the pressure in the pneumatic jack when opening the valve. A manometer controls air pressure within the container, allowing selection of the trolley velocity at the end of the acceleration phase.

The two trolleys were constructed with aluminium alloy plates and consist of two *Elcom* double bearing units. Each has a concentric and eccentric double bearing unit which allows adjustment of the tight fit between the trolley and the guiding slides. Indeed, it is important to have as little friction as possible while maintaining a perfect guidance, as the moving trolley runs along the linear slides. A stainless steel mass of 2.68 kg is tightly fixed inside each trolley to obtain a total mass of 4.72 kg. Our design is symmetrical so that both trolleys, equipped with an accelerometer, can be set in motion. However, it is much more convenient, when using the high-speed camera, to fix one trolley and to throw the other against it. An optical target is positioned on the moving trolley so that it passes through the ray of the photomicrosensor (figure III-2). This element is very important and must be machined with high precision to allow the strain field to be computed with accuracy.

a)

b)

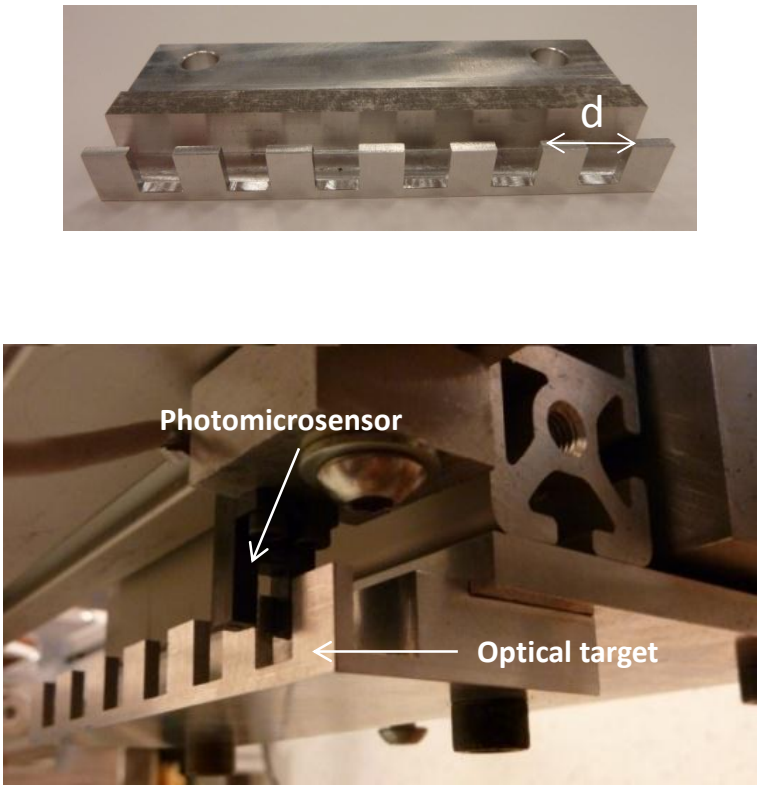


Figure III-2. *The optical target (d: distance between two successive edges) (a), passage of the optical target through the photomicrosensor (b).*

2.3.2. Data acquisition / collection

2.3.2.1. Tension and acceleration

A piezoelectric accelerometer (*DJB, A/24/E*) is glued at the back side of the stainless steel mass to measure the acceleration throughout its movement, including the acceleration phase and the free translation. It has a sensitivity of 5.37 pC/g and can measure acceleration up to 105 g. A charge amplifier converts the acceleration signal to a dynamic signal acquisition module (*NI PCI-4462*) with a 16 bits A/D converter. The accelerometer sensitivity and the gain x1 are set in the amplifier to ensure accurate conversion. The frequency range of the high pass filter (0.1 Hz) is switched on.

The dynamic signal acquisition module can record up to 204.8 ksamples per second on each of the four available acquisition channels. Only two channels were used for this work, one for acceleration, and one for the photomicrosensor. Acquisition is triggered as the first crenel of the optical target crosses the photomicrosensor. A buffer in the acquisition module saves any data collected before, which is then available in the acquisition file as "pre-trigger" data. Figure III-3 gives an example of the raw data recorded during a typical test.

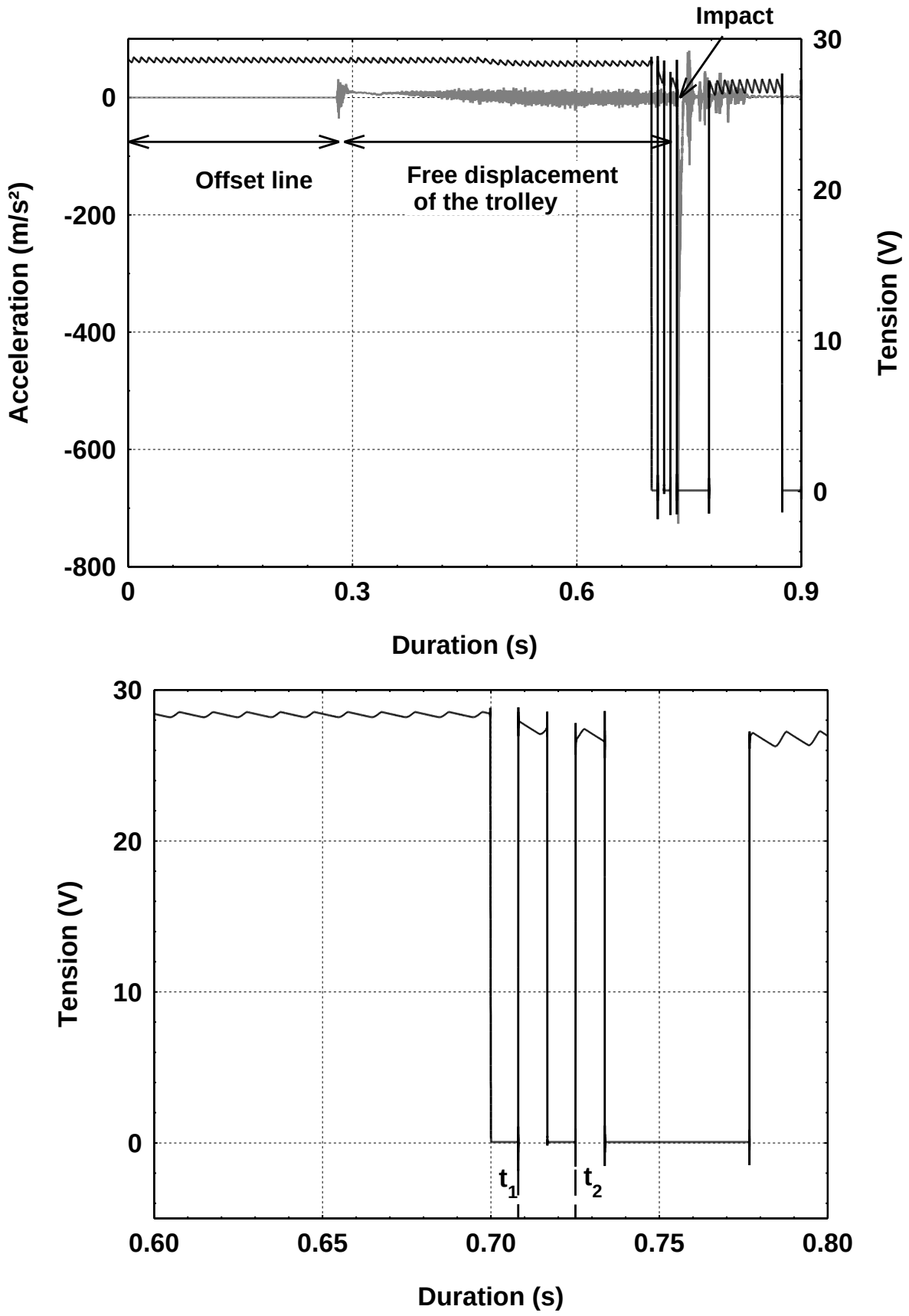


Figure III-3. *Original data obtained during a test. Tension (black curves) and acceleration (grey curve) recorded during a test (a), with details of the photosensor signal used to determine the two instants t1 and t2 (b).*

When a crenel of the optical target passes through the sensor, the tension falls to zero. Since the distance between the edges of two successive crenels is known with accuracy, the trolley velocity is simply given by:

$$v = \frac{d}{(t_2 - t_1)} \quad (1)$$

where v is the trolley velocity ($m.s^{-1}$), d is the distance between the edges of the first two crenels (m), t_1 is the time (s) at the end of the first crenel and t_2 the time (s) at the end of the second one.

It is important to note that we use two edges of the same sign (in our case, the descending edge) so that the signal is not affected by the size of the light beam of the photosensor. This is very important to ensure an accurate velocity determination.

The acquisition module is driven by the *LabView Signal Express* software which allows parameters such as accelerometer sensitivity, triggering parameters, the number of acquisitions and the frequency of acquisition to be easily set. 140 000 pre-triggering data are also recorded.

2.3.2.2. Image acquisition

An *AOS X-PRI* high speed camera is synchronised with a high-powered xenon flash (*Lumix*) compatible with the maximum frame rate of the camera (4000 images per second). The flash power is about 30W and up to 252 flashes can be delivered during a single acquisition. Image acquisition is also triggered when the first crenel passes through the photosensor.

2.3.3. Data analyses

The position of the moving trolley versus time is determined by a double integration of the acceleration:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2)$$

where a is the trolley acceleration ($m.s^{-2}$); v is the trolley velocity ($m.s^{-1}$) and x is the trolley position (m).

The double integration is performed using the experimental data by using a development at the first order in dt for the velocity:

$$v(t+dt) \simeq v(t) + a(t) \times dt$$
$$x(t+dt) \simeq x(t) + \frac{v(t+dt)+v(t)}{2} \times dt \quad (3)$$

Note that a is positive during trolley acceleration, becomes slightly negative during its free translation and presents huge negative values during the impact. v is positive throughout the test, except at the very last instant when the trolley springs back. In our protocol, this change of sign was considered to mark the end of the test.

Unfortunately, the double acceleration of an experimental signal can lead to significant cumulative errors, particularly in terms of position. The first problem lies in the offset of the acceleration signal (figure III-3a), which varies between different experiments. The acceleration signal needs to be adjusted by this offset in order to obtain accurate values. As mentioned in a previous paragraph, the pre-triggering acceleration can be recorded with the *Labview Signal Express* software. The offset line is obtained by recording the acceleration when the moving trolley is kept fixed, just before beginning the test. The mean acceleration is calculated from 1000 points on the offset line and this correction value is applied to the acceleration signal. A *Visual Basic* program (*VB 6*) has been developed which applies these signal processing operations automatically.

In spite of this precaution, any small error increases linearly with time for the velocity and as the time squared for the position. This problem was avoided by starting integration just before the impact, using the photosensor to determine the initial conditions (i.e., initial position when the trolley passes through the target and initial velocity by the time interval between two successive crenels). The integrated signal was then used to determine the initial velocity at the starting time of the test, characterised by the first negative peak of the acceleration, which marks the very beginning of the impact.

Afterwards, the results are systematically checked by determining the trolley velocity at impact, by means of image analysis. The distance between the moving trolley and the sample is measured by *Image J* software on the last two pictures taken just before impact. The velocity is then simply computed from the known time interval between two images. This comparison tells us that the differences in velocity determined by the two methods remained below 4 %.

Applying equation (3) from this starting point increased by a large amount the precision of the trolley position during the impact and allows the strain (ε) to be computed with accuracy, as the change in sample length in relation to its initial length:

$$l(t+dt) = l_0 - x(t+dt) \quad (4)$$

$$\varepsilon(t+dt) = \frac{l(t+dt) - l_0}{l_0} \quad (5)$$

where x is the trolley position (m), l is the sample length (m), l_0 is the initial sample length (m), σ is the stress (MPa) and ε is the strain (%).

During the compression stage, the stress is simply the force divided by the section, where the force is the trolley mass times the acceleration:

$$\sigma(t+dt) = \frac{M \times a(t)}{S} \quad (6)$$

where M is the moving trolley mass (kg), a is the acceleration (m.s^{-2}) and S is the sample surface where the load is applied (m²).

The stress/strain curve of the sample is obtained by computing the strain and stress for each experimental times, using equations (4) to (6).

2.3.4. Peak analysis

As the peaks on the stress/strain curve are indicators of the brittleness of the sample, a specific way of dealing with them has been devised, the idea being to report both peak number and intensity.

For this purpose, we developed an algorithm that scans all points on the stress/strain curve. A new peak is defined when the stress level of the next point is smaller than the current point. From this current point, the algorithm continues to test successive points while the stress level continues to decrease. Once the lowest level has been attained, the amplitude of that peak is defined as the difference in the stress value at the current point minus the smallest value, attained just before the stress increases again (figure III-4). When all the peak magnitudes have been detected, they are sorted over the values ranging from val_{min} to val_{max} in a number N of categories, either on a linear or a logarithmic scale.

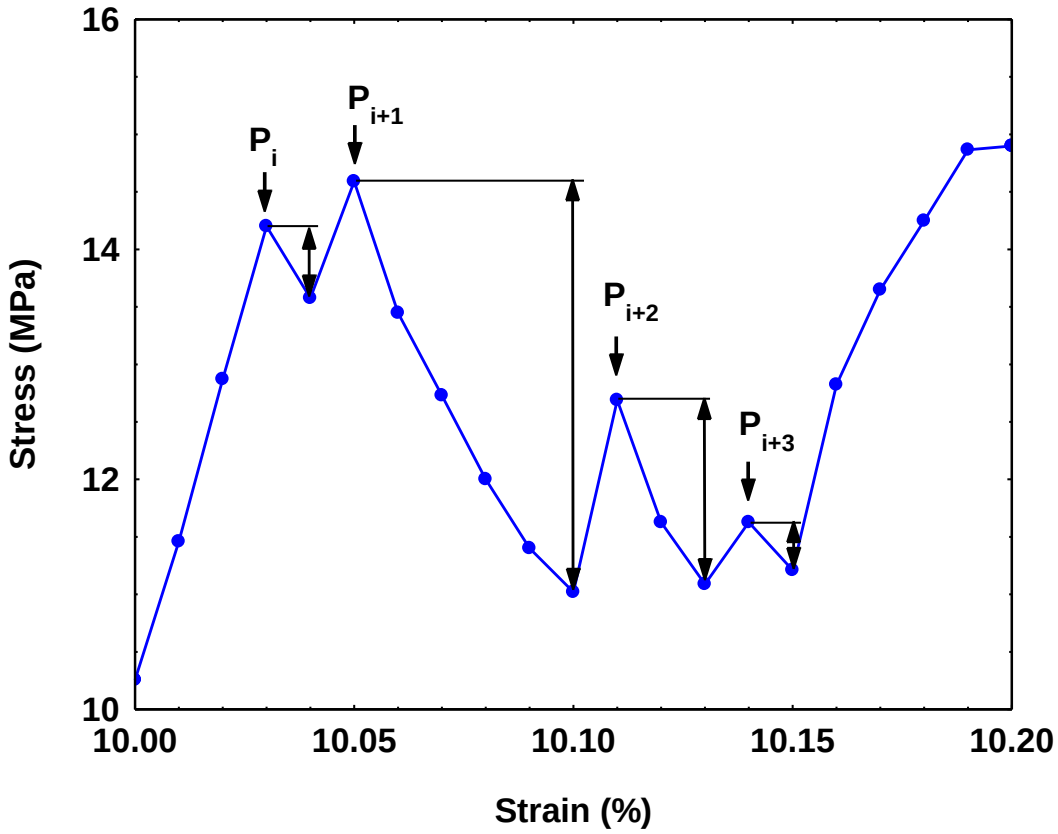


Figure III-4. *Searching for peak number and magnitude : example for 4 successive peaks (the vertical double arrow line indicates the peak magnitude)*

val_{min} is not necessarily the smallest peak value encountered in a given test. On the contrary, we can choose a threshold value slightly higher than the noise level associated with the device. For dynamic compression tests, this noise value is assessed from the amplitude of the peaks obtained on the signal during free displacement of the moving trolley (figure III-3a).

It is important to note that the resonance of the moving trolley, observed at the end of the test, is avoided by only considering data below 50% deformation.

Results of the peak analysis are presented as distribution curves. Each point of the curve represents the number of peaks found within the corresponding range of amplitude for an average of three repetitions.

2.4. RESULTS FOR WOOD SAMPLES AT DIFFERENT MOISTURE CONTENTS

The above-described device was used to assess the influence of free and bound water on the behaviour of wood (poplar and spruce), by the mean of samples previously equilibrated at different moisture contents. Quasi-static tests were also performed on a conventional testing machine to emphasize the effect of the deformation rate.

2.4.1. Material and methods

The wood samples tested in this study were obtained from a poplar tree (*Populus euramericana cv. I214*), nearly 40 years old, from northern France (Villers-Cotterêts forest, Aisne) and a spruce tree (*Picea excelsa*), about 40 years old, from north-eastern France (Brun forest, Meurthe and Moselle). The average basic density of the wood samples (oven-dry mass to green volume) was 305 $kg.m^{-3}$ for poplar (coefficient of variation (CV) of 3%), and 326 $kg.m^{-3}$ for spruce (CV of 6%).

Defect-free blocks with a straight grain angle were cut in the longitudinal direction of the log. Paired cubic samples with dimensions of 10 × 10 × 10 mm (R, T, L) were carefully sliced from these blocks using a diamond wire saw (*Well 3241*). The active part of this saw consisted of a high tensile core wire 0.3 mm in diameter, impregnated with diamond grits to allow very gentle cutting. The wire winds and unwinds on two bobbins. A thread system ensures that the wire remains perfectly vertical as it moves. The stress level is minimized by cutting at a constant load (Perré 2007). The upper surface of each sample was prepared for observation using a slide microtome (*Microm HM 440E*). All samples had the same number and width of latewood rings.

The samples were then stored under three different conditions to produce different moisture contents. Six air-dried poplar and spruce samples were obtained by storing the samples for 7 days in the laboratory environment. Three poplar and spruce were stored in a sealed chamber, just above water, for 51 days to obtain samples at fibre saturation point (FSP). Finally, six poplar and spruce samples were immersed in water with vacuum cycles until saturation.

After moisture conditioning, our impact device was used to test the samples at high compression rates in a radial direction. The impact velocity was around 1.7 $m.s^{-1}$. The influence of compression rate on the mechanical behaviour of the wood was further determined by compressing air-dried and saturated samples at a low rate (1 $mm.min^{-1}$) using a quasi-static compression test (*Davenport Nene*).

In the quasi-static test, the modulus of elasticity (MOE) was determined as the slope of the linear part of the stress/strain curve. However, in the case of impact tests, this simple determination fails, due to the more complex shape of the curve. The MOE was therefore determined as the slope of a straight line drawn from the origin to the maximum stress level observed at the beginning of the compression plateau (figure III-5). The stress level of the compression plateau, for both the quasi-static and impact tests, was determined as the average stress level over the 25% to 35% strain interval.

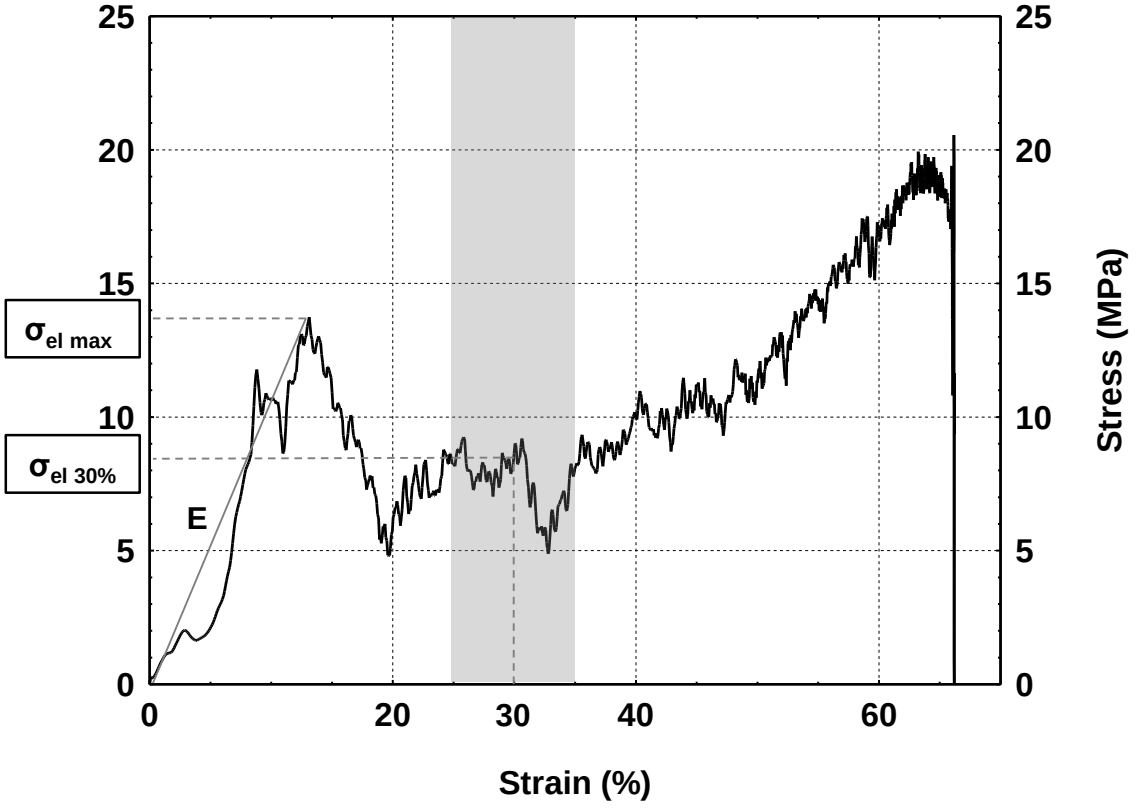


Figure III-5. *Determination of some mechanical properties.*

2.4.2. Results and discussion

The images of the sample surface grabbed during the test are highly informative and worth an initial qualitative analysis. Figure III-6 presents a selection of images taken during a quasi-static test of spruce in radial direction. The elastic deformation, which occurs at the very beginning of the test, is not clearly visible in these pictures due to the low level of strain. However, as expected, the images collected during the large deformation phase depict a clear effect of the moisture content.

In the case of cellular products under compression, the elastic deformation is usually followed by an inelastic domain which results from collapse and gross deformation of the cell (Easterling et al. 1982). This leads to a plateau on the stress/strain curve. For air-dried samples, this inelastic deformation starts in the weakest part of the sample (earlywood) and

is visible as a lighter zone produced by the cooperative collapse of all cells in this zone. As the load progresses, all the earlywood layers of the sample collapse successively until all the cell lumens have disappeared (figure III-6a: pictures 2 to 4). Due to the heterogeneous density of wood within the annual ring, hence a heterogeneous rigidity, the compression strain decreases rapidly from earlywood to latewood. This deformation gradient in turn produces a contrast in the Poisson's effect, in the direction perpendicular to the displacement, clearly visible on the sample edges at the very beginning of the earlywood layer, where the wood density suddenly drops by a typical factor of three (from c.a. 1000 $kg.m^{-3}$ down to c.a. 300 $kg.m^{-3}$). The tangential deformation due to the Poisson's effect is therefore much higher in earlywood than in latewood: this gives rise to tangential stress, tension in latewood and compression in earlywood. At the very end of the test, this field is enough to produce some fractures in the zones under tension (figure III-6a: pictures 5 and 6).

The role of water as a plasticizing agent in wood has been widely reported (Goring 1963; Irvine 1984; Dumail and Salmen 1997; Placet et al. 2008). The presence of bound water in the cell wall basically activates the viscoelastic behaviour, hence the viscoelastic creep, namely in the case of quasi-static tests. This explains why the saturated sample is compressed to a thinner final thickness (figure III-6b: picture 6) and presents a high resilience, which enables the sample to depict an impressive recovery (figure III-6b: picture 7). Contrary to the air-dried samples, very few fractures appeared during compression. Because the sample was fully saturated, free water is ejected from the pore network throughout the compression plateau.

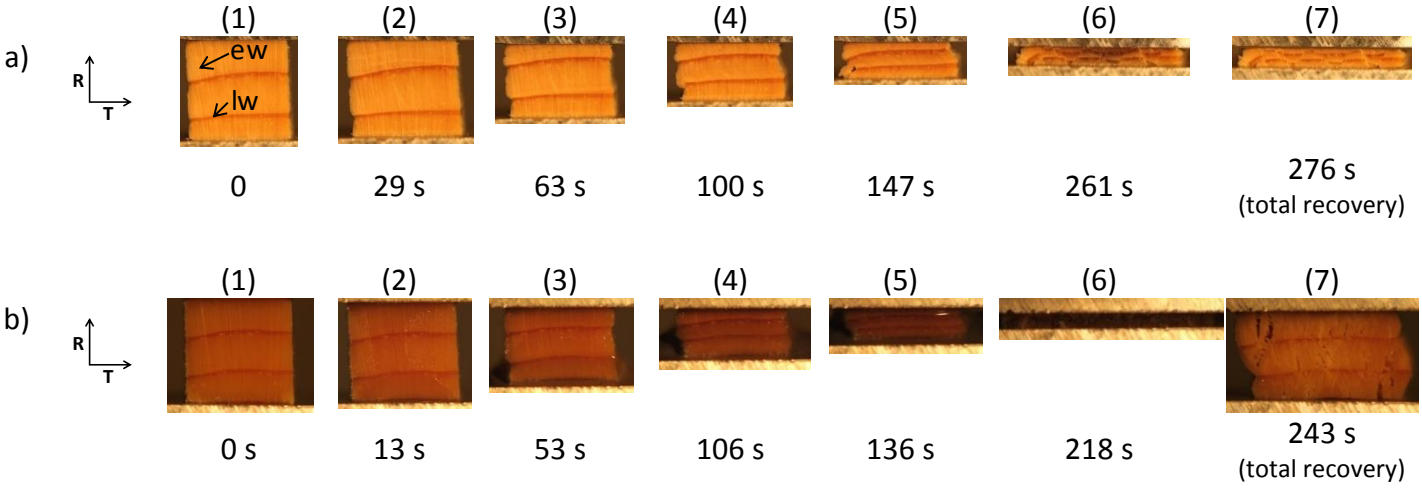


Figure III-6. *Deformation of air dried (a) and saturated (b) spruce during quasi-static compression (ew: earlywood; lw: latewood).*

The images obtained with poplar are not presented here, as they depict the same trends.

As in the quasi-static compression test, a clear difference is observed between air-dried and saturated samples subjected to high compression rates.

Some of these observations are strongly tied to the coupled features of the cellular structure of wood and the cell wall composition. This is thus not surprising to observe some similarities during impact tests. For example, the effect of density heterogeneity in softwood produces similar effects: the earlywood zones deform first (figure III-7 and figure III-8). Starting from the less dense part of each annual ring (the wood formed in spring just after the latewood part of the previous ring) towards the end of the annual ring. This becomes evident on the air-dried sample, where the progression of the collapsed zone can be identified by its lighter colour (i.e. pictures 2 to 5 in figure III-7). Once the structure is fully collapsed, a steeper slope appears in the stress/strain curve, because the porosity can hardly reduce further. At the end of the test, the two masses move closer and closer, which forces the sample to spread perpendicularly and some cracks may appear along the radial direction (arrow in figure III-8). These phenomena are impossible to observe in the case of fully saturated samples due to the spectacular expulsion of water (figure III-7 and figure III-8). However, the final picture, obtained after recovery when the expulsion of water stopped, tells us that the overpressure of water was high enough to produce large cracks at c.a. 45°, never observed for the other tests. This kind of damage is similar to what can be observed during the drying of wood with internal heating (Perré and Turner 1999). The test at FSP seems to present a behaviour similar to that of the air-dried state. Nevertheless, thanks to the softening effect caused by the large amount of bound water, the higher resilience gives rise to obvious differences : i) the absence of cracks, ii) a smaller minimal gap between the two masses and iii) the better recovery after the test (picture 8).

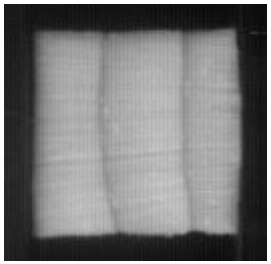
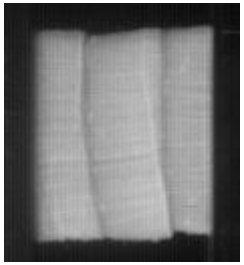
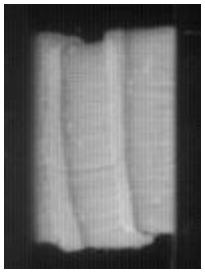
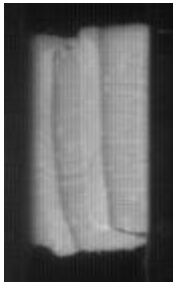
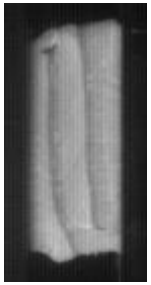
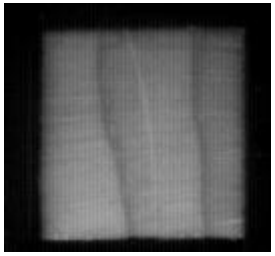
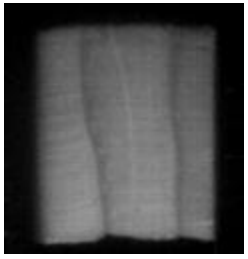
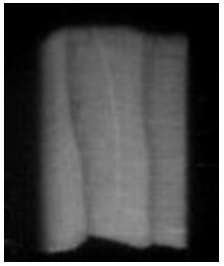
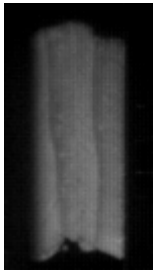
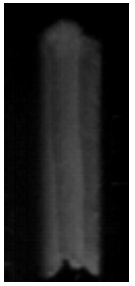
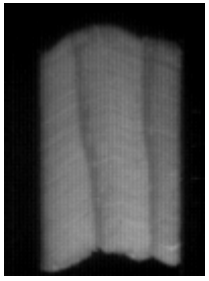
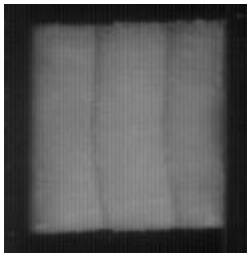
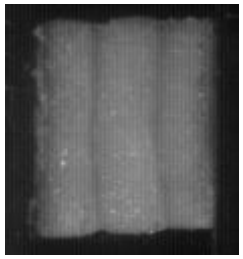
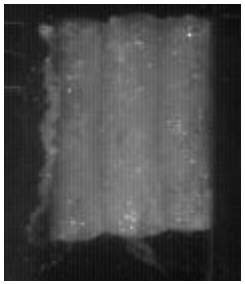
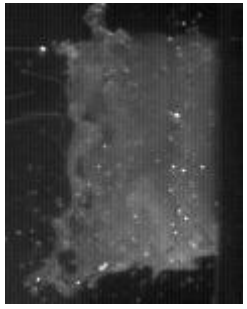
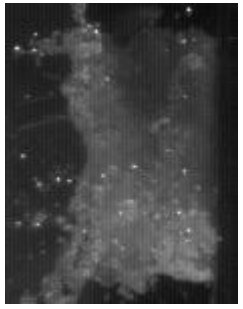
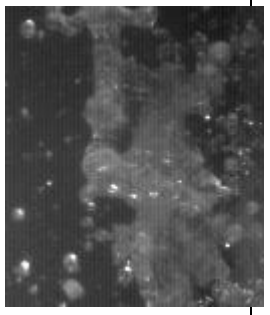
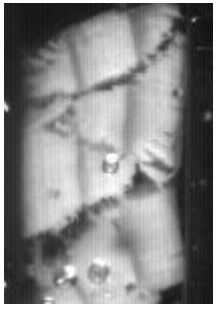
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
Air-dried spruce							
	0 ms	1 ms	2.25 ms	3.25 ms	4.5 ms	5.5 ms	17.5 ms (*)
FSP spruce	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
							
	0 ms	1 ms	2 ms	3 ms	4 ms	5.75 ms	26.5 ms (*)
Saturated spruce	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
							
	0 ms	0.50 ms	1 ms	2.25 ms	3.25 ms	7.5 ms	37.75 ms (*)

Figure III-7. *Deformation of air dried, FSP and saturated spruce wood during dynamic compression. (*) : total recovery.*

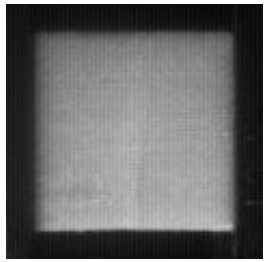
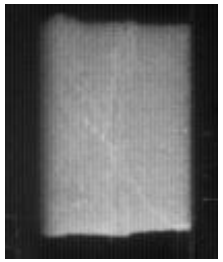
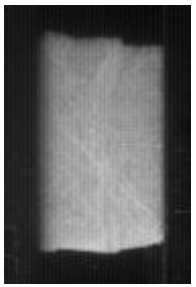
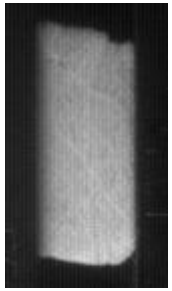
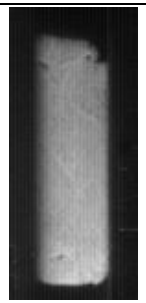
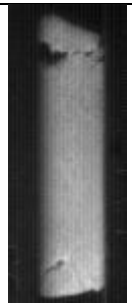
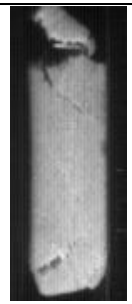
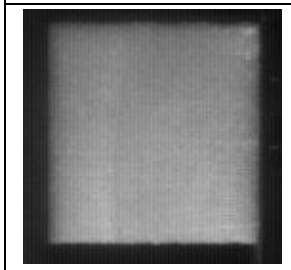
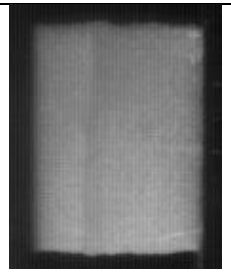
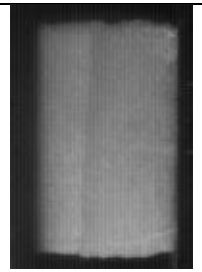
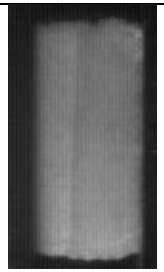
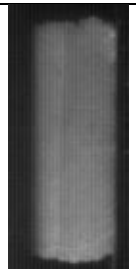
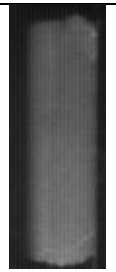
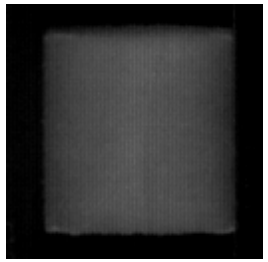
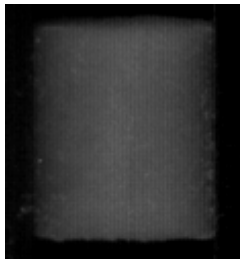
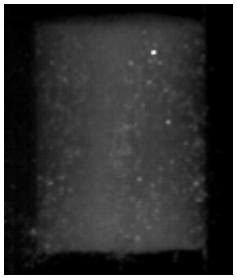
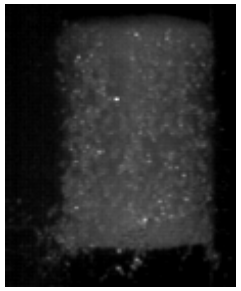
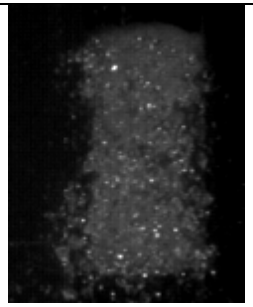
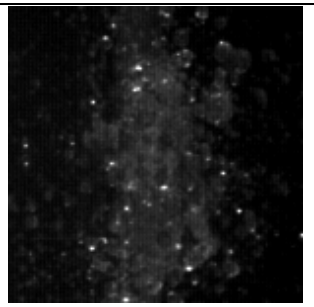
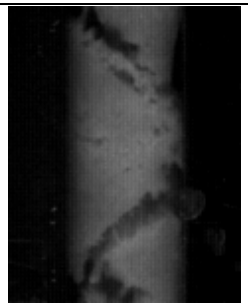
Air-dried poplar	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
							
	0 ms	1. 50 ms	2.50 ms	3.75 ms	5 ms	7.25 ms	10.75 ms (*)
FSP poplar	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
							-
	0 ms	1.50 ms	2.75 ms	4 ms	5.25 ms	6.5 ms	-
Saturated poplar	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
							
	0 ms	0.75 ms	1.25 ms	1.75 ms	3 ms	9.5 ms	47 ms (*)

Figure III-8. *Deformation of air dried, FSP and saturated poplar wood during dynamic compression. (*) total recovery.*

Fortified by these observations, we can now shift towards quantitative data. figure III-9 depicts the stress/strain curve obtained during the impact test on air-dried spruce. We have selected some events on this curve, with the corresponding images. Up to c.a. 10% strain, the stress signal remains monotonic and the deformation is too small to be apparent on the images. At 10% strain, an initial peak is clearly apparent, which corresponds to the collaborative buckling of the radial cell walls in the weakest layer of earlywood (in the present test, in the second growth ring, picture 2). Once initiated, this mechanism produces a collaborative collapse, which expands within the ring and provokes a clear decrease of the stress level over a strain interval ranging from c.a. 12 % to 20%. Note the collection of small peaks that is superimposed on this general trend. When the deformation is around 30%, the earlywood in the second growth ring is fully collapsed and the same mechanism occurs in the first ring (picture 3 in figure III-9), leading to a second decrease of the stress curve. From about 45% onwards, the earlywood has almost completely collapsed and the stress is increasing rapidly, due to the absence of a readily-deformed pore network (pictures 4 to 6 in figure III-9).

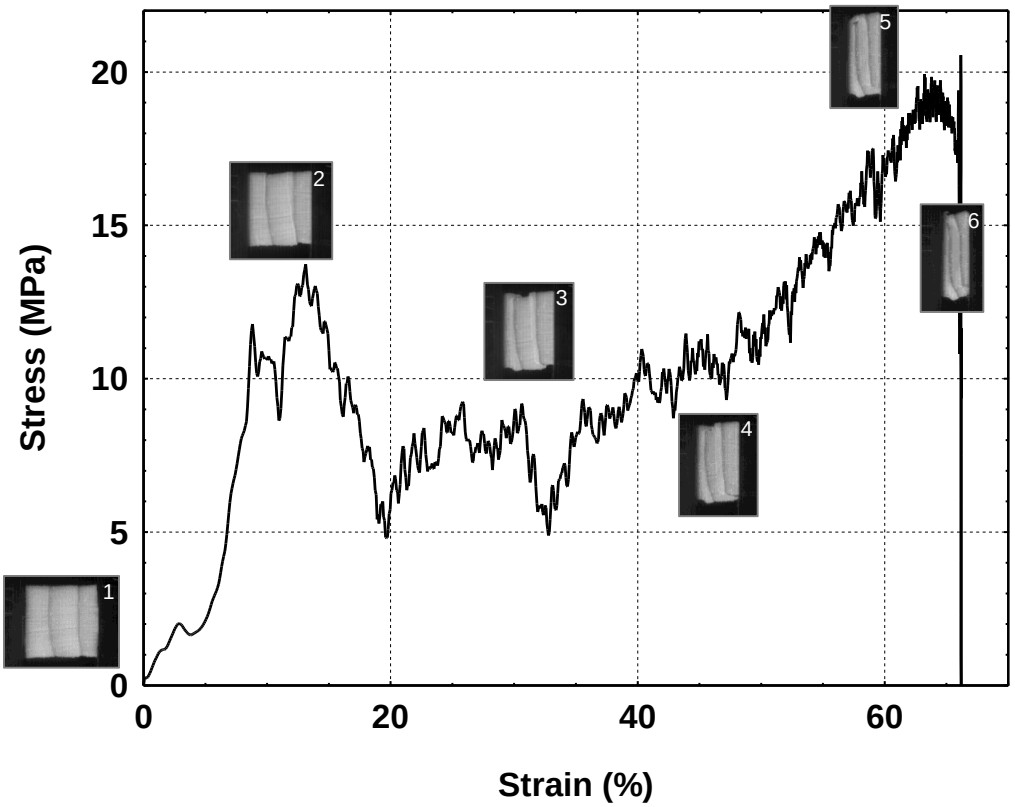


Figure III-9. *Correlation between curve and images during an impact test (air-dried spruce).*

Figure III-10 and figure III-11 summarise the stress / strain curves obtained for all tests, for spruce and poplar respectively. Some impact curves depict a zone with large and rapid variations of the stress level at the end of the densification zone. This is indeed due to the resonance of the moving mass when the sample rigidity is too large. Similar responses obtained during tests without sample and the characteristic time of the acoustic wave along the moving mass confirmed this assumption. Anyway, this resonance phenomenon arises at the end of the compression plateau and does not influence the results analysis.

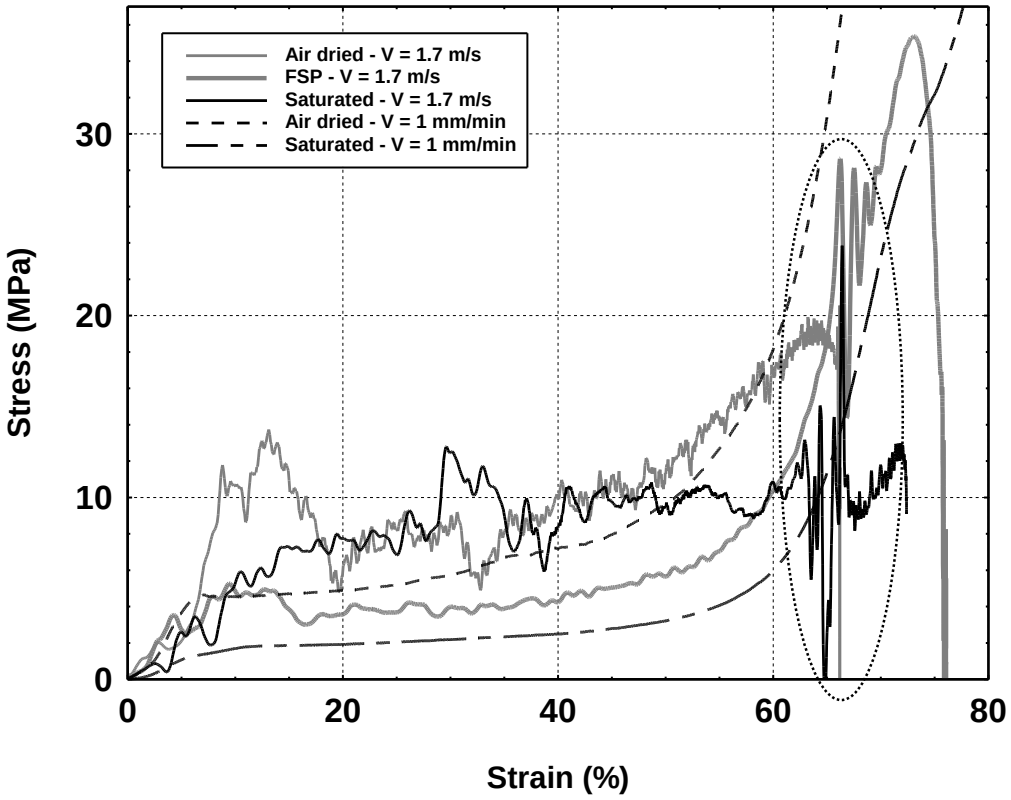


Figure III-10. *Mechanical behaviour of spruce at different moisture contents for quasi-static and impact tests. The resonance of the moving mass is highlighted by a circle at the end of the compression plateau.*

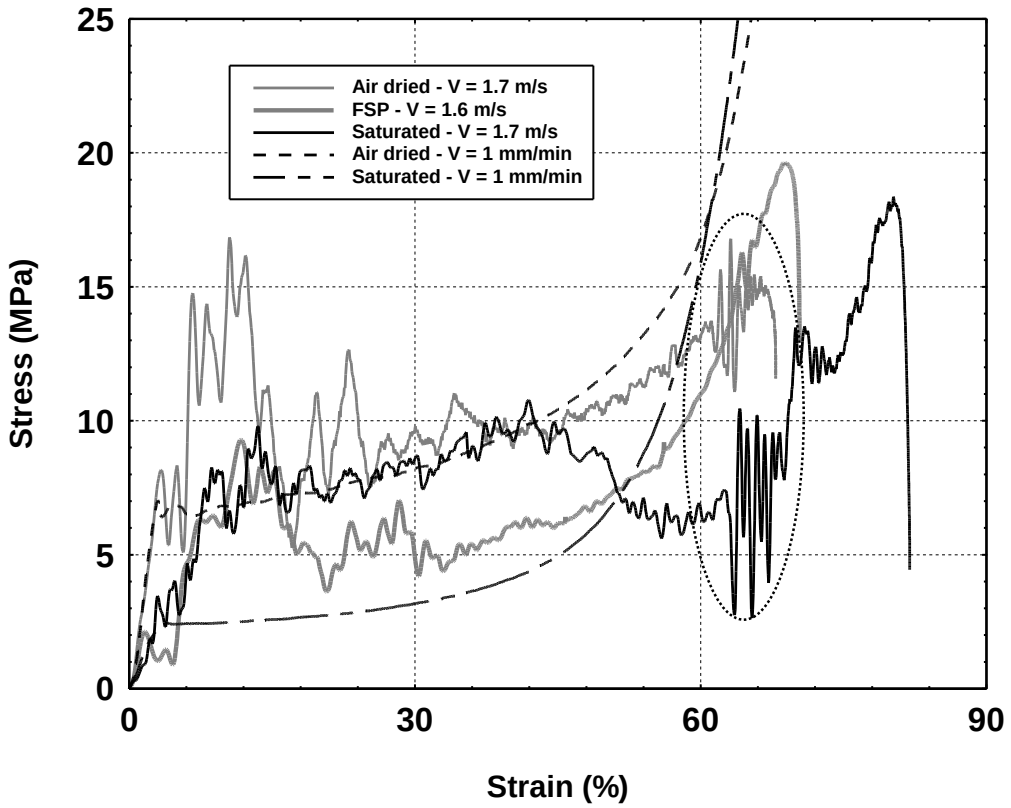


Figure III-11. *Mechanical behaviour of poplar at different moisture contents for quasi-static and impact tests. The resonance of the moving mass is highlighted by a circle at the end of the compression plateau.*

Globally, the whole set of curves depicts a clear effect of both moisture content and compression rates. Except at the very beginning of the compression plateau, the quasi-static tests always exhibit "smooth" curves, which allow the effect of bound water content to be clearly depicted: both the rigidity and resistance during the compression plateau decrease significantly with the increase in moisture content (table III-1):

- The stiffness is reduced by about 82% in spruce and by about 70% in poplar.
- The stress level is reduced by about 66% in spruce and 63% in poplar.

These observations are in agreement with literature data, which report an effect of moisture content on the mechanical properties only below the fibre saturation point (Gerhards 1982; Almeida and Hernández 2006). It is indeed well-known that water molecules bound to macromolecules play a plasticizer role, which activates the viscoelastic behaviour, known as hygro-activation (Göring 1963; Irvine 1984). Hemicelluloses, which are the most hydrophilic component, are most affected and their softening temperature can be close to the ambient temperature if the moisture content is sufficiently high. The softening temperature of lignin is strongly affected by a very small quantity of water. It can fall to 70°C for hardwoods and c.a. 85°C for softwoods when subjected to very low frequencies (Placet et al. 2007). On the other hand, the softening temperature of cellulose is not affected by the moisture content (Göring 1963).

This general trend is globally confirmed by the impact tests. The decrease due to the content of bound water, from air-dried to FSP, was however smaller than that observed at low compression rates. This indicates that the benefit of hygro-activation is counterbalanced by the reduced creep time allowed in this case of high deformation rate. The stiffness of saturated samples was reduced by c;a. 48% for spruce and 50% for poplar (table III-1) compared to air-dried samples. The stress level during the plastic-collapse domain was significantly lower for the sample at FSP than for the air-dried sample. This value was reduced by about 48% for spruce and by 43% for poplar (table III-1).

Contrary to what is observed in quasi-static tests, this trend was not confirmed for the fully-saturated samples which present a stress level in the plastic-collapse domain of the same order of magnitude as for the air-dried samples. In the case of saturated wood, the cell collapse dramatically reduced the wood porosity and obliged the free water to leave the pore network. When the deformation rate is important, the apparent stress is increased by the overpressure required for a viscous flow, as a result of Darcy's law. This contribution becomes of major importance for saturated samples subjected to high compression rates, namely during the compression plateau (Windehammar 2004). These authors used the Hopkinson bars system and fully saturated samples. With very high deformation rates, water acts as a solid material, which directly contributes to sample resistance. In our case, the deformation rate is such that this effect compensates almost exactly for the decrease in cell wall stiffness during the plateau.

However, concerning the stiffness determined at the early stages of deformation, our results (table III-1) are not in agreement with those reported by Renaud et al. (1996), who observed an increase in stiffness at increasing moisture content. The explanation might be due to the difference of deformation rate, which is much higher with the Hopkinson bars.

In order to analyse further the curve shapes obtained in the impact tests, the peak analysis was performed as described in the material and methods section. Figure III-12 depicts the peaks distribution in terms of amplitude for spruce and poplar at different moisture contents. For poplar, the effect of moisture content is clearly apparent. Air-dried samples present a few peaks with high amplitude whereas saturated samples have numerous peaks of low amplitude. FSP samples seem to show intermediate behaviour. Globally, spruce exhibits a similar behaviour. As main difference, it is interesting to note the curve shifted to the left (more peaks of smaller amplitude) for air-dried spruce compared to air-dried poplar.

The anatomical features can explain this difference:

- In the case of poplar, the vessels represent large zones of low mechanical resistance. When collapse occurs in one vessel or in a small set of nearby vessels, a single peak of large amplitude appears.
- In the case of spruce, the relaxation of the stress field is due to a collaborative collapse of a whole line of tracheid. At each line corresponds one peak of moderate amplitude. (figure III-9).

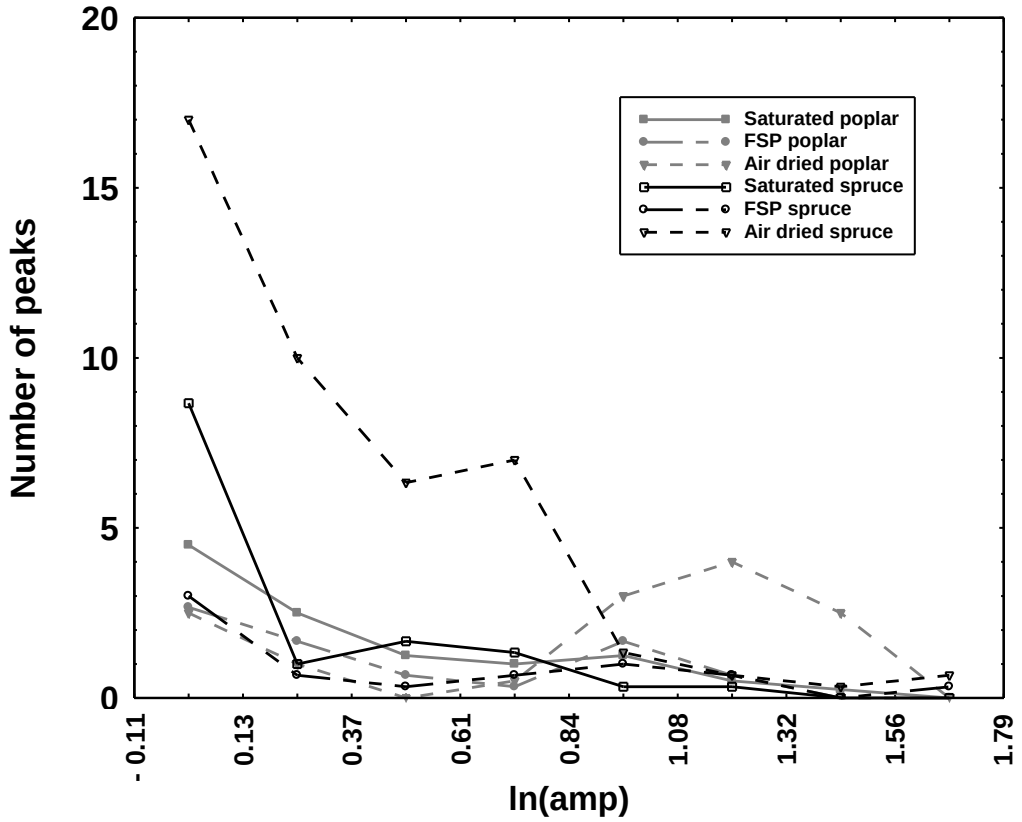


Figure III-12. *Peak analysis (number of peaks in function of its amplitude) of spruce and poplar at different moisture contents.*

Table III-1. *Influence of deformation rate and moisture content on some mechanical properties of air-dried poplar (A) and saturated poplar (B).*

		Young modulus (MPa)		$\sigma_{el\ max}$		σ_{pl}	
		Quasi-static compression	Dynamic compression	Quasi-static compression	Dynamic compression	Quasi-static compression	Dynamic compression
Poplar	Air-dried MC = 6.6 % (1.2)	241.1 (6.3)	164.0 (4.0)	7.1 (0.5)	17.6 (6.2)	8.3 (1.5)	9.3 (0.8)
	FSP MC = 31.2 % (3.7)	-	87.3 (8.3)	-	9.1 (7.8)	-	5.3 (0.8)
	Saturated MC = 240.5 % (0.8)	72.8 (7.3)	81.6 (7.9)	2.4 (5.4)	10.4 (8.6)	3.1 (7.0)	8.8 (4.5)
Spruce	Air-dried MC = 8.6 % (2.2)	114.8 (26.7)	111.2 (8.2)	4.8 (6.8)	14.8 (10.2)	6.3 (8.3)	7.8 (7.4)
	FSP MC = 33.5 % (2.6)	-	51.6 (11.5)	-	5.9 (15.7)	-	4.0 (2.0)
	Saturated MC = 216.8 % (8.1)	20.4 (3.4)	58.1 (13.4)	1.74 (10.5)	10.7 (20.7)	2.2 (2.1)	7.9 (23.4)

Values between parentheses represent the coefficient of variation based on duplicated compression tests.

2.5. CONCLUSIONS

An original impact device has been developed, built and applied to determine the effect of moisture content on two wood species, poplar and spruce. Compared to existing devices, the recent design presents the advantages of testing material under a large range of velocities and providing information about the sample surface during impact, thanks to a high speed camera. The wood samples tested in this work were equilibrated at three different moisture contents: air-dried, equilibrated at FSP and fully saturated. The effect of the deformation rate was assessed by performing quasi-static tests on matched samples.

As expected, both series of tests (impact and quasi-static) emphasized the softening effect of bound water on the mechanical behaviour of wood. The influence of free water was significant only at high compression rates. In this case, free water cannot easily flow out of the sample during the compression plateau. The water is then under pressure, which increases the global stress level measured on the sample surfaces. For each moisture content, our results always depicted an increase in sample brittleness with an increase in compression rate.

These preliminary results highlight the potential of this new device. It can be used to study other porous materials, including other types of biomass. It is currently being used to assess the grindability of heat-treated wood.

2.6. ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by the ANR project TORBIGAP. The authors are grateful to the personnel of the LERFoB 3B team.

VERS UN MATERIAU A LA RESILIENCE MECANIQUE DIMINUEE

1. Introduction

Une voie intéressante de production de biocarburants de seconde génération consiste en une gazeification de la biomasse suivie d'une synthèse Fisher-Tropsch. Cependant de fines particules (entre 100 et 200 µm) sont indispensables afin d'optimiser les réactions de synthèse, les rendements en gaz ou encore la coulabilité du matériau dans la chaîne de production (Simmons 1986; Bergman et al. 2005; Wei et al. 2006). Comme la structure hétérogène et fibreuse de la biomasse rend l'étape de broyage complexe et gourmande en énergie, une étape de prétraitement est indispensable. Dans ce domaine, la torréfaction semble être un prétraitement idéal.

La partie qui suit a pour objectif de contribuer à l'évaluation du rôle de la torréfaction sur le comportement au broyage de la biomasse grâce au dispositif expérimental précédemment décrit. Comme le bois représente environ 80% de la production de matière ligno-cellulosique dans le monde il a particulièrement été étudié dans cette partie. La diminution de résilience mécanique du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du chêne pédonculé (*Quercus robur*) traités thermiquement a notamment été évaluée.

2. Grindability of heat treated wood assessed by a custom impact device

Floran Pierre[a], Giana Almeida[b], Patrick Perré[c*]

[a]AgroParisTech, UMR1092, LERFoB Bois Biomateriaux Biomasse team, Nancy, France;
[b]INRA, UMR1092, LERFoB Bois Biomateriaux Biomasse team, Nancy, France;
[c]ECOLE CENTRALE PARIS, LGPM, Grande Voie des Vignes, 92 295 Châtenay-Malabry, France
*Corresponding author: patrick.perre@ecp.fr

2.1. ABSTRACT

The BtL (biomass to liquid) chain required fine particles to be produced before the introduction in the gasifier. Heat treatment of biomass is often recommended to increase the grindability of such fibrous materials. The present work is focused on the grindability of torrefied wood. To be representative of the grinding conditions, an impact device was designed and developed to evaluate the mechanical behavior of wood at high compression rates. This machine has been used to test two wood species (pine and oak) in two material directions (radial and tangential). Our results allowed the loss of mechanical strength caused by the torrefaction to be quantified. As intensity of the heat treatment increases, the material becomes more fragile and finally loses its fibrous behaviour which increases the number of peak events on the stress/strain curve and significantly reduces the deformation energy.

2.2. INTRODUCTION

In order to face to the fossil fuel crisis and the global warming, the use of renewable energy is promoted worldwide. Energy from biomass is one of this renewable energy, which has to be promoted as long as its production is not in competition with food production. Once dried, this energy is easy to store, which is a huge advantage compared to other renewable energy sources. Several sources of biomass, such as wood, straw, agriculture residues, wastes fulfill this criterion. This study is focused on woody biomass, which represents ca. 80% of the production of ligno-cellulosic materials in the world.

One interesting way to produce biofuel from biomass is gasification followed by a Fisher-Tropsch synthesis. However, fine particles are required to improve reaction rates, gas yield and flowability of materials inside the process (Simmons 1986; Bergman et al. 2005; Wei et

al. 2006). As the fibrous and heterogeneous structure of biomass renders the grinding operation complex and demanding in energy, a pretreatment is required in this multistep process from biomass to liquid (BtL). In this domain, torrefaction seems to be a good way to facilitate this grinding step and to homogenize the technological properties of biomass.

Torrefaction consists in the exposition of biomass at temperature levels ranging from 180°C to 280°C in an inert atmosphere such as nitrogen (Bourgeois 1989). These conditions induce several chemical modifications of the cell wall, such as degradation of hemicelluloses (Avat 1993) and condensation of lignin (Weiland and Guyonnet 2003). Consequently, the technological properties are strongly affected: change in colour (Bekta and Niemz 2003), increase of durability against fungi (Hakkou et al. 2006), decrease of hygroscopicity and shrinkage (Almeida et al. 2009)…

Torrefaction also affects the mechanical properties of wood (Unsal and Ayrilmis 2005 ; Esteves et al. 2007) easing its grinding and reducing the need for grinding energy (Bergman et al. 2005; Repellin et al. 2010). For this purpose, the main technique used is to measure the power consumption of a grinder to grind heat-treated wood into a new product with well-known characteristics (particles size distribution, quantity of particles…). Nevertheless, rigorous and reproducible tests are still to be developed to quantify the effect of heat-treatment regarding grindability, namely as a function of species, temperature level and treatment duration; especially at a sample scale.

The aim of this paper is to assess the role of torrefaction on the grinding behaviour. In particular, to be closer to the grinding conditions, an impact device was specially conceived and developed to evaluate the mechanical behavior of wood at high compression rates (Pierre et al., 2011). Using this device, the grinding behavior of maritime pine (*Pinus pinaster*) and pedunculate oak (*Quercus robur*) torrefied under different extent of heat-treatment was determined in radial and tangential directions.

2.3. MATERIALS AND METHODS

2.3.1. Material selection and torrefaction procedure

The wood samples tested in this study were obtained from a maritime pine tree (*Pinus pinaster*), nearly 20 years old, from south-eastern France and a pedunculate oak tree (*Quercus robur*), nearly 35 years, from eastern France (Brin Forest).

Seven defect-free blocks per species with a straight grain angle and an annual growth width of nearly 3 mm were cut in the longitudinal direction of the log. The samples were stored under laboratory conditions before being oven-dried at 103°C (± 2 °C) up to equilibrium.

Then, the anhydrous mass (M_0) was determined to the nearest 0.001 g using a digital balance and the samples were stored in a desiccator containing silica gel until torrefaction. Torrefaction was performed with a device specifically developed in our laboratory for this purpose (Colin et al. 2007). Samples were treated at 220, 250 or 280°C for 1 or 5 hours under nitrogen according to the following protocol: (a) heating rate of 5 °C/min up to 100 °C; (b) plateau at 100 °C for 30 minutes; (c) heating rate of 5 °C/min until the final treatment temperature is reached then maintained at this level for 1 or 5 hours; and (d) decrease in temperature by 2 °C/min down to 150 °C (Pierre et al. 2011a).

After treatment, the anhydrous mass (M_{0T}) was measured in order to determine the mass loss caused by the heat treatment according to the following equation.

$$ML = \frac{M_{0U} - M_{0T}}{M_{0U}} \times 100 \qquad (1)$$

where ML is the mass loss (%), M_{0U} is the initial oven-dried mass of the wood sample before heat treatment, and M_{0T} is the oven dried mass of the wood sample after heat treatment.

After torrefaction, 6 paired cubic samples with dimensions 10 × 10 × 10 mm^3 (R, T, L) were carefully sliced from these blocks using a diamond wire saw. All samples had the same number of latewood layers with roughly the same ring width.

The upper surface of each sample was prepared for observation using a slide microtome (*Microm HM 440E*). The average basic wood density (oven-dry mass to green volume) of heat treated wood samples was determined according to standard methods.

2.3.2. Mechanical properties

The grindability of torrefied wood has been assessed by the determination of its mechanical behavior under high compression rates. A new experimental impact device has been used for this purpose. (Pierre et al., 2011b). This impact system consists of a moving trolley, equipped with an accelerometer, which is thrown against a fixed trolley. The sample is attached to the fixed trolley and the acceleration of the moving trolley during the impact is integrated twice to obtain the strain/stress curve. A high speed camera synchronized with a high-powered xenon flash records up to 4000 frames/second (figure IV-1). More detail about the technical aspects of this device may be found in Pierre et al. (2011b).

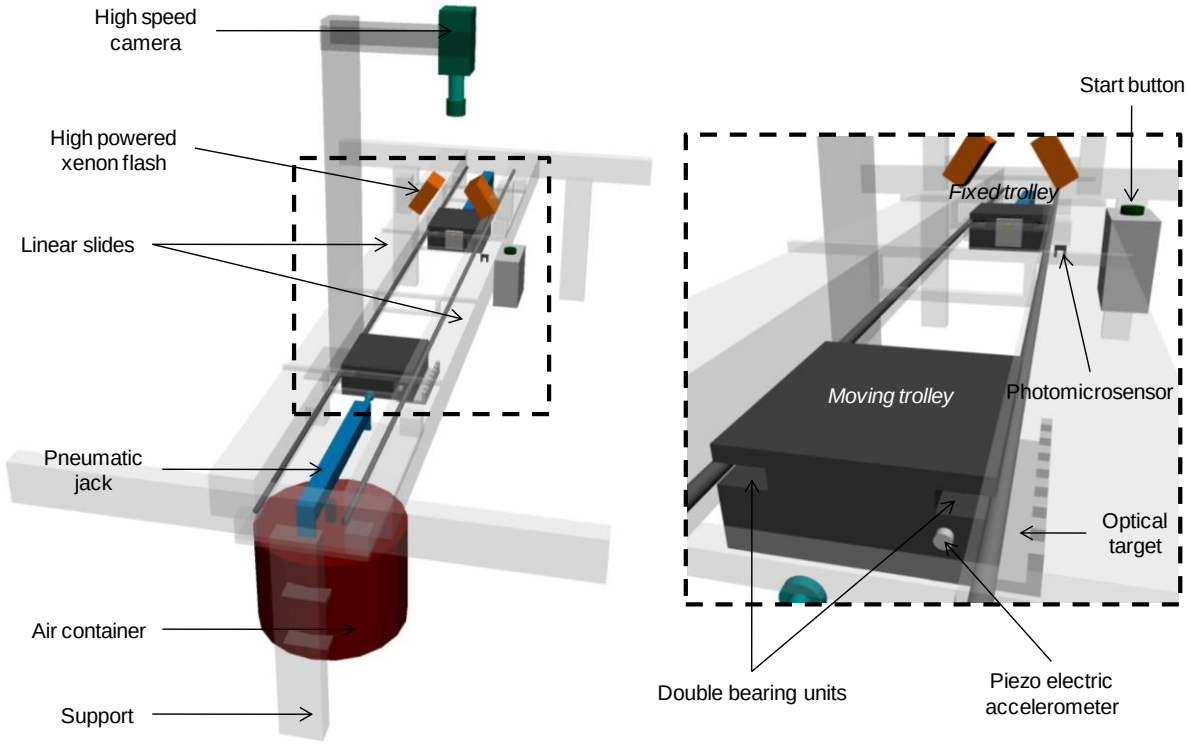


Figure IV-1. *Experimental set-up. A) General view; B) Zoom of the trolley and sample fixation (Pierre et al,.2011b).*

Samples of heat treated maritime pine and pedunculate oak have been tested under radial and tangential directions. The impact velocity was ca. 1.7m/s.

The calibrated instrumentation, namely accelerometers and contactless position sensors, allow the stress/strain curve to be obtained with a good accuracy. Theses curves are then analyzed to extract some mechanical properties. Because of the oscillations of the stress/strain curves, it was difficult to determine the Young's modulus especially for samples treated with the highest treatment extend (highest values of duration and temperature). Thus, only the average stress level during the compression plateau, the absorbed energy and the brittleness were determined.

The stress level of the compression plateau was determined as the average stress level between 25% and 35% strain. The peaks on the stress/strain curve are used as indicators of the brittleness of the sample. A specific way of dealing with them has been devised, the idea being to report both peak number and intensity. The peaks are first located and counted then their amplitude is determined. We developed an algorithm doing this by searching for all the points on the stress/strain curve. A new peak is defined as soon as the stress level of the next point is smaller than the current point. From this current point, the algorithm continues to test successive points while the stress level continues to decrease. Once the lowest level has been attained, the amplitude of that peak A_P is defined as the difference in the stress value at the current point minus the smallest value, attained just before the stress increases again. When all the peak magnitudes have been detected, they are sorted over the

values ranging from val_{min} to val_{max} in a number N of categories, either on a linear or a logarithmic scale.

val_{min} is not necessarily the smallest peak value encountered in a given test. On the contrary, we can choose a threshold value slightly higher than the noise level of the device. This noise value is assessed from the amplitude of the peaks obtained on the signal during free displacement of the moving trolley (Pierre et al., 2011b). Results of the peak analysis are given through classical curves. Each point represents the average of number of peaks, in a same range of amplitude.

The absorbed energy per unit volume E is obtained by the define integral of the stress over the strain:

$$E(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \qquad (2)$$

With: E the absorbed energy (MJ/m^3), σ the stress (MPa) and ε the deformation.

From the experimental data, a discrete integration was used to compute this function:

$$E(\varepsilon_{n+1}) = \sum_{i=0}^{n} \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{2} \times \left(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i\right) \qquad (3)$$

2.4. RESULTS AND DISCUSSION

Table IV-1 depicts the mass loss of heat-treated maritime pine and pedunculate oak. As expected, the mass loss increases with duration and temperature of treatment in both species. This mass loss is due to the production of volatiles during the chemical degradation of wood components (Bourgois and Guyonnet 1988; Avat 1993; Sivonen 2002; Pierre et al. 2011). Due to its ability to consider the cumulated effect of both temperature level and treatment duration into consideration, the mass loss is a good indicator of the treatment severity (Almeida et al. 2010; Pierre et al. 2011).

A significant difference exists between the two species: the mass loss for oak being always higher than for pine for a given treatment level. For example, the more severe treatment (280°C; 5h) caused a mass loss of 38% for maritime pine compared to 45.2% for oak wood. Indeed, hardwood species are well-known to be more sensitive to temperature than softwood species, regarding either thermal activation (Olsson and Salmèn, 1992, Placet et al. 2007) or thermal degradation (Avat, 1992, Esteves, 2007). For example, Pierre et al. (2011) confirmed that the higher mass loss of oak is due to the easier chemical degradation of hardwood components, namely hemicelluloses.

Table IV-1. *Mass loss of heat-treated maritime pine and pedunculate oak.*

	Temperature (°C)	Time (h)	Mass loss (%)	Average density (kg/m^3)
Maritime pine	Untreated		-	441.7
	220	1	2.7	390.2
	220	5	5.4	406.2
	250	1	9.3	397.8
	250	5	16.1	392.0
	280	1	23.2	381.0
	280	5	38.0	324.3
Pedunculate oak	Untreated		-	624.0
	220	1	6.4	625.2
	220	5	12.8	644.1
	250	1	17.8	640.8
	250	5	23.0	605.3
	280	1	31.1	588.0
	280	5	45.2	543.1

As the mass loss is only partly compensated by the reduction of sample size, the average density globally decreases with increasing duration and/or temperature.

The images of the sample surface grabbed during the test thanks to the high speed camera are highly informative and are worth an initial qualitative analysis. Figure IV-2 to figure IV-5 present a selection of images taken during the impact tests.

Globally, the effect of the treatment intensity is clearly depicted. Whatever the direction and the species, the increase of treatment intensity increases the brittleness. Contrary to untreated samples which display a high resilience, samples treated at the highest extents of treatment (280°C; 5h) are crushed into small particles forming a cloud around the rest of the sample. Samples treated at an intermediate treatment (250°C; 5h) depict an intermediate behavior which produces larger particles. A simple observation of the samples after the test confirms these preliminary observations (figure IV-6). The proportion of small particles increases with the treatment intensity. Note that oak seems to be more affected than pine as the increase of the number of small particles seems to be higher for this species. This is obviously a direct effect of the best resistance of softwood macromolecules to high temperature, as explained above. However, this result can also be partly explained by the differences in anatomical structure. Tracheids in softwood (2 to 4 mm) are indeed ca. three times longer than libriform fibers of hardwoods. In addition, the presence of wide vessels in oak forms zones of low mechanical resistance which allow cracks to be easily initiated. These explanations are in agreement with the results previously obtained by Repelin et al. (2010)

who showed that the average particle size from beech and spruce decrease with increased extent of treatment. According to the general context of this study, the increased proportion of small particles is a positive result as it guarantees a good flowability of the powder and a rapid reaction rate. Bergman et al. (2005) showed that the optimal particle size for this purpose is about 100 µm. The images of untreated samples are not presented in figure IV-6, since these samples remained undivided after the test.

Figure IV-2 to figure IV-5 also give some information about fractures mechanisms occurring within the sample. For untreated samples and samples with a moderate treatment, the deformation is the result of the accumulation of local deformation at zones distributed throughout the specimen. In the case of radial compression, the earlywood layers of maritime pine deform first, due to their low density. The large compression of these zones produces an impressive Poisson's effect that can be easily observed on the sample edges, at the earlywood/latewood transition. This explains why radial fractures appears somewhere between earlywood and latewood, where the heterogeneity of Poisson's effect is the highest. For pedunculate oak, the fractures appear along the large thick rays and are propagated along the untreated sample and the moderately treated sample. Large particles are formed showing a loss of resilience.

In the case of tangential compression, the weak zones of the sample are always the earlywood layers, either for pine or for oak. Therefore, in this direction, the weak and strong layers act in parallel. This absence of cohesion in the direction parallel to the deformation explains why some large particles are ejected from the edges when the compression wave passes through the sample (untreated, image 4 of figure IV-3 and 250°C/5 h of figure IV-5). In general, the cohesion seems to be weaker for pine: even for untreated samples, the compression at the fixed plate widens the sample which takes a trapezoid shape. Once initiated, this opening progresses and opens tangential fractures through the weak layers, which separate the annual rings. This mechanism is observed whatever the treatment intensity for pine: it just arrives earlier as the treatment intensity increases. In the case of oak, this mechanism clearly appears only for the most severe treatment (280°C/5 h, image 3 of figure IV-5). For lower treatments (untreated and middle treatment), oak tends to keep its cohesion and the sample shape remains parallelipedic throughout the test. This is probably due to the presence of large rays that reinforce the ring-porous zone in radial direction. The sample treated at 250°C/5 h starts to be divided in large particles at 1.25 ms, just followed by parallel checks straight through the sample. These checks follow the large rays in the radial direction and some tangential checks appear also at the end of the test in the ring-porous zones.

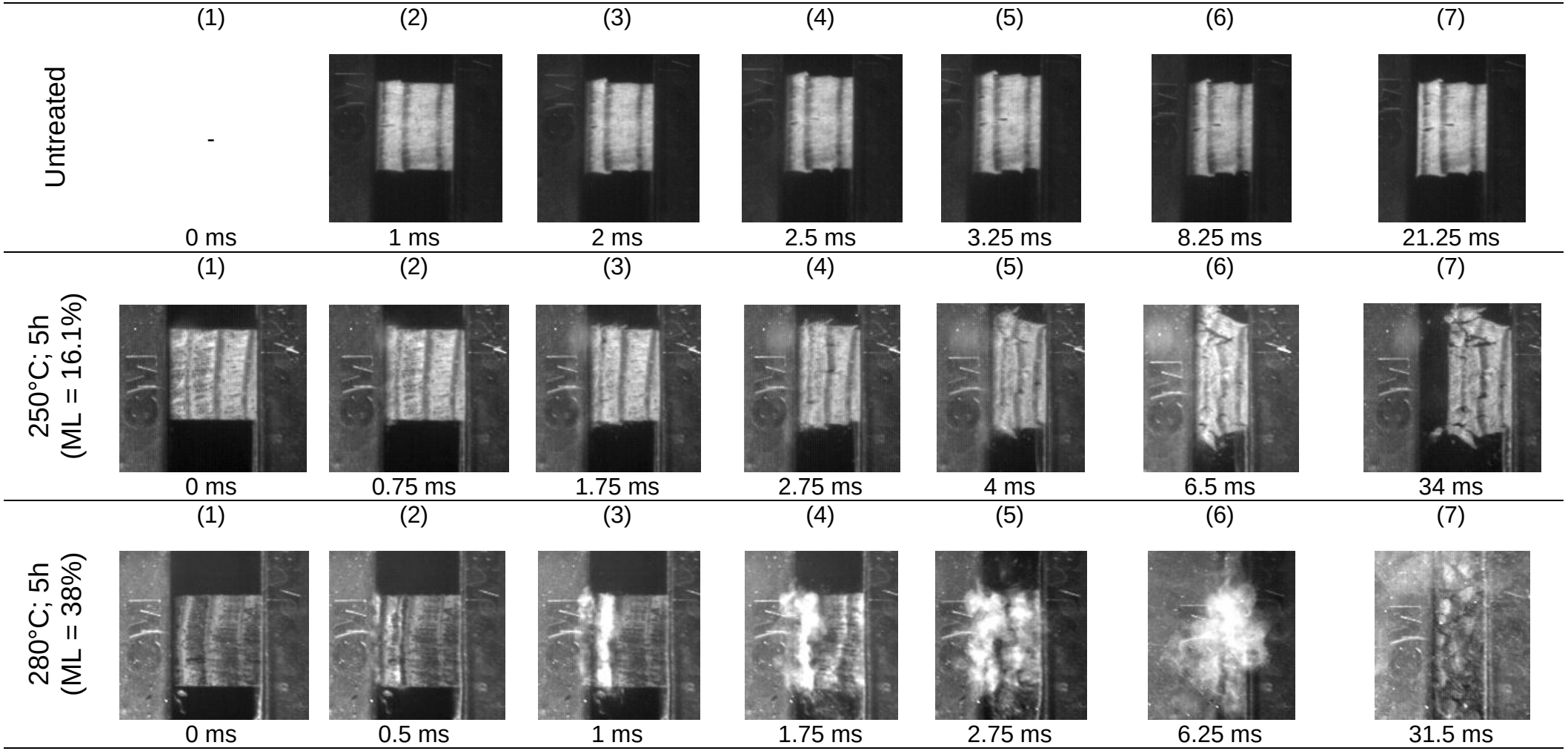


Figure IV-2 *Deformation of untreated and heat treated maritime pine during dynamic compression (radial direction).*

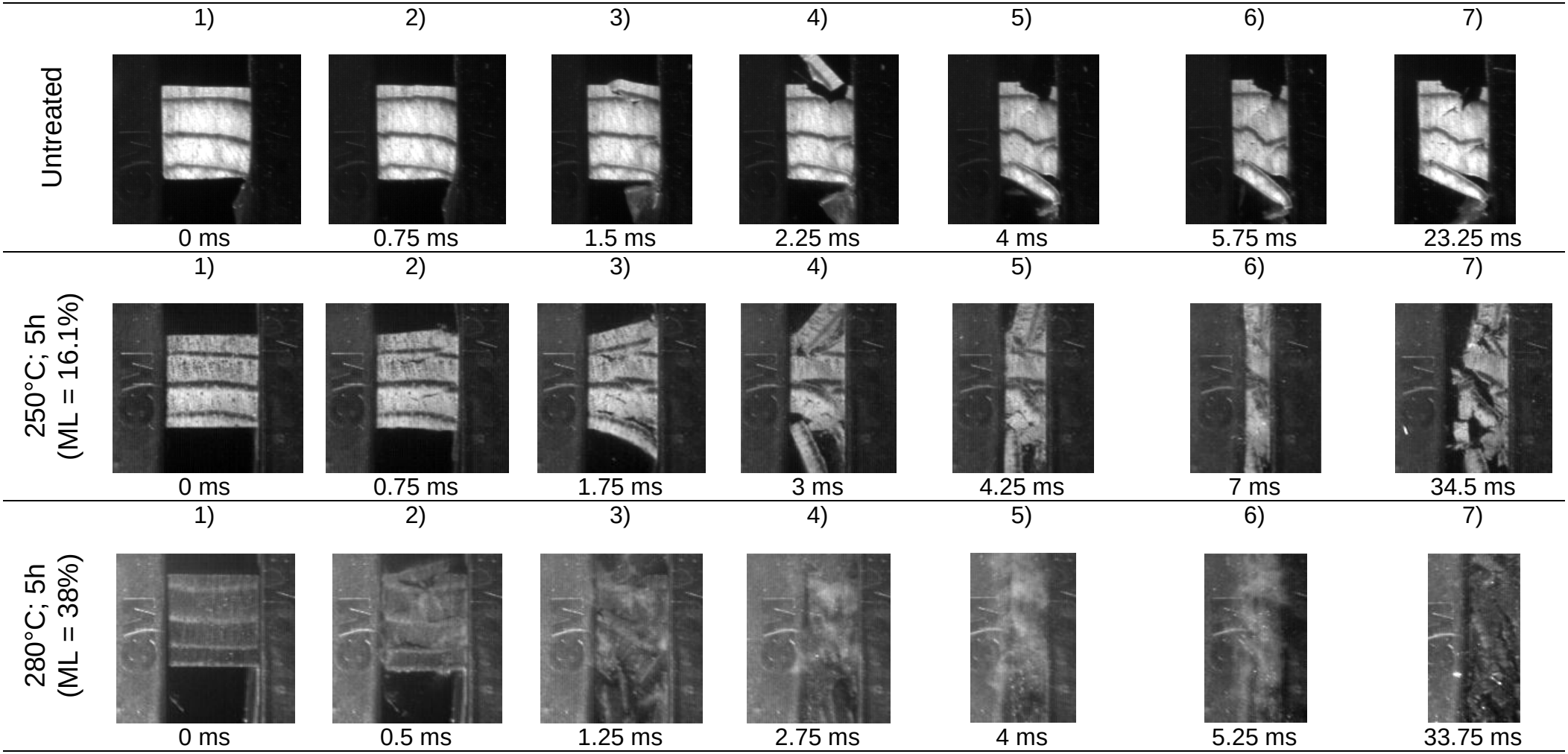


Figure IV-3. *Deformation of untreated and heat treated maritime pine during dynamic compression (tangential direction).*

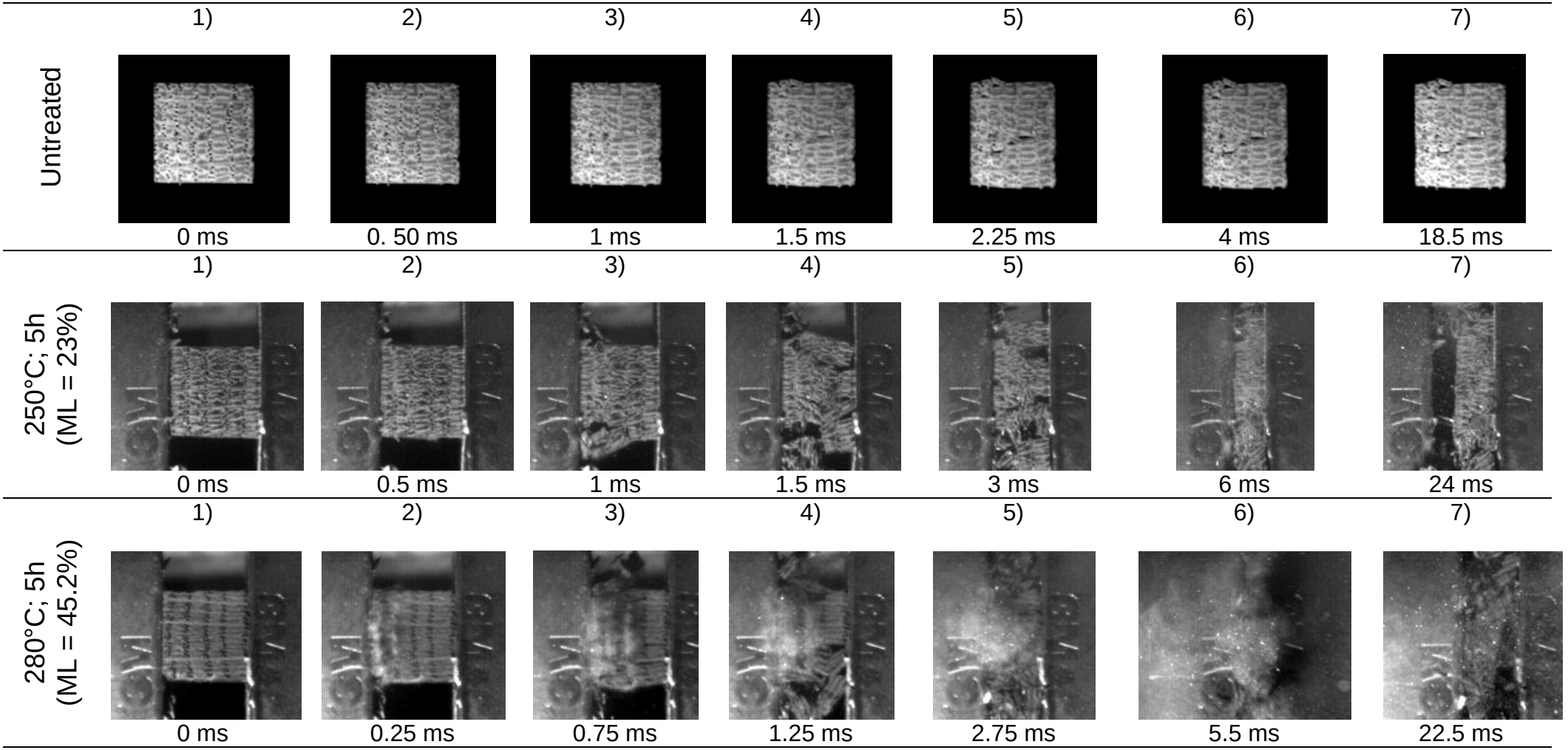


***Figure IV-4**. Deformation of untreated and heat treated pedunculate oak during dynamic compression (radial direction).*

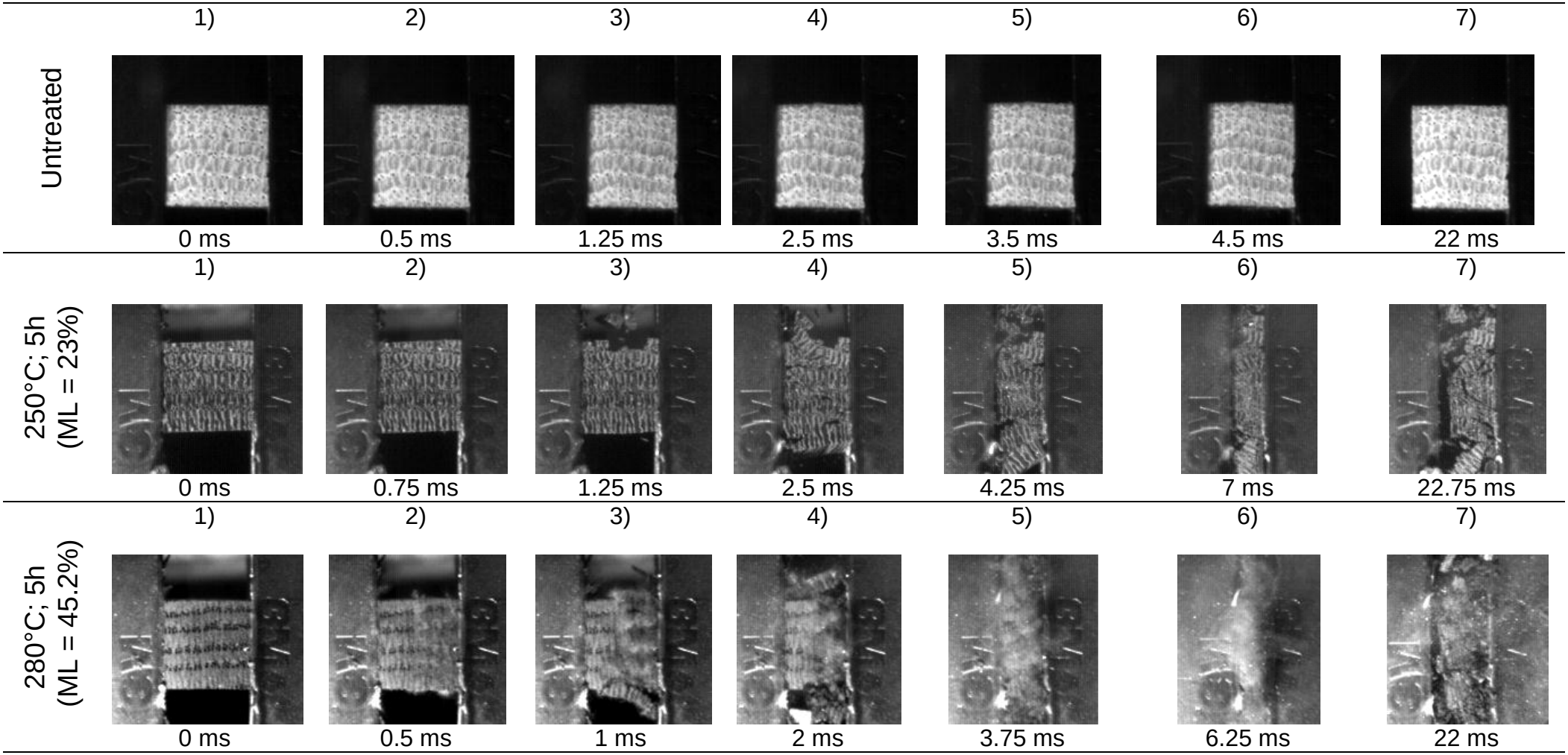


Figure IV-5. *Deformation of untreated and heat treated pedunculate oak during dynamic compression (tangential direction).*

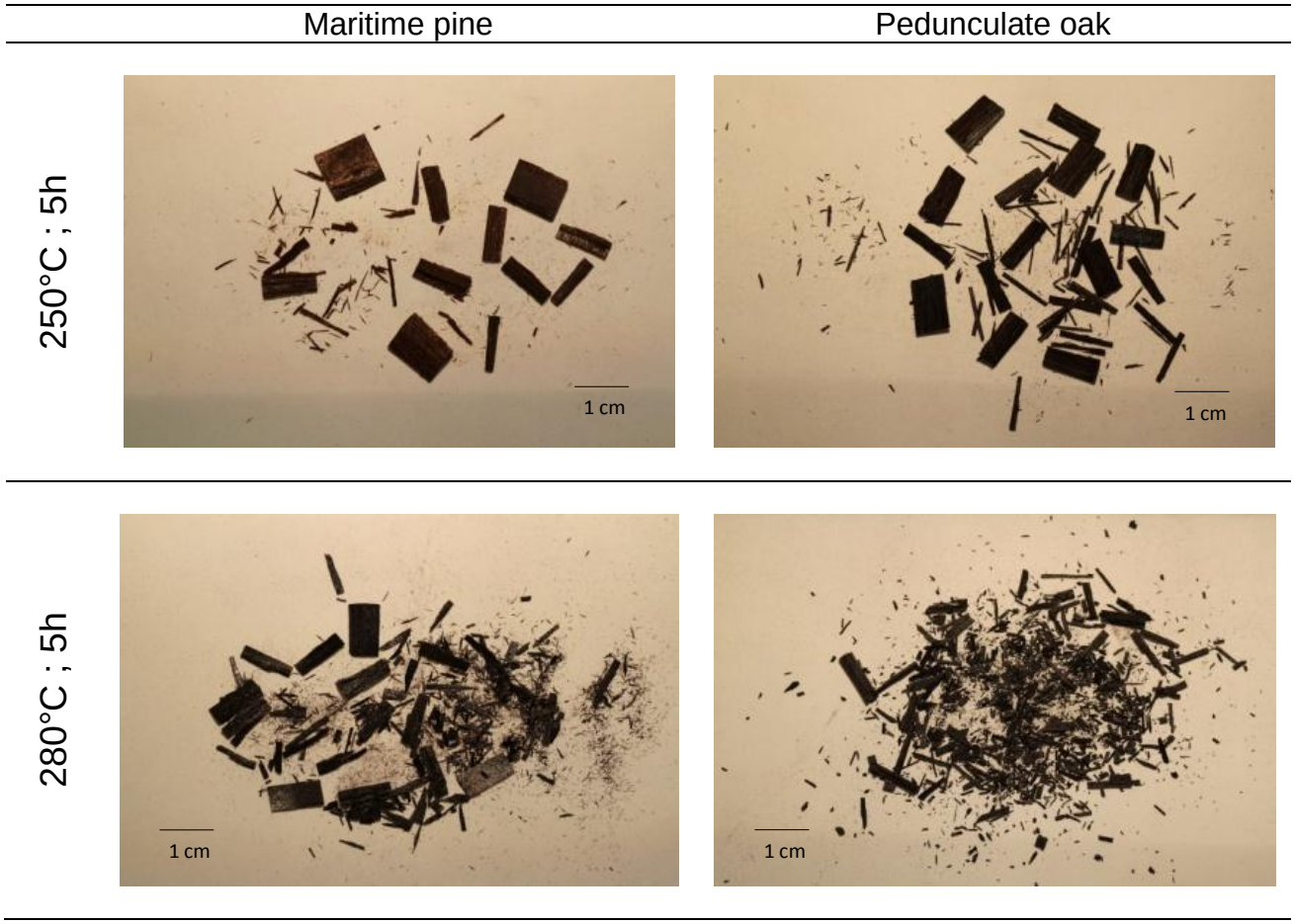


Figure IV-6. *Heat treated wood particles after impact (tangential direction).*

Figure IV-7 depicts the fracture facies of particles collected after the impact. Two thresholds can be distinguished in the grinding behavior of heat treated biomass. For native samples and low heat treatment, the product keeps a resilient behavior, able to keep the sample integrity in the present study and producing curved rupture facies in particles obtained by grinding (Almeida et al. 2009). After this threshold, the product behavior turns towards an elastic-fragile behavior, with clean rupture facies such as those that can be observed at 250°C/5 h. In this domain, the particles keep an elongated shape, as the energy required to split the fibrous structure remains smaller than the energy required to break the fibers. When the treatment severity continues to increase, a second threshold may be reached, where the fibrous behavior of the lignocellulosic material vanishes. This stage is attained when the brittleness is such that the breaking energy approaches the splitting energy. The most obvious effect of this regime is the production of particles with a small elongation ratio. This domain is clearly obtained for oak at 280°C/5 h, which produces very short particles in the longitudinal direction (figure IV-7). This regime is looked for to supply a gasifier because spherical particles ease the powder. Obviously, in order to optimize the raw material, it is best if this regime is obtained with the minimum mass and/or energy loss.

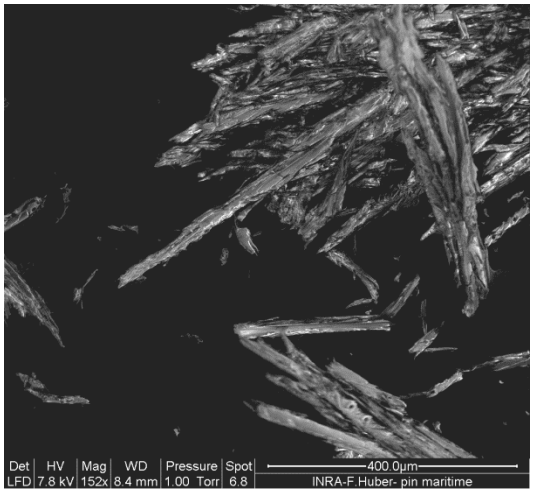
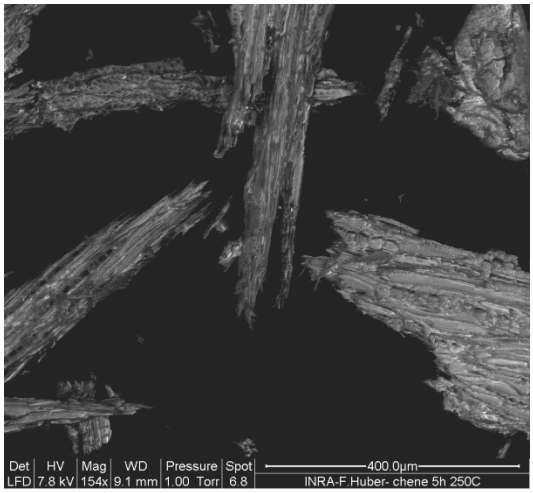
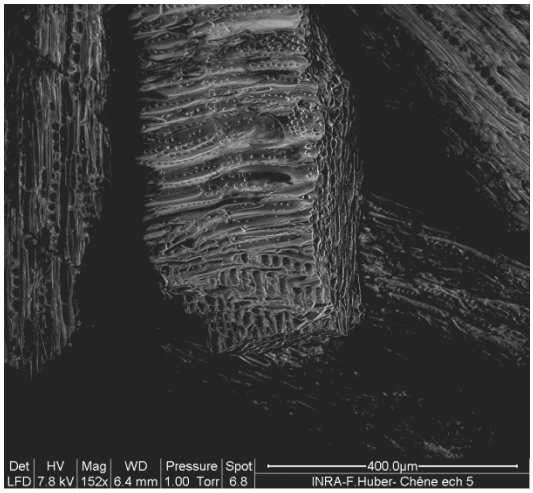
	Maritime pine	Pedunculate oak
250°C ; 5h		
280°C ; 5h		

Figure IV-7. *Fracture faciès of heat-treated wood submitted to impact device.*

Figure IV-8 presents a set of raw stress/strain curves obtained for maritime pine. This figure confirms that the untreated pine sample exhibits a resilient behavior under dynamic radial compression whereas heat treated pine samples exhibit a brittle behavior. Notice that, due to the principle of our device, the maximum deformation energy is determined by the initial kinetic energy stored in the moving mass: therefore, the maximum deformation increases at decreasing stiffness. This explains why the maximal deformation increases from ca. 30% to 80% with the treatment severity. For the same range of heat treatments, the stiffness, determined by the first linear part of the stress/strain curve decreases from 675 to 57 MPa. The behavior in tangential direction follows the same trends, even though the tangential checks along the earlywood layers hide some evolutions.

The stress level of the compression plateau also decreases at increasing treatment intensity (table IV-2). The compression plateau corresponds to an inelastic domain which results from

collapse and gross deformation of the cell (Easterling et al. 1982). The chemical degradation of wood components induces general degradation of cell walls easing the breakability of cells. This is especially marked for the more severe treatment, where the compression plateau exhibits a dramatic reduction. The compression plateau contains several peaks which is an indication of the brittleness. At first glance, figure IV-8 already exhibits a clear influence of the treatment extent. It can be noticed that few peaks of large amplitude are present for the untreated sample (below 20% of deformation) whereas treated samples depicts a large amount of peaks with low amplitude, over a wide range of deformation, especially from 20%.

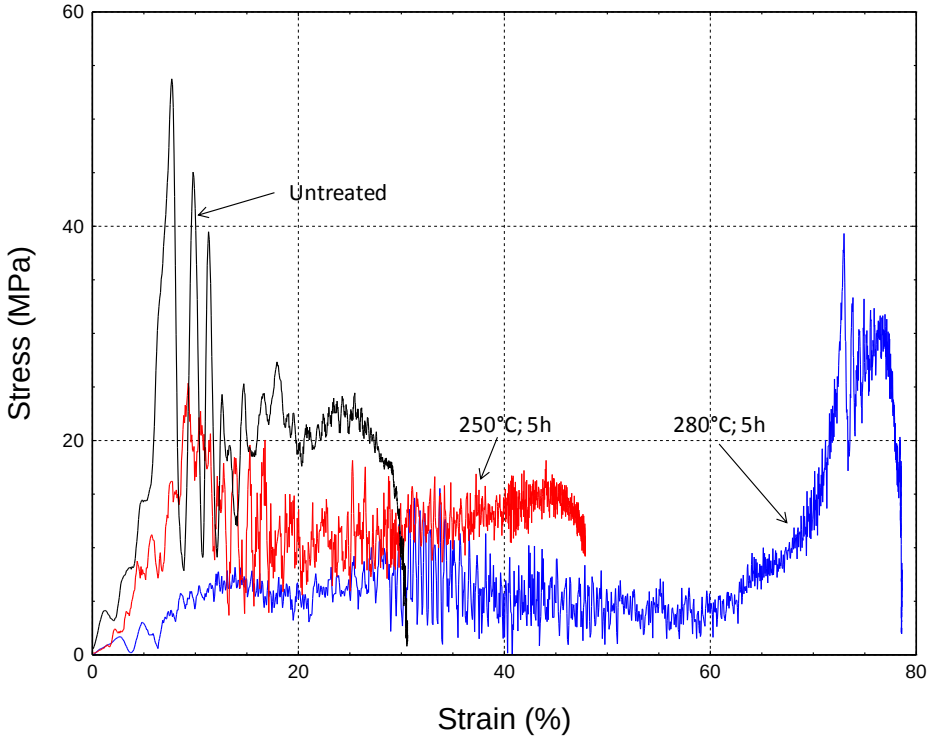


Figure IV-8. *Deformation of heat treated maritime pine during dynamic compression along radial direction.*

In order to go further in the interpretation of curves obtained by the impact tests, the peak analysis is very informative (figure IV-9 and figure IV-10). In these figure, the peak profile is indeed the average of three repetitions, for each treatment extend. An amplitude range from 1.2 to 82 MPa and a logarithmic scale ($0.18 < \ln(A_P) < 4.41$) was selected, which allows:

- the largest peak amplitudes observed on our results to be included,
- the small peaks, observed on blank tests, hence related to the intrinsic noise of the apparatus, to be removed,
- the large peaks to be merged together thanks to the logarithmic scale.

However, it is still very difficult to distinguish the very few peaks of large amplitude, compared to the large number of small peaks. The discussion will therefore be more focused on the peak intensity profile in the range 1.2 to 22.4 MPa ($0.18 < \ln(A_P) < 3.11$).

At first glance, no monotonic trend can be observed from native wood to sample with a severe heat treatment, as the 280°C/5h peak profile seems to come back close the profile obtained for the native sample. A consistent change of the behavior can nevertheless be clearly stated.

Native wood has a huge resilience : the kinetic energy stored in the moving mass can therefore barely compress the sample. The resilience allows a large deformation energy to be stored within the sample and to be suddenly released a few times, producing some peaks (1 to 3) with large amplitudes. These releases are certainly initiated by the formation of radial checks, in the earlywood/latewood transition zone in the case of pine and in the large rays in the case of oak. No peaks of intermediate intensity are observed and a certain number of peaks with low amplitude, occurring at the end of the test, raise the peak profile on the left side. The presence of small peaks at the end of the test is certainly a cumulative effects of small releases in the sample (occurring at the level of cell layers) and of device vibrations at the end of the test.

At increasing treatment intensity, the sample become more brittle and the amount of energy stored between two successive releases decreases. As the kinetic energy is the same for all tests, the number of peaks necessarily increases. This explains why the intensity profiles present a maximum, whose value increases and whose position shifts towards lower amplitude values as the treatment intensity increases. For the most severe treatment (280°C/5 h), this maximum finally disappears as it merges with the left rise always present, but with a larger probability at increasing treatment extents. Note that this general trend is most obvious for tests in radial direction, where weak and strong layers act in series, which promotes local failure. Indeed, even brittle samples depict a global failure for tangential test (weak layers along the test direction), which is not suitable for a good discrimination of the brittelness (figure IV-3 and figure IV-5).

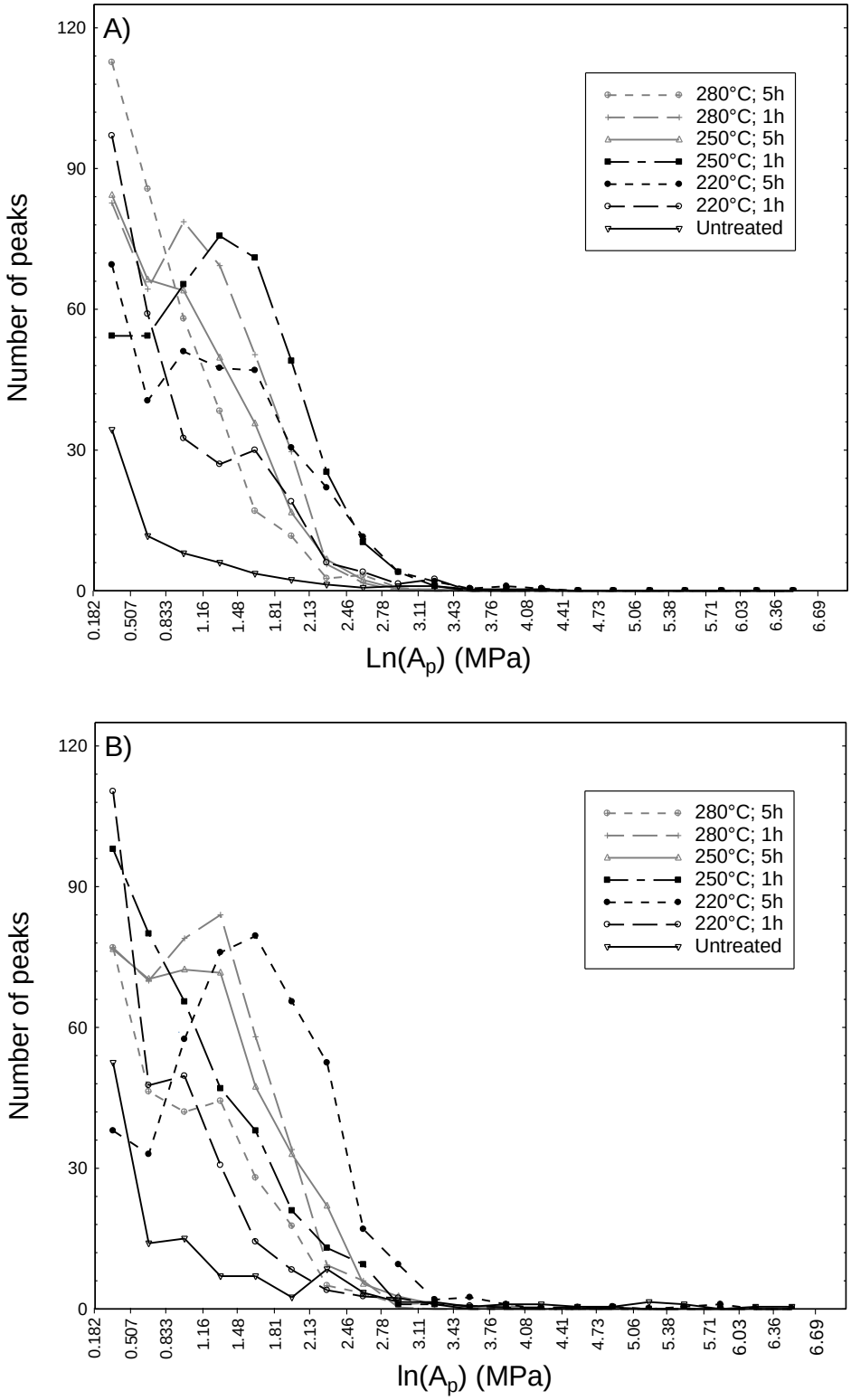


Figure IV-9. *Grindability of heat treated maritime pine A) Radial compression; B) Tangential compression.*

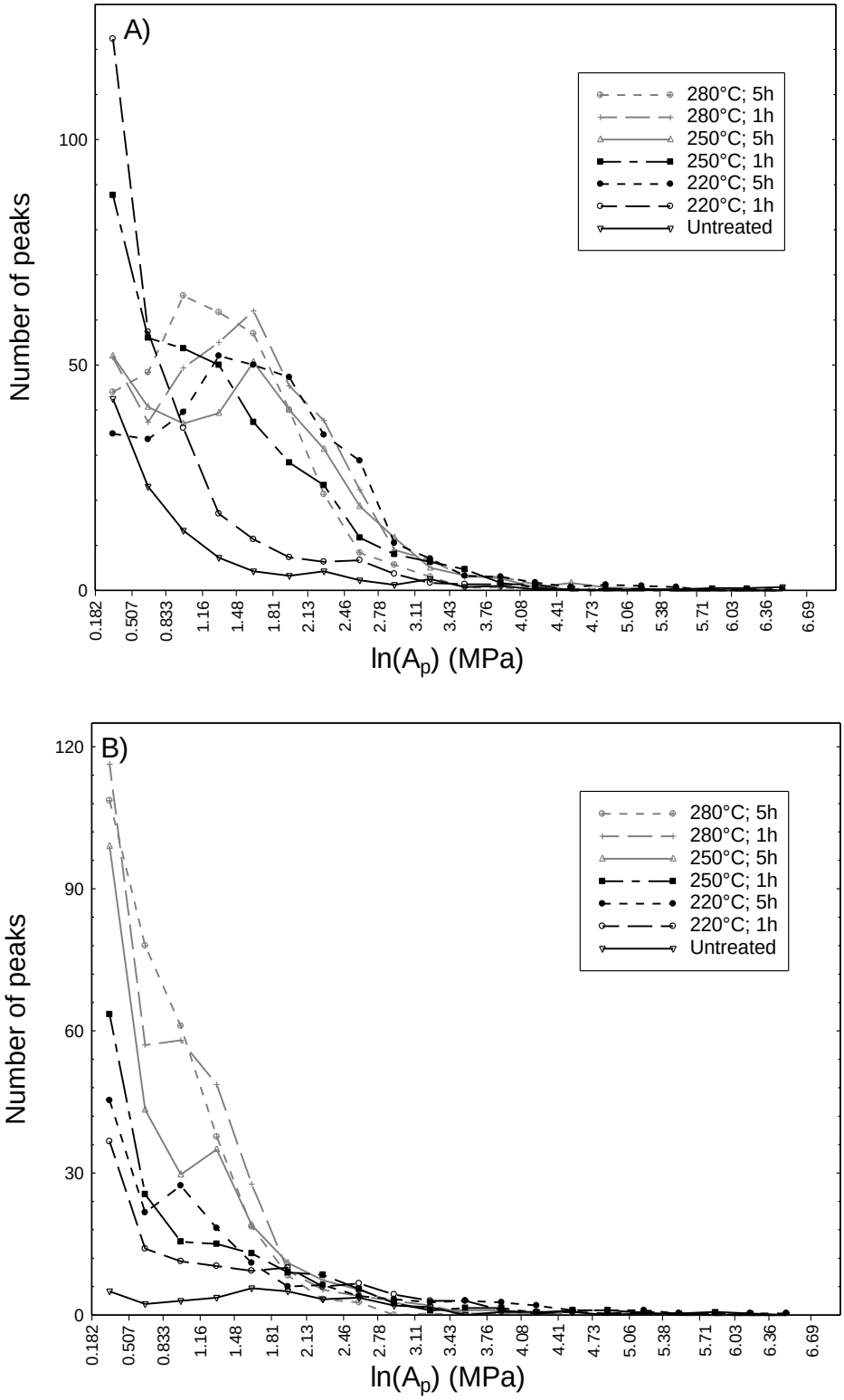


Figure IV-10. *Grindability of heat treated pedunculate oak A) Radial compression; B) Tangential compression.*

Figure IV-11 and figure IV-12 show the absorbed energy (E), either stored or lost, as a function of deformation. A general stratification appears, with curves with a lower average slope at increasing treatment extend. Because almost the same impact velocity was used for all tests, it is consistent to notice that the final absorbed energy is very similar (about 6

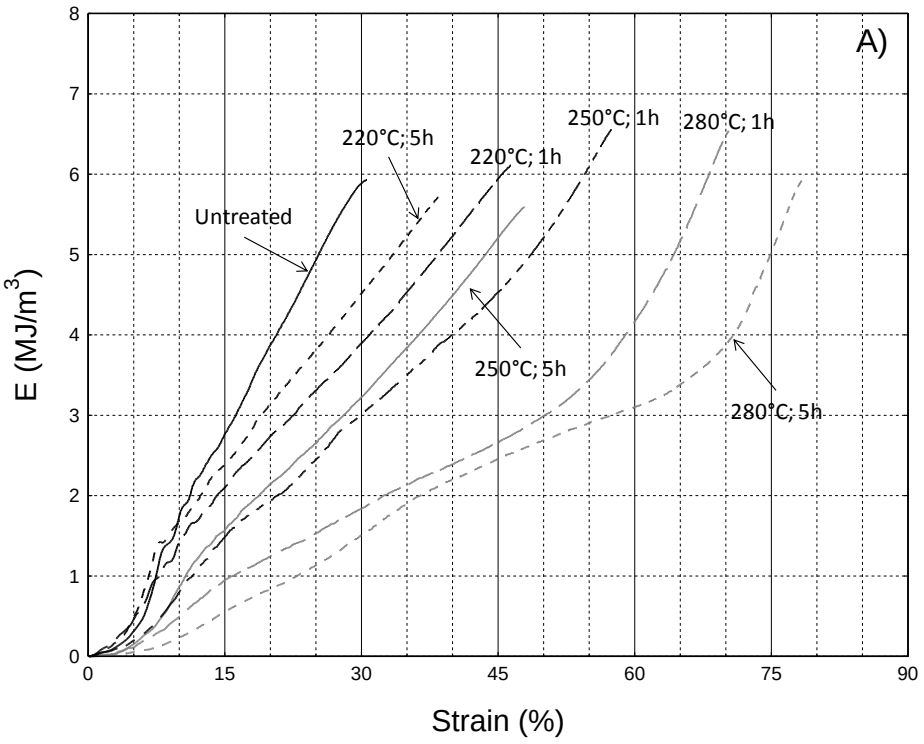
MJ/m^3). A direct relationship exists between the brittleness and the maximum deformation at the end of the test.

All curves depict the same global shape. At low deformation values, the curves present a parabolic shape, consistent with an elastic behavior, where the stress increases linearly with the strain level. This initial shape almost disappears for the samples treated at 280°C.

Whatever the extent of treatment, the absorbed energy at 5% of deformation ($W_{5\%}$) decreased at increasing treatment extent whatever the species and the direction (table IV-2). In the case of pedunculate oak, the large rays contribute to the wood stiffness in radial direction and then to the energy absorption during the elastic domain. Until the highest extent of treatment, the absorption of energy is higher for pedunculate oak than for maritime pine in radial direction. In tangential direction, the rays have no influence on the energy absorption. Thus no clear difference is depicted between maritime pine and pedunculate oak in this direction.

Then elastic zone is followed by the compression plateau where the increase of energy is roughly linear. For samples treated at the lowest extent of treatment, this absorption is due to fracture dissipation and to collapse deformation of cells whereas it is more due to fracture deformation and to a spatial rearrangement of particles formed for samples treated at the highest extents.

Finally, its is important to notice that the samples treated at 220°C and 250°C absorb more energy for a 5-hour treatment than for a 1-hour treatment. This surprising behavior could be explained by a reorganization of macromolecules after a certain time, namely lignin condensation, which increases why the apparent stiffness increases with the treatment duration after the initial decreases (Assor et al. 2009, Rousset at al. 2009). Note that this additional absorbed energy will eventually turns into a larger production of fine particles, which could justify a long treatment.



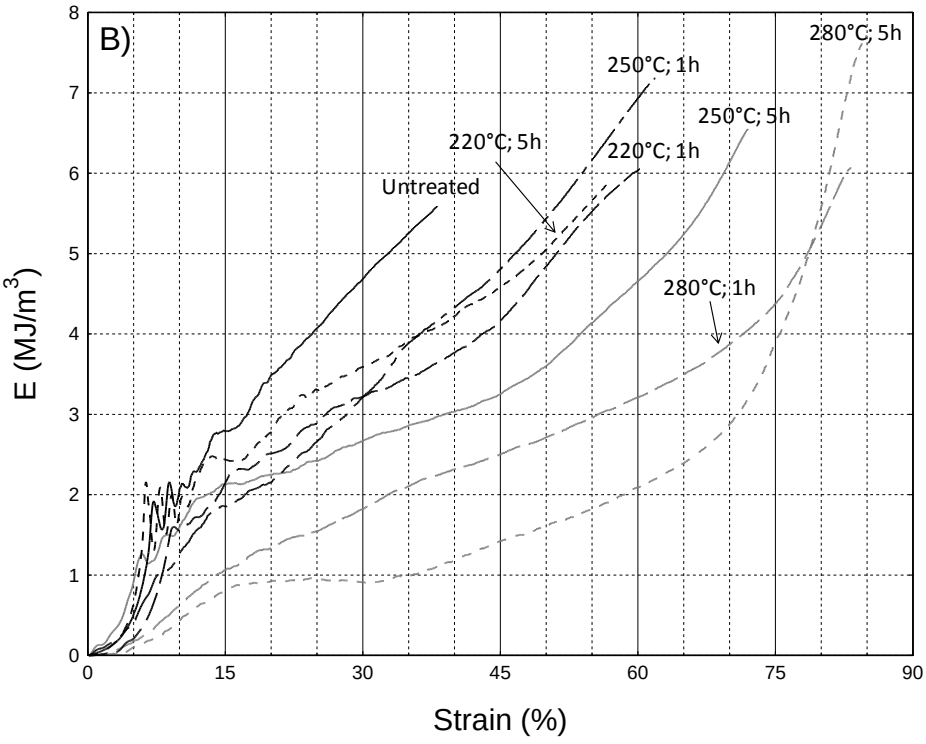


Figure IV-11. *Absorbed energy versus deformation for maritime pine (A: radial compression; B: tangential compression).*

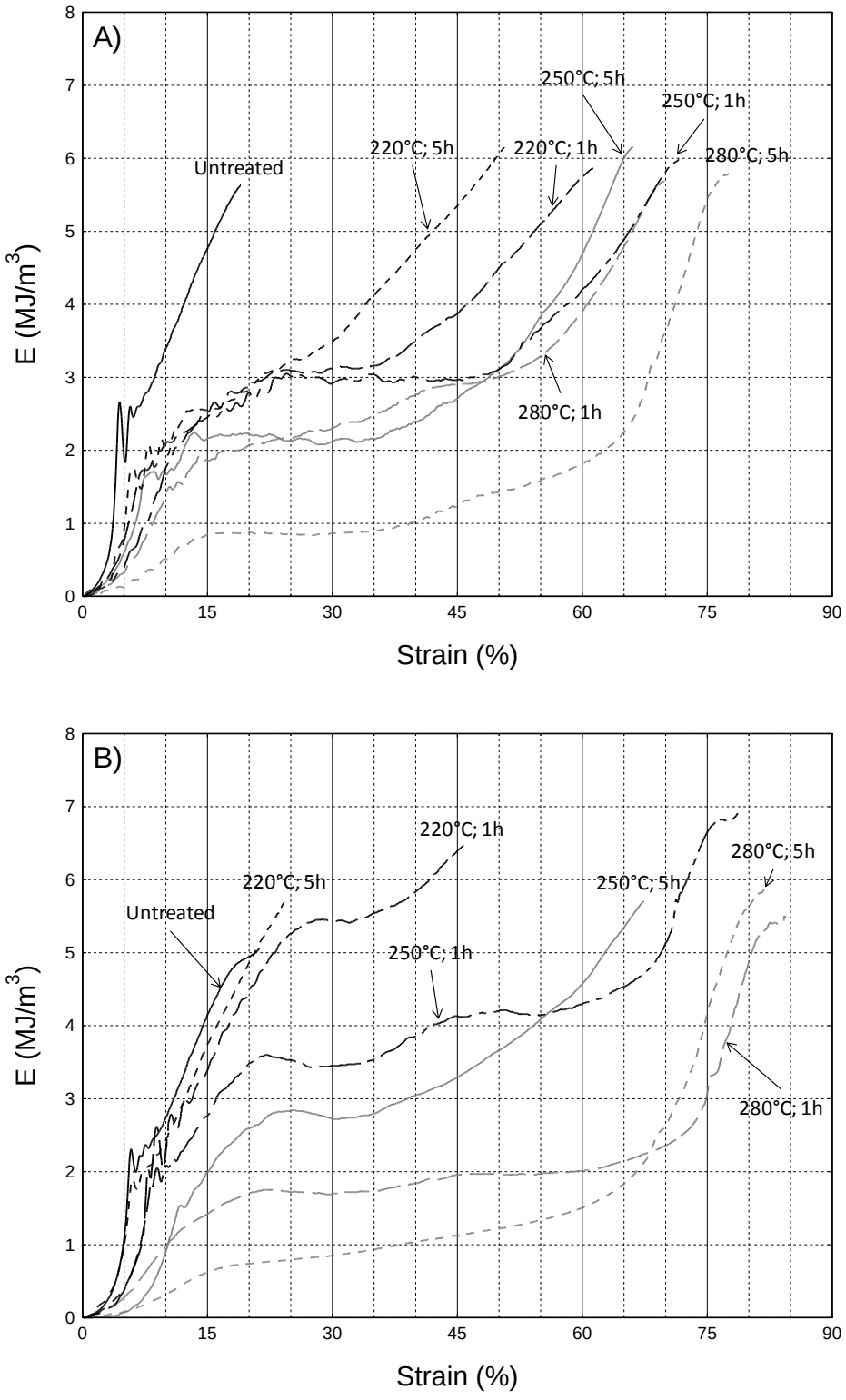


Figure IV-12. *Absorbed energy versus deformation for pedunculate oak (A: radial compression; B: tangential compression).*

***Table IV-2**. Some mechanical properties of heat treated maritime pine and pedunculate oak tested along radial and tangential direction.*

			Radial compression			***Tangential compression***		
	Temperature (°C)	Time (h)	$E_{5\%}$ (MJ/m^3)	$E_{25\%}$ (MJ/m^3)	σ_{pl} (MPa)	$E_{5\%}$ (MJ/m^3)	$E_{25\%}$ (MJ/m^3)	σ_{pl} (MPa)
Maritime pine	Untreated		0.3 (0.1)	4.5 (0.6)	20.3 (0.3)	0.5 (0.1)	4.1 (0.0)	15.1 (4.4)
	220	1	0.3 (0.2)	3.2 (0.2)	11.7 (0.1)	0.5 (0.4)	2.7 (0.3)	5.6 (1.3)
	220	5	0.4 (0.1)	3.8 (0.1)	13.6 (0.3)	0.6 (0.0)	3.0 (0.5)	7.5 (0.9)
	250	1	0.2 (0.1)	2.4 (0.2)	10.1 (1.0)	0.5 (0.1)	2.7 (0.1)	7.9 (3.9)
	250	5	0.2 (0.0)	2.8 (0.3)	12.2 (1.3)	0.5 (0.4)	2.3 (0.6)	3.5 (1.9)
	280	1	0.1 (0.0)	1.6 (0.0)	5.8 (0.2)	0.2 (0.0)	1.5 (0.1)	4.9 (0.9)
	280	5	0.1 (0.0)	1.2 (0.1)	6.3 (0.8)	0.1 (0.0)	0.8 (0.1)	0.6 (0.6)
Pedunculate oak	Untreated		2.1 (0.4)	-	-	0.8 (0.3)	-	-
	220	1	0.7 (0.1)	3.2 (0.7)	4.3 (1.7)	0.5 (0.1)	4.3 (0.9)	5.3 (4.7)
	220	5	1.5 (0.4)	3.8 (0.9)	6.1 (3.5)	1.1 (0.4)	-	-
	250	1	0.4 (0.1)	2.8 (0.7)	4.0 (4.6)	0.4 (0.0)	3.8 (0.4)	5.1 (7.6)
	250	5	0.5 (0.2)	2.5 (0.6)	4.3 (6.9)	0.3 (0.2)	3.0 (0.3)	3.0 (2.4)
	280	1	0.2 (0.1)	2.0 (0.3)	1.1 (1.5)	0.3 (0.1)	1.6 (0.2)	-0.5 (0.5)
	280	5	0.1 (0.5)	0.8 (0.1)	0.3 (0.4)	0.1 (0.0)	0.7 (0.1)	0.6 (0.5)

Values in brackets represent the standard deviation based on duplicated tests.

2.5. CONCLUSION

The grindability of heat treated maritime pine and pedunculate oak has been assessed with the aid of an original impact device conceived and developed in our lab. Our results showed that the grindability increases at increasing extent of treatment for both species. Global observations of the behavior of heat treated sample during an impact test were confirmed by mechanical analyses.

The treatment extend always increase the brittleness of wood. Starting from the native, air-dried state, the heat treatment induces a stepwise change of the mechanical behavior: the sample losses its resilience, then its fibrous behavior. The second step is required when the goal of heat treatment is to increase the grindability of wood and to obtain rather particle with a small elongation ratio.

Contrary to many other properties, whose alterations by heat treatment is nicely predicted by the global mass loss, the results presented in this work seems to prove that two

parameters (temperature level and treatment duration) should be distinguished to control the change of mechanical behavior.

2.6. ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by the ANR project TORBIGAP. The authors are grateful to the personnel of the LERFoB 3B team.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans un contexte global de réchauffement climatique et de fin programmée des carburants d'origine fossile, ce travail de thèse a pour ambition de contribuer au développement des biocarburants de seconde génération. Envisagés en remplacement des carburants d'origine fossile, ils représentent une alternative valable à ceux de la première génération particulièrement décriés depuis quelques années. Ce travail s'intègre au projet ANR TORBIGAP (TORréfaction et conditionnement de la Biomasse en vue de l'Injection dans un réacteur de GAzéification sous Pression) dont l'objectif est d'évaluer la pertinence de la torréfaction comme système de préconditionement de la biomasse avant sa transformation en biocarburant. Parallèlement aux tâches réalisées par les autres partenaires du projet, il s'est agi de caractériser le bois traité thermiquement à des températures supérieures à 200°C.

Dans un premier temps, il a été question d'évaluer les propriétés chimiques et énergétiques du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du chêne pédonculé (*Quercus robur*) traités thermiquement dans un nouveau dispositif. Ces analyses réalisées au sein du laboratoire LQCE de l'ESALQ (Université de Sao Paulo) ont clairement montré que le traitement thermique dégrade chimiquement le bois. La perte de masse qui en découle s'avère être un excellent indicateur de l'intensité de traitement (effet combiné de la durée et de la température de traitement) et l'ensemble des propriétés mesurées ont été évaluées en fonction de cette dernière.

Les résultats ont montré que la dégradation chimique du bois est d'autant plus importante que l'intensité de traitement est élevée. Cette altération est essentiellement due à la dégradation des composés solubles dans l'acide, le taux de composés insolubles dans l'acide augmentant lui relativement en raison de la dégradation des carbohydrates. D'un point de vue énergétique le traitement thermique augmente le pouvoir calorifique et le taux de carbone fixe alors qu'il diminue le taux de matières volatiles. C'est ce qui est particulièrement recherché lorsque la biomasse est utilisée à des fins énergétiques. A cause de la hausse du pouvoir calorifique, la diminution du rendement énergétique est toujours inférieure à la diminution de la perte de masse. L'augmentation de la différence entre ces deux paramètres avec l'intensité de traitement montre clairement l'intérêt de la torréfaction quant à la concentration énergétique dans le matériau.

D'excellentes relations ont également été établies entre certaines propriétés évaluées et la perte de masse (tableau V-1). Cela a permis d'établir des relations de prédiction de l'évolution de ces propriétés dans la gamme d'intensités de traitement étudiée. Ces relations peuvent être utilisées dans l'optimisation des processus de transformation énergétique du bois, depuis sa récolte jusqu'à son utilisation finale.

Tableau V-1. *Régression linéaire de quelques propriétés du pin maritime et du chêne pédonculé en fonction de la perte de masse (PM).*

Propriétés	Régressions linéaires	
Composés insolubles dans l'acide (CIA)	Pin maritime → CIA = 27,99 × (1 + 0,038 PM)	R^2 = 0,97
	Chêne pédonculé → CIA = 13,66 × (1 + 0,092 PM)	R^2 = 0,94
	Les deux espèces → CIA = 22,18 × (1 + 0,040 PM)	R^2 = 0,84
Carbone fixe (CF)	Pin maritime → FC = 17,17 × (1 + 0,026 PM)	R^2 = 0,85
	Chêne pédonculé → FC = 16,16 × (1 + 0,039 PM)	R^2 = 0,94
	Les deux espèces → FC = 16,17 × (1 + 0,036 PM)	R^2 = 0,90
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	Pin maritime → PCS = 19,71 × (1 + 0,005.PM)	R^2 = 0,94
	Chêne pédonculé → PCS = 19,14 × (1 + 0,004 PM)	R^2 = 0,97
	Les deux espèces → PCS = 19,58 × (1+ 0,004 PM)	R^2 = 0,79
Rendement énergétique (η_E)	Pin maritime → η_E = 99,34 × (1 – 0,007 PM)	R^2 = 0,99
	Chêne pédonculé → η_E = 101,07 × (1− 0,008.PM)	R^2 = 1
	Les deux espèces → η_E = 100,59 × (1− 0,008 PM)	R^2 = 0,99

Une part importante du travail de thèse a consisté à développer un dispositif d'impact destiné à évaluer la broyabilité du bois traité thermiquement à l'échelle de l'échantillon. La double intégration des accélérations enregistrées lors de l'impact d'une masse mobile contre un échantillon permet d'obtenir les courbes contrainte/déformation et donc la caractérisation du comportement de l'échantillon soumis à de forts taux de déformation. L'originalité de ce dispositif réside notamment dans la possibilité de réaliser des essais dans une plage de vitesse étendue et d'obtenir des informations sur la surface des échantillons tout au long de l'impact grâce à une caméra rapide.

Afin de parachever le développement de ce dispositif, des échantillons d'épicéa (*Picea excelsa*) et de peuplier (*Populus euramericana* cv. I214) à trois taux d'humidité différents (sec à l'air, au point de saturation des fibres (PSF) et saturé) ont été testés en compression radiale. L'idée était ainsi d'établir l'influence de l'eau sur le comportement de l'échantillon soumis à différents taux de compression. Les résultats obtenus sont très prometteurs et confirment le potentiel du dispositif conçu. Le rôle plastifiant de l'eau liée, bien connu en compression quasi-statique, est confirmé en compression dynamique. L'influence de l'eau libre sur les caractéristiques mécaniques du matériau n'est en revanche significative que lorsque les taux de déformation sont importants. En effet, à de tels niveaux de déformation l'eau libre ne peut s'échapper facilement du lumen des cellules ce qui augmente la pression à l'intérieur de celles ci et donc la contrainte du plateau de compression. Les influences du taux de compression et d'humidité sur la fragilité du matériau, caractérisée grâce aux pics présents sur les plateaux de compression de chacune des courbes, ont également été

déterminées. Lorsque le taux de compression augmente, la fragilité du matériau augmente. C'est également le cas lorsque le taux d'humidité diminue.

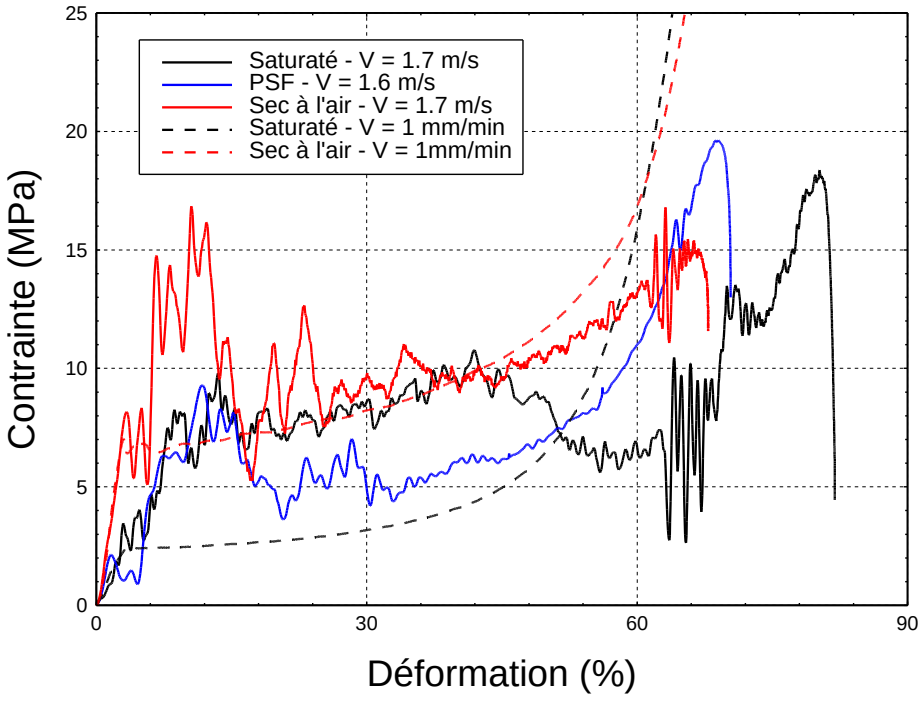


Figure V-1. *Comportement mécanique du peuplier à différents taux d'humidité en compression quasi-statique et dynamique.*

Grâce au dispositif précédemment décrit, la broyabilité du pin maritime (*Pinus pinaster*) et du chêne (*Quercus robur*) pédonculé traités à des températures allant de 220 à 280°C pendant 1 à 5 heures a été évaluée dans une troisième partie. Pour chacune des espèces les observations du comportement des échantillons pendant l'impact, confirmées ensuite par des analyses mécaniques, révèlent que la broyabilité de l'échantillon augmente avec l'intensité de traitement. Sa fragilité augmente : il perd dans un premier temps sa résilience avant de perdre sa structure fibreuse lors de traitements plus intenses. Cette seconde étape est particulièrement souhaitable lorsque l'objectif du traitement thermique est d'augmenter la broyabilité du bois et d'obtenir de fines particules, c'est le cas lors du développement des biocarburants de seconde génération.

La figure V-2 montre une étude qualitative de la broyabilité du pin maritime et du chêne pédonculé traités thermiquement. Sur la base de l'observation d'images prises pendant l'impact, le principe de cette étude a consisté à classer les échantillons en fonction de cinq indices de broyabilité :

- Pas de fissure (1),
- Quelques grosses fissures (2),
- Des grosses fissures et de grosses particules (3),
- Quelques fines particules (4),
- Nuage de fines particules (5).

L'observation des échantillons pendant l'impact montre une évolution linéaire de la broyabilité lorsque l'intensité de traitement augmente quelle que soit l'espèce ou la direction de compression. Pour le pin maritime comme pour le chêne pédonculé la perte du comportement fibreux, particulièrement souhaitable dans le contexte de cette étude, est obtenue pour des pertes de masse proches de 20% (traitement 250°C – 5h). Cependant, le pin maritime étant plus résistant au traitement thermique la perte du comportement fibreux est obtenue pour une perte de masse légèrement inférieure.

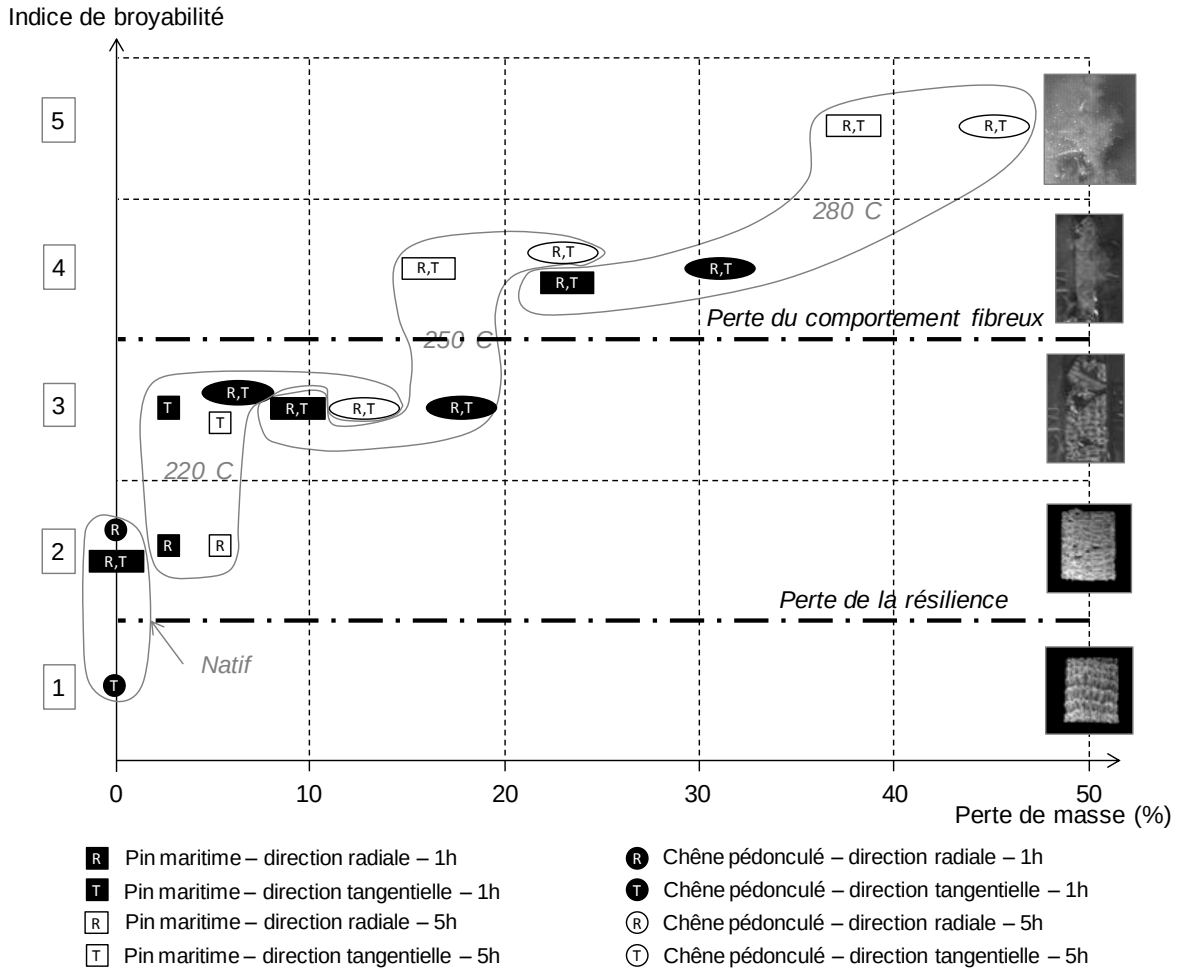


Figure V-2. *Analyse qualitative de la broyabilité du pin maritime et du chêne pédonculé traités thermiquement.*

Les conclusions de cette étude montrent donc que la torréfaction est un système de préconditionnement de la biomasse adéquat avant sa transformation en biocarburant. Elle

permet en effet de la densifier énergétiquement tout en facilitant son broyage favorisant ainsi la formation de fines particule (entre 100 et 200 µm) particulièrement adapté aux gazéifieurs. Un traitement à 250°C – 5h (perte de masse ≈ 20%) semble être une intensité de traitement optimale pour le chêne comme pour le pin. Elle permet en effet d'obtenir une densification énergétique et une broyabilité excellente tout en évitant une consommation énergétique superflue du four lors du traitement thermique. Cette observation devra être cependant confirmée par de nouvelles études qui pourraient notamment inclure une analyse de la consommation énergétique du four de traitement et même un bilan énergétique global de la filière, de l'approvisionnement en matière première jusqu'à sa conversion en biocarburants.

Afin de pouvoir conclure définitivement quant aux bénéfices de la torréfaction comme système de préconditionnement de la biomasse des analyses supplémentaires sont indispensables.

Le premier axe de travail consisterait à confronter le test de compression dynamique à la réalité des broyeurs industriels. Une analyse rigoureuse de l'évolution de l'énergie absorbée par l'échantillon ramenée à la surface de particules produite permettrait de progresser dans ce sens. En plus d'une analyse rigoureuse de la consommation énergétique du four de traitement précédemment cité, il serait également intéressant d'étudier les bénéfices de la torréfaction sur d'autres types de biomasse. De futurs travaux pourraient ainsi être réalisés sur de la paille de blé ou de sorgho par exemple. Concernant le bois, il serait intéressant d'étudier le comportement d'essences issues de taillis à courte rotation (TCR) ou issues de taillis à très courte rotation (TTCR) comme le peuplier ou le saule.

De nouvelles intensités de traitement devraient également être étudiées. Au cours de ce travail, sept intensités de traitement ont été utilisées, depuis l'échantillon natif jusqu'à des traitements intenses donnant des échantillons proches du charbon. L'idée était surtout d'analyser une plage de traitement la plus large possible tout en limitant au maximum le nombre d'essais, gourmands en temps et en matière. Lors de futurs travaux il serait par exemple intéressant d'étudier plus particulièrement des intensités de traitement similaires à celles appliquées en industrie, notamment des durées de traitement plus courtes. Cela fournirait des résultats directement exploitables par les industriels et permettrait une optimisation de la chaine de production de biocarburants.

Le dispositif d'impact, bien que tout à fait opérationnel dans sa forme actuelle, peut également être modifié afin de diversifier les essais. Il est par exemple envisagé de mettre en mouvement les deux masses qui viendraient alors se heurter l'une contre l'autre. Avec un débit d'air identique, cela permettrait de multiplier par deux le taux de déformation et d'atteindre des taux de déformation maximaux bien supérieurs à ceux atteints dans la configuration actuelle. Des essais à différentes vitesses sont également envisageables afin de dégager au mieux son influence sur le comportement mécanique du bois.

Afin de reproduire de manière exhaustive l'ensemble des déformations subies par un échantillon dans un broyeur industriel, il est essentiel de réaliser de nouveaux types d'essais mécaniques, complémentaires de ceux déjà réalisés. Des essais en compression longitudinales, ayant l'avantage d'être réalisables avec le dispositif tel que décrit dans ce manuscrit, pourraient ainsi être envisagés. La forme des masses pourrait aussi être modifiée afin de réaliser des essais de cisaillement dynamiques.

Finalement, à partir de l'ensemble de ces données et paramètres expérimentaux il pourrait être intéressant d'établir un modèle pertinent permettant la prédiction du comportement du bois à l'impact. En complément des relations de prédiction de l'évolution de certaines propriétés chimiques et énergétiques, il permettrait de prédire au mieux l'évolution du matériau dans la gamme d'intensités de traitement étudiée.

ANNEXES

1. Les softwares

1.1. TRAITEMENT DU SIGNAL PERMETTANT D'OBTENIR LES COURBES CONTRAINTE/DEFORMATION

1.1.1. Interface du programme

Cette partie présente le programme Visual Basic qui a été développé afin d'obtenir directement les courbes contrainte/déformation à partir des accélérations.

La figure A-1 représente l'interface du programme. Elle est divisée en 4 parties.

La partie « Run » constitue le cœur du programme. Trois boutons de commande y sont présents. Le bouton « CHARGEMENT DONNEES BRUTES » permet de charger les données d'accélération de tension et de temps préalablement enregistrées dans un fichier texte. Le bouton « Command 2 » permet d'obtenir les courbes brutes d'accélération et tension aux bornes du capteur de position en fonction du temps. Cela permet d'obtenir les données nécessaires à l'obtention finale des courbes contrainte/déformation. Le bouton « TRACE Cont=f(Def) » permet justement d'obtenir ces courbes. Il est important de rappeler qu'il est auparavant nécessaire de rentrer les dimensions de l'échantillon ainsi que les valeurs de t_1, t_2 et t_{impact}. La partie 2.b. détaille le code nécessaire au fonctionnement des boutons de commande. Dans la partie « Essai » les caractéristiques de l'essai sont indiquées. « prétrig (m/s^2) » correspond à l'offset de correction de l'accélération. « dt(s) » correspond à l'intervalle de temps entre deux acquisitions d'accélération. « t_{impact} donne le temps à l'impact. Cette donnée est entrée manuellement dans le programme après lecture des courbes données par le bouton « Command 2 ». La partie « Trigger » permet d'obtenir la vitesse de la masse mobile au moment de son passage devant le capteur. Cette dernière est indispensable à la détermination de la vitesse d'impact et finalement des courbes contrainte/déformation (cf. partie « TRACE Cont=f(Def) »). Les temps t_1 et t_2 sont entrés manuellement après lecture des courbes données par le bouton « Command 2 ». La durée de passage de la masse mobile devant le capteur et la vitesse de cette dernière sont alors directement déterminées. Dans la partie « Dimensions de l'échantillon (mm) » les dimensions R,T et L de l'échantillon sont entrées.

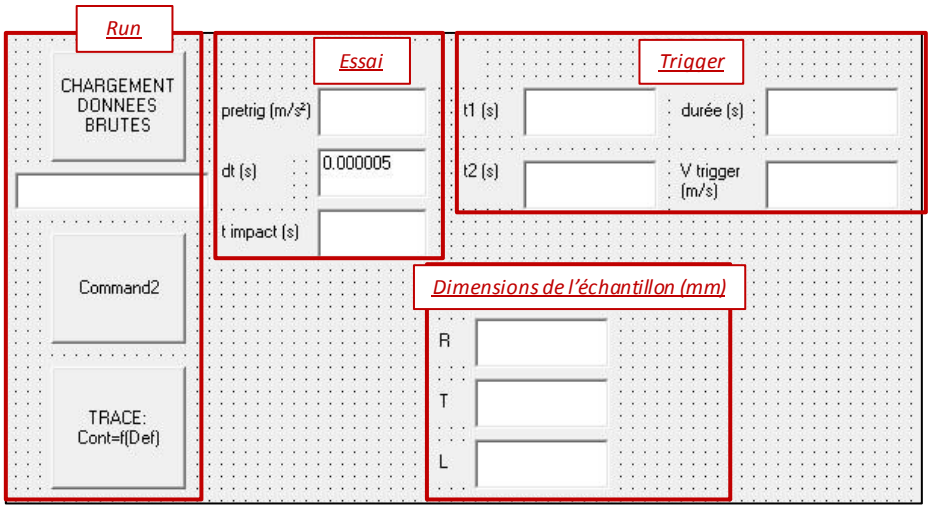


Figure A-1. *Interface du programme de traitement du signal.*

1.1.2. Details du code

- **Bouton de commande "CHARGEMENT DONNEES BRUTES"**

```
Private Sub Command3_Click()

pr = false

Open "c:\pja2.txt" For Input As #10
Open "c:\pja_c1.txt" For Output As #1
Open "c:\pja_c2.txt" For Output As #2
Open "c:\pja_c3.txt" For Output As #3
Open "c:\pja_c4.txt" For Output As #4
Open "c:\pja_c5.txt" For Output As #5

tt = Now
Input #10, temp
For i = 1 To 200000
   Input #10, temp1
      If pr Then List1(0).AddItem temp1
      Print #1, temp1
   Input #10, temp2
      If pr Then List1(1).AddItem temp2
      Print #2, temp2
   Input #10, temp3
      If pr Then List1(2).AddItem temp3
      Print #3, temp3
   Input #10, temp4
```

```
      If pr Then List1(3).AddItem temp4
      Print #4, temp4
   Input #10, temp5
      If pr Then List3.AddItem temp5
      Print #5, temp5
Next i

Text1.Text = "Chargement OK"

Close #1
Close #2
Close #3
Close #4
Close #10

End Sub
```

- **Bouton de commande “Command 2”:**

```
Private Sub Command2_Click()
Dim z, aa, Y, A1, A2, A3, A4, A5 As String
Dim B As String * 8
Dim VoieX As Integer
Dim C As Integer
Dim D, E, X, n, w, W1, W2, W3, W4, M As Double
Dim ExitUntil As Boolean
Dim ExitWhile As Boolean
Dim i, rien, rien1, Istr, temp

D = 0
Open "c:\pja_c2.txt" For Input As #20

   While Not EOF(20)
      ExitUntil = False
      Do Until ExitUntil Or EOF(20)
            D = D + 1
            Input #20, A2
         If D > 2 And D < 1002 Then
             w = w + Val(A2)
         End If
      Loop
   Wend
   Beep
```

```
M = w / 1000
Text7.Text = CStr(M)

Close #20

Open "c:\pja_c1.txt" For Input As #10
Open "c:\pja_c2.txt" For Input As #20
Open "c:\pja_c4.txt" For Input As #40

Open "c:\pja3.txt" For Output As #1
Open "c:\pja4.txt" For Output As #2

M1 = (Val(Text5.Text) + Val(Text4.Text)) / 2

 While Not EOF(20)
     ExitUntil = False
     Do Until ExitUntil Or EOF(20)
        Input #10, A1
        Input #20, A2
        Input #40, A4

    'on trace les accélérations corrigées par l'offset.
          If Val(A1) >= 0 And Val(A1) < 0.9 Then
          W2 = Val(A2) - Val(Text7.Text)
             W4 = Val(A1)
           End If
             Print #1, W4, W2

   'on trace les tensions
          If Val(A1) >= 0.4 Then
             W1 = Val(A1)
             W3 = Val(A4)
             Print #2, W1, W3
          End If
      Loop
    Wend

  Beep

Close #1
```

```
Close #2
Close #10
Close #20
Close #40

rien = Shell("C:\Documents and Settings\Floran\Bureau\Epw32.exe c:\pja3.txt", vbNormalFocus) 'nancy
rien1 = Shell("C:\Documents and Settings\Floran\Bureau\Epw32.exe c:\pja3.txt", vbNormalFocus) 'nancy

End Sub
```

- **Bouton de commande “TRACE Cont=f(Def)” :**

```
Private Sub Command1_Click()
Dim y, z, aa, A, Y, A1, A2, A3, A4, A5 As String
Dim B As String * 8
Dim VoieX As Integer
Dim C As Integer
Dim n, w, D, E, M, M1, V, V1, W1, W2, X, X1, Cont, As Double
Dim ExitUntil As Boolean
Dim ExitWhile As Boolean
Dim i, Istr, temp

Text2.Text = CStr(Val(Text5.Text) - Val(Text4.Text)) 'le temps de passage devant le trigger est déterminé
Text3.Text = CStr(0.01977 / Val(Text2.Text)) 'la vitesse de passage devant le trigger est déterminée
M1 = (Val(Text5.Text) + Val(Text4.Text)) / 2 'M1 est le temps où il est considéré que la masse passe devant le trigger
V = Val(Text3.Text)
V1 = Val(Text8.Text)

X = 0
X1 = 0

Open "c:\pja_c1.txt" For Input As #10
Open "c:\pja_c2.txt" For Input As #20
Open "c:\pja5.txt" For Output As #6

   While Not EOF(10)
      ExitUntil = False
```

```
    Do Until ExitUntil Or EOF(10)
      Input #10, A1
      Input #20, A2

      If Val(A1) >= M1 And Val(A1) <= V1 Then
          W2 = Val(A2) - Val(Text7.Text)
          V = -W2 * Val(Text6.Text) + V
      End If

      If Val(A1) >= V1 And V > 0 Then
          W2 = Val(A2) - Val(Text7.Text)
          V = -W2 * Val(Text6.Text) + V
          X = V * Val(Text6.Text) + X
          X1 = (X / Val(Text9.Text)) * 100
          Cont = ((4.716 * W2) / (Val(Text10.Text) * Val(Text11.Text))) / 10 ^ 6
          Print #6, X1, Cont
      End If
    Loop
  Wend
  Beep

Close #6
Close #10
Close #20

rien = Shell("C:\Documents and Settings\Floran\Bureau\Epw32.exe c:\pja5.txt", vbNormalFocus)


End Sub
```

1.2. ANALYSE DES PICS PERMETTANT D'EVALUER LA BROYABILITE :

Les détails du programme permettant l'analyse des pics sont décrits dans cette partie. Le code a été développé sous FORtran et une application a été créée avec Winteracter afin d'analyser les données.

1.2.1. Interface du programme

Le bouton « Open » permet de charger les données (déformation, contrainte, temps) préalablement enregistrées dans un fichier texte. Il est possible de charger jusqu'à 4 fichiers, au-delà ils s'écrasent successivement. Le bouton « Plot » permet de visualiser les histogrammes. En abscisse on retrouve l'amplitude de chacun des pics, éventuellement en échelle log (Log scale) et en ordonnée leur nombre. Le bouton « save » permet de sauvegarder les données. Deux types de fichier sont alors créés. Un fichier de sauvegarde par fichier chargé (extension .pic) qui comporte tous les pics présents. Ils ont 3 colonnes (numéro de pic, position du pic et valeur du pic). Un fichier dont le nom est demandé pour sauver les données de l'histogramme (données incomplètes selon les bornes choisies). L'énergie absorbée par l'échantillon pendant l'essai et la contrainte de plateau de compression (moyenne des contraintes entre 20 et 30% de déformation) y sont également enregistrées.

« Min » et « Max » donnent les amplitudes minimale et maximale des pics qui vont être pris en compte. Le programme comptera donc les pics dont l'amplitude est située entre ces deux valeurs. « Y scale » correspond simplement à l'échelle graphique des ordonnées. Enfin « Nbr » renseigne le nombre de colonnes voulues dans l'histogramme final. Le bouton « Print » n'est pour le moment pas opérationnel.

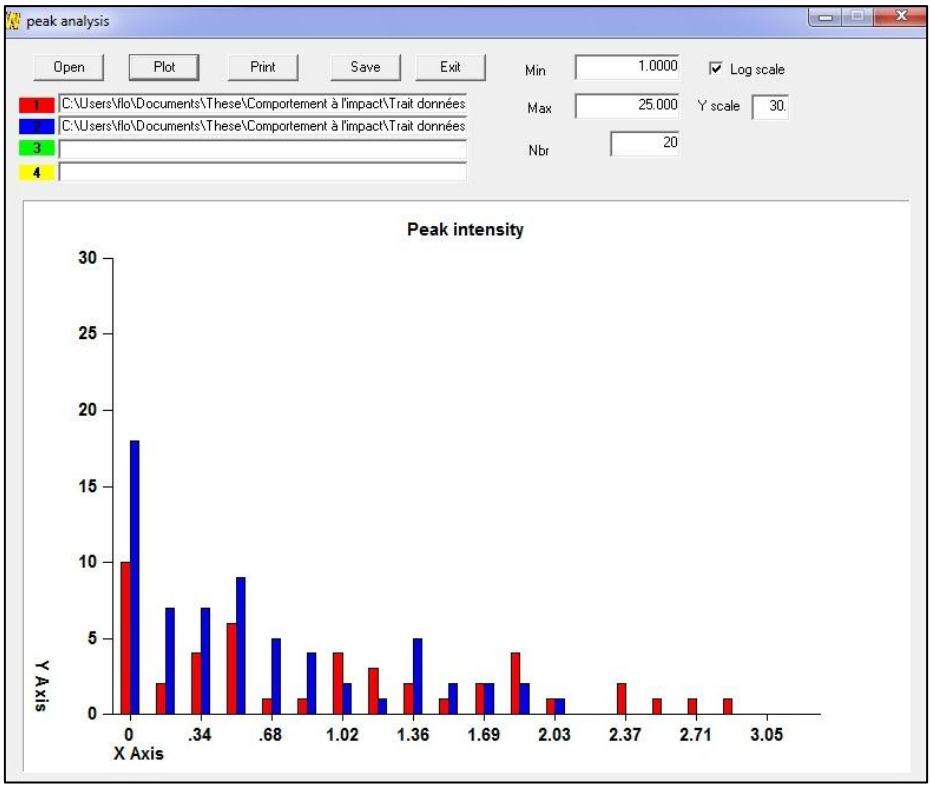


Figure A-2. *Interface du programme d'analyse des pics.*

1.2.2. Détails du code

Le code suivant est le cœur du programme, il permet de détecter les pics depuis les fichiers texte source.

```
SUBROUTINE Peak_Search()
!
!  This subroutine searchs all peaks of the data set contains in FNAME
!
    USE VARIABLES
!
    IMPLICIT NONE

  open(8, file = trim(FNAME))

  strain = 0d0
  stress = 0d0
  time = 0d0

  i = 1
  do while (.true.)
    read(8,*, end = 5) strain(i), stress(i), time(i)
    i = i+1
  enddo

5  continue

  n_tot = i-1
  close(unit=8)
  !print*, n_tot

  i_peak = 1
  peak_val(:,m_histo) = 0.0
  i = 1

  do while(.true.)
    val1 = stress(i)
    j = 0
    l_peak = .false.
    do while(stress(i+j+1) < stress(i+j))
      l_peak = .true.
      val2 = stress(i+j+1)
```

```
            j = j+1
            if(i+j > n_tot) exit
         enddo
         if(l_peak) then
            peak_val(i_peak, m_histo) = val1 - val2
            peak_i(i_peak, m_histo) = i
            i_peak = i_peak + 1
            i = i+j+1
         else
            i = i+1
         endif
         if(i>=n_tot) exit
      enddo

      n_peak(m_histo) = i_peak - 1
!     END SUBROUTINE Peak_Search
```

2. Informations complémentaires du chapitre 3

2.1. COMPARAISON DES VITESSES MESUREES GRACE AUX IMAGES ET CELLES CALCULEES :

La vitesse d'impact a été déterminée par analyses d'images afin d'évaluer l'exactitude des vitesses d'impact déterminées par intégration du signal d'accélération. Pour cela des images de la masse mobile ont été prises juste avant l'impact grâce à la camera rapide (*AOS X-PRI*) et ont ensuite été analysées grâce au logiciel *Image J*. La distance (en pixels) entre la masse mobile et l'échantillon a été mesurée sur chacune des images en cinq points différents et convertie en millimètre par règle de trois grâce aux dimensions de l'échantillon parfaitement connues. Puisque le temps entre chaque prise d'image est connu il est possible d'obtenir la vitesse au moment de l'impact.

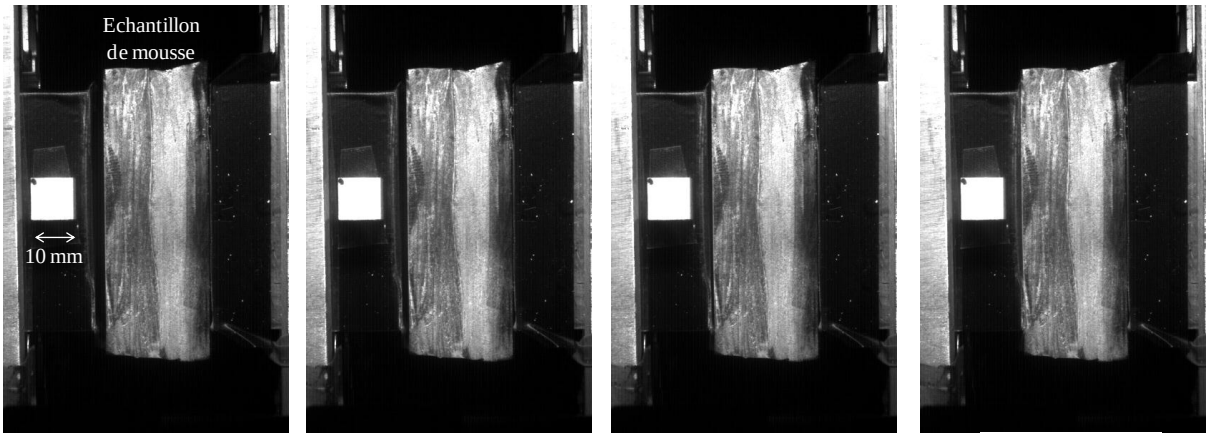


Figure A-3. *Série d'images prises avant l'impact permettant de déterminer la vitesse d'impact par analyse d'images.*

Cette expérience a été réalisée à quatre reprises et le tableau A-1 montre les résultats obtenus. Les faibles écarts calculés démontrent la pertinence de la détermination de la vitesse d'impact par intégration. Il est d'autre part important de noter que les écarts calculés peuvent être aussi bien dus à des imprécisions dans l'analyse des images que dans l'intégration de l'accélération.

Tableau A-1. *Comparaison de la vitesse d'impact mesurée par analyse d'image et déterminée par intégration de l'accélération.*

		T1	T2	T3	T4
V_{impact} par analyse d'images (m/s)	Moyenne	0.68	0.81	0.58	1.33
	Ecart type	0.07	0.09	0.08	0.05
V_{impact} par intégration de l'accélération (m/s)		0.72	0.83	0.60	1.37
Ecart (%)		**5.9**	**2.1**	**4.3**	**3.1**

2.2. DETERMINATION DE LA RESONANCE :

Les essais réalisés ont montré des variations importantes du signal pouvant être dues à des phénomènes de résonance dans le dispositif pendant l'impact. Des essais à blanc ont été réalisés afin de confirmer cette hypothèse.

Pour cela des essais à blanc ont été réalisés. La masse mobile a été projetée contre la masse fixe sans échantillons. La figure A-4 (A) représente le type de courbe obtenue.

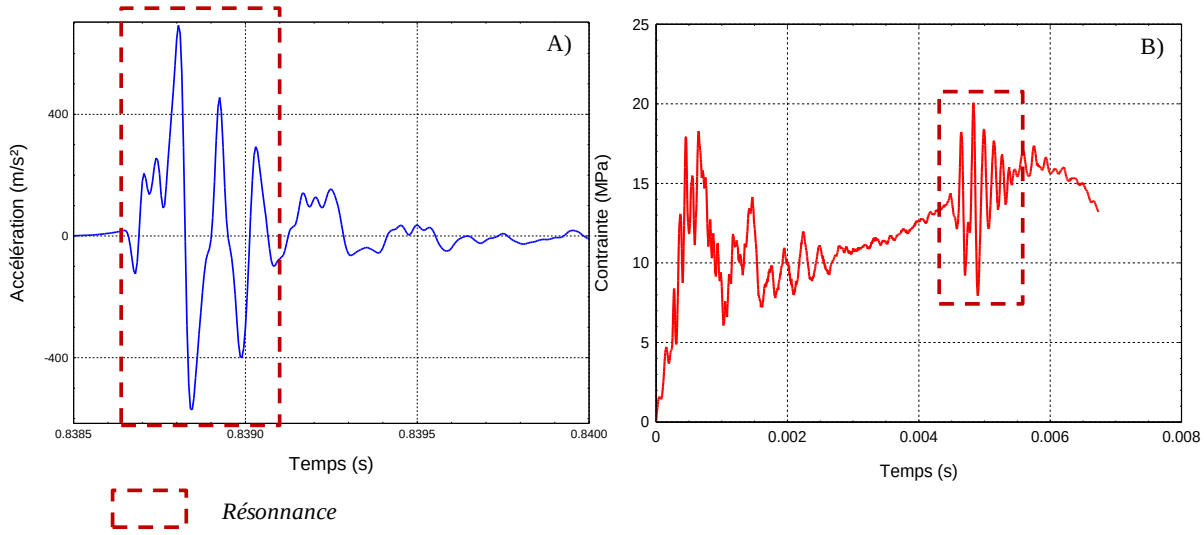


Figure A-4. *Résonance lors d'un essai à blanc (A) et lors de la compression de peuplier sec à l'air (B).*

La période de chacune des oscillations a été déterminée sur deux essais à blanc. Une moyenne de 1.11×10^{-4} s (C_v= 9.7) a été obtenue.

La détermination de la période a été également réalisée sur chacune des oscillations attribuées aux phénomènes de résonance des courbes contrainte déformation. La moyenne des périodes alors obtenue (1.54×10^{-4} s (C_v = 16.1)) a été comparée à celle obtenue lors des essais à blanc. Un écart de 23% a été calculé. Compte tenu de la précision de la chaine d'acquisition cet écart est relativement faible et confirme que les importantes variations du signal obtenues lors de la compression d'échantillons secs à l'air (partie 3) sont dues à la résonance du bâtit.

3. Informations complémentaire du chapitre 4 : essais en compression quasi-statique

Dans le cadre du projet TORBIGAP, des essais en compression quasi-statique ont également été réalisés sur du pin maritime et chêne pédonculé soumis à différentes intensités de traitement (ANR TORBIGAP, partie L1f et L1g).

3.1. LE TRAITEMENT THERMIQUE :

Le traitement thermique a été conduit de la même manière que les traitements précédemment décrit dans ce mémoire. Le tableau A-2 montre la perte de masse des échantillons de pin maritime pour les six traitements effectués. Les résultats montrent que la perte de masse est d'autant plus importante que les paramètres de traitement (durée et température) sont intenses, reflet d'une dégradation progressive des composés du bois (hemicellulose, cellulose, lignine…).

Tableau A-2. *Perte de masse du pin maritime traité thermiquement.*

Traitement		
Température (°C)	**Temps (heures)**	**Perte de masse (%)**
220	1	5,47
250	1	10,99
280	1	23,49
220	5	6,06
250	5	16,04
280	5	33,28

3.2. MATERIELS ET METHODES :

Le matériel utilisé ici est un dispositif « classique » d'essais mécaniques composé d'une machine universelle d'essai *Davenport Nene* associée à un ordinateur. Différentes vitesses de déplacement ont été choisies afin de mieux discriminer les modifications de comportement du bois en fonction du traitement thermique.

Les échantillons testés, dans le sens radial et longitudinal, sont des cubes de 10mm d'arête de pin maritime traités à différentes intensités.

3.3. OBSERVATIONS DES ECHANTILLONS

De manière générale, l'observation des échantillons montre que l'augmentation de l'un des paramètres du couple (temps/température) et l'augmentation de la vitesse de compression augmente la broyabilité du bois (figure A-5).

Cependant, il est intéressant de constater que la broyabilité du bois semble différente en compression radiale et longitudinale. En compression radiale les particules formées sont de tailles relativement plus importantes qu'en compression longitudinale, à traitement et à vitesse de compression équivalente. Le bois conserve sa structure fibreuse lors de la compression radiale.

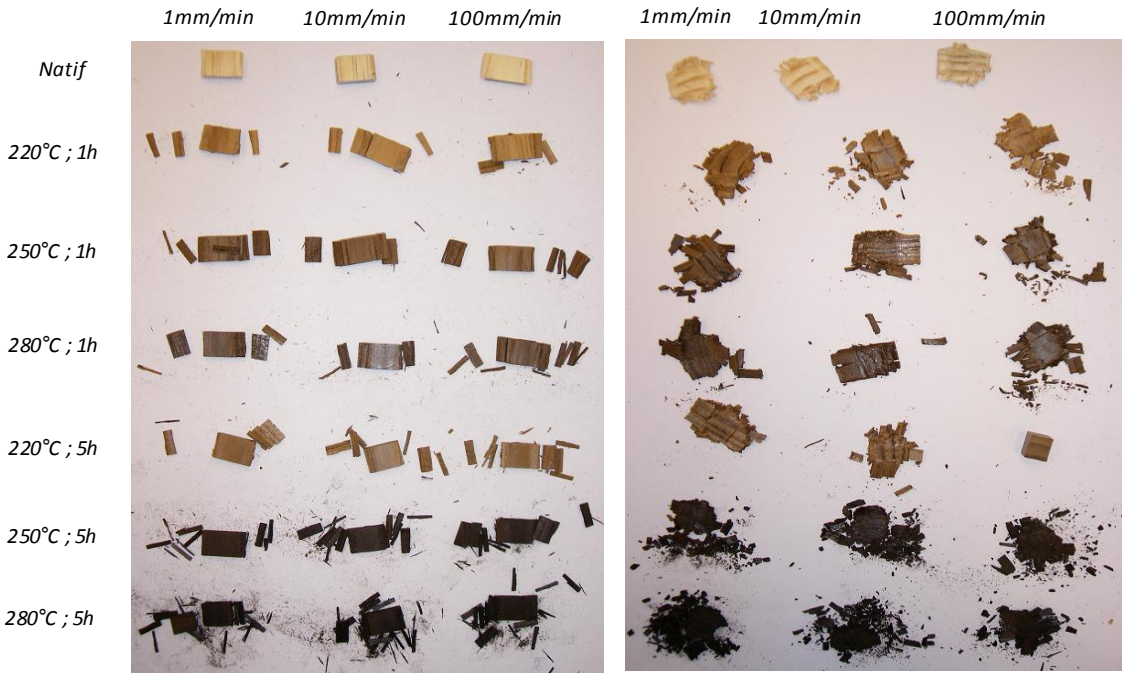


Figure A-5. *Observation des échantillons testés en compression quasi-statique radiale (A) et longitudinale (B).*

3.4. COURBES CONTRAINTE/DEFORMATION :

3.4.1. Compression radiale :

En compression radiale, la zone plastique qui est régulière pour le bois natif (sans traitement) ne l'est pas pour les bois traités (figure A-6). Ceci est le signe d'un bois plus fragile qui stocke de l'énergie mécanique et la libère brusquement par fissuration.

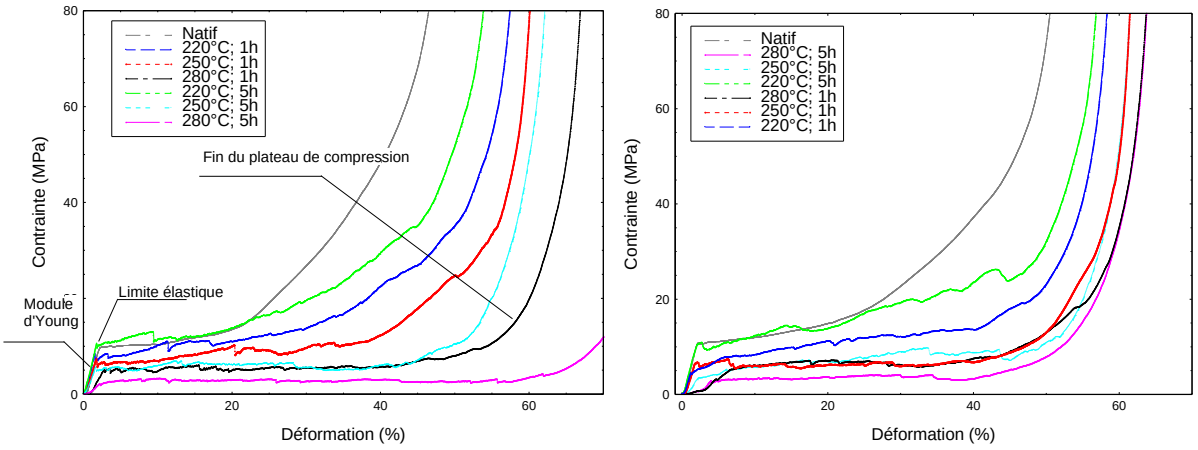


Figure A-6. *Compression radiale du bois de pin maritime, traité ou non, soumis à différents taux de déformation: A) 1mm/min; B) 10mm/min.*

Afin de caractériser les phénomènes observés, les caractéristiques mécaniques des échantillons ont été évaluées. Pour chaque essai, le module d'Young, les contraintes élastique et de fin de plateau de compression ont été déterminées (tableau A-3).

Globalement, les contraintes élastiques maximales et les contraintes de fin des plateaux de compression diminuent avec le traitement. Le matériau devient donc moins résilient.

En ce qui concerne le module d'Young, les résultats montrent une augmentation du module pour des traitements de faible intensité (à 220°C) puis une diminution de ce dernier pour des traitements d'intensité plus forte. Ces résultats sont comparables à ceux issus de travaux similaires réalisés sur des échantillons de pin maritime. Esteves et al (2007) ont noté une augmentation du module d'Young de 7% pour des pertes de masse allant jusqu'à 4% (correspondant ici à des traitements de 1h et 5h à 220°C) suivie d'une diminution de ce module pour des pertes de masse plus importantes. Kubojima et al (1997) attribuent ce phénomène aussi bien à la perte d'humidité des échantillons qu'à la cristallisation de la cellulose qui prédomine sur la dégradation des molécules pour des traitements d'intensité moindre. Pour des traitements plus intenses ce sont les dégradations qui prédominent. Cependant ce constat ne semble plus vérifié lorsque l'on augmente la vitesse d'essai. A 10mm/min, le module d'Young des échantillons baisse quel que soit le traitement réalisé.

Les traitements à 280°C fragilisent considérablement le matériau, pour certains échantillons traités dans ces conditions, il y a rupture dès le contact mors/échantillon. Ils ne présentent alors pas de phase élastique, il est donc impossible de donner des valeurs de contrainte élastique maximale et de module d'Young.

Tableau A-4. *Caractéristiques mécaniques du Pin maritime, traité ou non, soumis à différents taux de déformation en compression radiale.*

Traitement		Module d'Young (MPa)	Perte (%)	Contrainte élastique maximale (MPa)	Perte (%)	Contrainte de fin du plateau de compression (MPa)	Perte (%)
Température (°C)	**Durée (heures)**						
1 mm/min							
Natif		563	0	9,8	0	37,4	0
220	1	574	-2	8,4	14	28,4	24
250	1	483	14	7,4	24	25,0	33
280	1	261	54	5,3	45	14,1	62
220	5	609	-8	10,6	-8	34,9	7
250	5	372	34	5,5	44	13,3	65
280	5	×	×	×	×	10,7	71
10 mm/min							
Natif		572	0	10,8	0	34,0	0
220	1	464	19	4,4	59	29,4	13
250	1	451	21	6,5	40	20,5	40
280	1	×	×	×	×	21,7	36
220	5	540	6	10,5	3	27,7	19
250	5	205	64	3,4	68	14,3	58
280	5	×	×	×	×	11,0	68

3.4.2. Compression longitudinale :

Les caractéristiques mécaniques en compression longitudinale ont été déterminées (tableau A-5). Là encore, la tendance générale est une diminution de la contrainte à rupture, le matériau devient moins rigide. Le traitement à 220°C pendant 1h, montre une contrainte à rupture étonnamment faible vis à vis des autres valeurs certainement due à la faible densité de l'échantillon testé.

En ce qui concerne le module d'Young, la tendance générale est encore à la diminution du module lors de l'augmentation de l'intensité des traitements. Cependant cette diminution semble plus importante à partir d'un traitement à 250°C. Le matériau semble conserver une structure fibreuse jusqu'à des traitements proches de 250°C et la perd ensuite rendant le matériau encore plus fragile. Cette hypothèse est à confirmer avec d'autres essais et une observation plus précise du faciès de rupture de l'échantillon.

Tableau A-5. *Caractéristiques mécaniques du Pin maritime, traité ou non, soumis à différents taux de déformation en compression longitudinale.*

Traitement		**Module d'Young (MPa)**	**Perte (%)**	**Contrainte à rupture (MPa)**	**Perte (%)**
Température (°C)	**Durée (heures)**				
1 mm/min					
Natif		7105	0	69,9	0
220	1	4690	34	58,2	17
250	1	5505	23	70,1	0
280	1	3810	46	68,0	3
220	5	8463	-19	87,0	-24
250	5	5432	24	65,0	7
280	5	1381	81	36,1	48
10 mm/min					
Natif		8413	0	76,2	0
220	1	4242	50	62,9	17
250	1	6441	23	78,1	-2
280	1	4713	44	75,4	1
220	5	7158	15	97,5	-28
250	5	4096	51	58,2	24
280	5	2155	74	43,9	42

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdallah, R. (2010), Détermination des facteurs influençant la coupe et la qualité des plaquettes issues du déchiquetage du bois par des machines forestières, 217 pp, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, Epinal.

Adalian, C. (1998), Comportement du bois en compression dynamique multiaxiale - Application à la simulation de crashs de conteneurs, 378 pp, Bordeaux 1.

Adalian, C. et Morlier P. (2002), "WOOD MODEL" for the dynamic behaviour of wood in multiaxial compression, *Holz als Roh- und Werkstoff*, *60*, 433-439.

ADEME (2010), Analyses de Cycle de Vie appliquées aux biocarburants de première génération consommés en France, *Rapport final*, 236 pp.

Agrawall, R.K. (1988), Kinetics of reaction involved in pyrolysis of cellulose. 1. The three reaction model, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *66*, 403-411.

Almeida, G. (2006), Influence de la structure du bois sur ses propriétés physico-mécaniques à des teneurs en humidité élevées, 232 pp, Thèse de doctorat, Université de Laval, Laval.

Almeida, G. et Hernández, R.E. (2006) Changes in physical properties of yellow birch below and above the fiber saturation point, *Wood and fiber science 38 (1)*, pp. 74-83.

Almeida, G., Brito, J. O. et Perré, P. (2009), Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed using micro-sample of Eucalyptus, *Holzforshung 63(1)*, pp. 80-88.

Almeida, G., Brito, J. O. et Perré, P. (2010), Alteration in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator, *Bioresource Technology 101*(*24*), pp. 9778-9784.

Almeida, G., Huber, F., Pierre, F. et Perré, P. (2009), Observation des faciès de rupture des particules obtenues après broyage, *Rapport TORBIGAP L2d*, 23 pp.

Andersson, S., R. Serimaa, T. Väänänen, T. Paakkari, S. Jämsä, and P. Viitaniemi (2005), X-ray scattering studies of thermally modified Scots pine (Pinus sylvestris L.), *Holzforschung*, *59*, 422-427.

Antal, M. J., E. Croiset, X. Dai, C. DeAlmeida, W. Shu-Lai Mok, and N. Norberg (1996), High-Yield biomass charcoal, *Energy & Fuels*, *10*, 652-658.

Arias, B., Pevida, C., Fermoso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F. et Pis, J. J. (2008), Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass, *Fuel Processing Technology 89*, pp. 169-175.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). (1986), “Carvão vegetal – Análise imediata, *NBR 8112*.

Assor, C., Placet, V., Chabbert, B., Habrant, A., Lapierre, C., Pollet, B. et Perré, P. (2009), Concomitant changes in viscoelastic properties and amorphous polymers during the hydrothermal treatment of hardwood and softwood, *Journal of Agricultural and Food Chemistry 57*, pp. 6830-6837.

ASTM Standard (2007), A standard test method for gross calorific value of coal and coke, *ASTM D5865*.

Avat, F. (1993), Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20-300°C): transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques, 309 pp, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Ballerini, D. (2006), *Les biocarburants: état des lieux, perspectives et enjeux du développement*, 355 pp., IFP.

Ballesteros, I., Oliva, J. M., Navarro, A. A., Gonzalez, A., Carrasco, J. et Ballesteros, M. (2000), Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood, *Applied Biochemistry and Biotechnology 84-86*, pp. 97-110.

Bary-Lenger, A., Pierson, J. et Poncelet, J. (1999), *Transformation, utilisation et industries du bois en Europe*, 557 pp., Editions du Perron.

Beall, F. C. et Eickner, H. W. (1970), Thermal degradation of wood components : a review of the literature, *FPL Research Paper 130*, pp. 1-26.

Bekhta, P. et Niemz, P. (2003), Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood, *Holzforschung 57*, pp. 539 - 546.

Bergman, P. C. A., Boersma, A. R., Kiel, J. H. A., Prins, M. J., Ptasinki, K. J. et Janssen, F. J. J. G. (2005), Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass, 50 pp.

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

Bitra, V. S. P., Womac, A. R., Chevanan, N., Miu, P. I., Igathinathane, C., Sokhansanj, S. et Smith, D. R. (2009), Direct mechanical energy measures of hammer mill comminution of switchgrass, wheat straw, and corn stover and analysis of their particle size distributions, *Powder Technology 193*, pp. 32-45.

Blazy, P., Jdid, E. et Yvon, J. (2007), Fragmentation - Applications aux substances industrielles, *Techniques de l'ingénieur J 3 053*, pp. 1-10.

Blomberg, J. (2006), Mechanical and physical properties of semi-isostatically densified Wood, 350 pp, Thèse de doctorat, Lulea University of Technology, Skelleftea.

Boonstra, M., Rijsdijk, J. F., Sander, C., Kegel, E., Tjeerdsma, B., Militz, H., Van Acker, J. et Stevens, M. (2006a), Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 2. Hardwood, *Maderas Cienca y tecnologia 8*(*3*), pp. 209 - 217.

Boonstra, M. J., Rijsdijk, J. F., Sander, C., Kegel, E., Tjeerdsma, B., Militz, H., Van Acker, J. et Stevens, M. (2006), Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part1. Softwoods, *Maderas Cienca y tecnologia 8*(*3*), pp. 193 - 208.

Boonstra, M. J. et Tjeerdsma, B. (2006), Chemical analysis of heat treated softwoods, *Holz als Roh- und Werkstoff 64*, pp. 204-211.

Boonstra, M., Van Acker, J., Tjeerdsma, B. et Kegel, E. (2007), Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents, *Annals of Forest Science 64*, pp. 679-690.

Bourgeois, J. P. (1989). Thermocondensed lignocelluloses material, and a method and an oven for obtaining it, *US Patent* 4 816 572.

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

Bourgois, J., G. Janin, et al. (1991). "La mesure de couleur : une méthode d'étude et d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolysés." Holzforschung 45(5): 377-382.

Brito, J. O., Silva, F. G., Leão, M. M. et Almeida, G. (2008), Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment, *Bioresource Technology 99*(*18*), pp. 8545-8548.

Broust, F., Girard, P. et Van de Steen, L. (2008), Biocarburants de seconde génération, *Techniques de l'ingénieur RE110*, pp. 1-13.

Cacot, E., Eisner, N., Charnet, F., Leon, P., Rantien, C. et Ranger, J. (2006), *La récolte raisonnée des rémanents en forêt*, 37 pp., ADEME.

Carvalho, A. (1960), Alguns inconvenientes do azulamento na madeira de P. Pinaster com vista ao seu aproveitamento em pasta para papel, *Separata das publicações da Direcção Geral dos Serviços Florestais e Aquicolas 27*.

Chanrion, P. et Schreiber, J. (2002), *Bois traité par haute température*, 115 pp., CTBA.

Colin, J. (2007), Etude de la pyrolyse ménagée du bois: Mise au point d'un four de traitement thermique, essais expérimentaux et utilisation d'un code numérique de simulation, *Rapport de Master*, Université Henri Poincaré Nancy 1 et AgroParisTech ENGREF.

Core, H. A., Cote, W. A. et Day, A. C. (1979), *Wood. Structure and identification*, 182 pp., 2nd edition, Syracuse University Press.

Coutagne, L. (2009), Caractérisation du bois comprimé, *Rapport ENSTIB*, 97 pp.

CRIQ (2003), Profil des produits forestiers deuxième transformation - Bois traité à haute température, *Rapport présenté au ministère des Ressources naturelles, de la Faune et des Parcs (MRNFP)*, 95 pp.

Deglise, X.(1982), Les conversions thermochimiques du bois, *Revue forestière française 4*, 249-270.

Deglise, X. et Donnot, A. (2004), Bois énergie, *Techniques de l'ingénieur BE 8535*, pp. 1-21.

Demirbas, A. (1997), Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel 76*(*5*), pp. 431-434.

Demirbas, A. (2001), Relationships between lignin content and heating values of biomass, *Energy Conversion and Management 42*, pp. 183-188.

Departe, A. (2010), Étude prospective sur la seconde génération de biocarburants, *Documents de travail de la DG trésor*, 52 pp.

Di Blasi, C. et Lanzetta, M. (1997), Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40-41*, pp. 287-303.

Dinwoodie, J. M. (1981), *Timber, its nature and behavior*, 257 pp., Van Nostrand Reinhold.

Dumail, J.F., Salmèn, L. (1997), Compression behavior of saturated wood perpendicular to grain under large deformations, *Holzforschung 51(4)*, pp. 296-302.

Easterling, K. E., Harrysson, R., Gibson, L. J. et Ashby, M. F. (1982), On the mechanics of balsa and other woods, *Proceedings of the Royal Society of London A 383*, pp. 31-41.

Esteves, B., Marques, A. V., Domingos, I. et Pereira, H. (2007), Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood, *Wood Science and Technology 41*, pp. 193-207.

Eyma, F., Méausoone, P.J., Larricq, P. et Marchal, R. (2005), Utilization of a dynamometric pendulum to estimate cutting forces involved during routing. Comparison with actual calculated values, *Annals of Forest Science 62, pp.* 441-447.

FAO (2005), La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture, 212 pp.

FAO (2008), La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture, 156 pp.

Fassinoua, W. F., Van de Steene, L., Tourea, S., Volle, G. et Girard, P. (2009), Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar, *Fuel Processing Technology 90*, pp. 75-90.

Fengel, D. et Wegner, G. (1989), *Wood - Chemistry, Ultrastructure*, 613 pp., Walter De Gruyter.

Fery, L. (2011) http://www.reflexiences.com/dossier/152/biocarburants-l-arnaque-de-l-or-vert/3/au-coup-de-pompe/.

François, P. (1992), Plasticité du bois en compression multiaxiale : Application à l'absorption d'énergie mécanique, 140 pp, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, Bordeaux.

Gary, G. (2001), Comportement des métaux à grande vitesse de déformation : modélisation, *Techniques de l'ingénieur M 3 036*, pp. 1-10.

Gerhards, C. C. (1982), Effect of moisture content and temperature on the mechanical properties of wood: an analysis of immediate effects, *Wood and fiber 14*(*1*), pp. 4-36.

Gibson, L. J. et Ashby, M. F. (1999), *Cellular solids : Structure and Properties*, 532 pp., Cambridge University Press.

Girods, P. (2008), Procédé multi-étage de valorisation de déchets bois type panneaux de particules, 251 pp, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, Epinal.

Goring, D. A. I. (1963), Thermal Softening of Lignin, Hemicellulose and Cellulose, *Pulp and Paper Canada Magazine 64*, pp. T517-T527.

Govin, A., Repelin, V., Guyonnet, R., Rolland, M. et Duplan, J.-L. (2009), Effect of torrefaction on grinding energy requirement for thin wood particle production, *Récents Progrès en Génie des Procédés 98*(*756*), pp. 1-6.

Goulet, M. 1967. Phénomènes de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois au terme d'un conditionnement de trois mois à température normale. Première partie: Hypothèse de travail et expériences préliminaires. *Note de Recherches N° 2 du Département d'exploitation et utilisation des bois de l'Université Laval, Québec*, 30 pp.

Goulet, M. 1968. Phénomènes de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois au terme d'un conditionnement de trois mois à température normale. Seconde partie: Essais du bois d'érable à sucre en compression radiale. *Note de recherches N° 3 du Département d'exploitation et utilisation des bois de l'Université Laval, Québec*, 29 pages.

Guitard, D. (1987), *Mécanique du matériau bois et composites*, 238 pp., Cépaduès.

Hakkou, M., Petrissans, M., Zoulalian, A. et Gerardin, P. (2005), Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis, *Polymer Degradation and Stability 89*, pp. 1-5.

Hakkou, M., Petrissans, M., Gerardin, P. et Zoulalian, A. (2006), Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood, *Polymer Degradation and Stability 91*, pp. 393-397.

Hietala, S., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2002), Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements, *Holzforschung 56*, pp. 522 - 528.

His, S. (2007), Que peut-on attendre des biocarburants de deuxième génération ?, pp. 89-91, Les cahiers de Global Chance.

Irvine, G. M. (1984), The glass transitions of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis, Tappi Journal 67(5), pp. 118-121.

Kamdem, D. P., Pizzi, A. et Jermannaud, A. (2002), Durability of heat-treated wood, *Holz als Roh-und Werkstoff 60*, pp. 1-6.

Kollman, F. et Fengel, D. (1965). Changes in the chemical composition of wood by thermal treatment, *Holz als Roh-und Werkstoff 23*, 461-468.

Kollmann, F. et Côté, W. (1968), *Principles of wood science and technology*, 592 pp., Springler-Verlag.

Korkut, S., Kök, M. S., Korkut, D. S. et Gürleyen, T. (2008), The effects of heat treatment on technological properties in Red-bud maple (*Acer trautvetteri Medw.*) wood, *Bioressource Technology 99*, pp. 1538-1543.

Kubojima, Y. O., Takeshi Ohta, Masamitsu (2000), Bending strength and toughness of heat-treated wood, *Journal of Wood Sciences 46*, pp. 8-15.

Kucera, L. et Bariska, M. (1982a), On the fracture morphology in wood. Part 1: A SEM-study of deformations in wood of spruce and aspen upon ultimate axial compression load, *Wood Science and Technology 16*, pp. 241 - 259.

Kucera, L. et Bariska, M. (1982b), On the fracture morphology in wood. Part 2 : Macroscopical deformations upon ultimate axial compression in wood, *Wood Science and Technology 19*, pp. 19- 34

Lalanne, C. (1999), *Chocs mécaniques*, 345 pp., Hermès.

Lapierre, C. (2010), Les lignines, des polymères uniques au monde, *Séance Académie d'Agriculture du 17 février 2010*.

Lecoq, O., Guigon, P. et Pons, M. N. (1999), A grindability test to study the influence of material processing on impact behaviour, *Powder Technology 105*, pp. 21-29.

LeVan, S. L., Ross, R. J. et Winandy, J. E. (1990), Effects of fire retardant chemicals on the bending properties of wood at elevated temperatures, *Rapport de recherche*, 26 pp.

Markussen, T., Fladung, M., Achere, V., Favre, J. M., Faivre-Rampant, P., Aragones, A., Da Silva Perez, D., Harvengt, L., Espinel, S., et Ritter, E. (2002) Identification of QTLs controlling growth, chemical and physical wood property traits in *Pinus pinaster (Ait.)*, *Silvae Genetica 52(1)*, pp. 8-15.

Mauviel, G., Dufour, A. et Lédé, J. (2009), Procédés de gazéification et de pyrolyse de la biomasse, *Conversion thermochimique de la biomasse*, Nancy, France.

Mani, S., Tabil, L. G. et Sokhansanj, S. (2004), Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws,corn stover and switchgrass, *Biomass and Bioenergy 27*, pp. 339-352.

McKendry, P. (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology 83*, pp. 37-46.

Mindess, S., Sukontasukkul, P. et Lam, F. (2004), Fracture of air-dried and fully saturated parallel strand lumber (PSL) under impact loading, *Wood Science and Technology 38*, pp. 227-235.

Montanini, R. (2005), Measurement of strain rate sensitivity of aluminium foams for energy dissipation, *International Journal of Mechanical Sciences 47*, pp. 26-42.

Monties, B. (1987), Composition chimique du bois de chêne: Composés phénoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité des vins et des eaux-de-vie, *Connaissances de la Vigne et du Vin 21*, pp. 169-190.

Navi, P. et Heger, F. (2005), *Comportement thermo-hydromécanique du bois*, 298 pp., PPUR presses polytechniques.

Nguila Inari, G. (2008), Contribution à la compréhension des modifications moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois. Effet sur la réactivité

chimique et sur la durabilité du matériau, 113 pp, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, Epinal.

OCDE (2008), Évaluation économique des politiques de soutien aux biocarburants - Résumé, *Conférence de presse*, 13 pp.

Olsson, A. M. et Salmèn, L. (1992), Viscoelasticity of in situ lignin as affected by structure. Softwood vs. Hardwood, *ACS Symposium Series 489*, pp. 133–143.

Panshin, A. J. et De Zeeuw, C. (1980), *Textbook of wood technology: structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada*, 722 pp., McGraw-Hill.

Parikh, J., Channiwala, S. A. et Ghosal, G. K. (2005), A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel 84*, pp. 484-494.

Perré, P. et Turner, I. W. (1999), The use of numerical simulation as a cognitive tool for studying the microwave drying of softwood in an over-sized waveguide, *Wood Science and Technology 33*, pp. 445-464.

Perré, P. (2007), Experimental device for the accurate determination of wood-water relations on micro-samples, *Holzforschung 61*, pp. 419-429.

Petrissans, M., Gerardin, P., El bakal, I. et Serraj, M. (2003), Wettability of heat-treated wood, *Holzforschung 57*, pp. 301 -307.

Pierre, F., Almeida, G., Brito, J. O. et Perré, P. (2011a), Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of maritime pine and pedunculate oak, *Bioresources 6(2)*, pp. 1204-1218.

Pierre, F., Almeida, G., Brito, J. O. et Perré, P. (2011b), An original impact device for biomass characterisation: some results obtained for woods at different moisture contents, Submitted.

Placet, V. (2006), Conception et exploitation d'un dispositif expérimental innovant pour la caractérisation du comportement viscoélastique et de la dégradation thermique du bois dans des conditions sévères, 330 pp, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, Nancy.

Placet V., Passard J., Perré P., (2007), Viscoelastic properties of green wood across the grain measured by harmonic tests in the range 0–95°C: Hardwood vs. softwood and normal wood vs. reaction wood, *Holzforschung 61*, pp. 548–557.

Placet V., Passard J., Perré P. (2008) Viscoelastic properties of wood across the grain measured under water-saturated conditions up to 135°C : evidence of thermal degradation, *Journal of Materials Science 43*, pp. 3210–3217.

Pluvinage, G. (1992), *La rupture du bois et ses composites*, 304 pp., Cépaduès.

Pottering, H. G. et Necas, P. (2009), Directive 2009/28/CE du parlement européen et du conseil du 23 avril 2009 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables et modifiant puis abrogeant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE, *Directive*, 47 pp, Journal officiel de l'union européenne.

Prévot, H., Hespel, V., Dupré, J.-Y., Baratin, F. et Gagey, D. (2005), L'optimisation du soutien à la filière biocarburants, 120 pp.

Rapp, A. O. (2001), Review on heat treatments of wood, *COST Action E22. Environmental optimisation of wood protection*, Antibes, France.

Rapp, A. O. et Sailer, M. (2002), Heat treatment of wood in Germany - state of the art, *COST Action E*, Hamburg, Germany.

Raveendran, K., Ganesh, A. et Khilar, K. C. (1996), Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel 75*(*8*), pp. 987 - 998.

Reid, S. R. et Peng, C. (1997), Dynamic uniaxial crushing of wood, *International Journal of Impact Engineering 19*(*5-6*), pp. 531-570.

Renaud, M., Rueff, M. et Rocaboy, A. C. (1996a), Mechanical behaviour of saturated wood under compression. Part 1: Behaviour of wood at high rates of strain, *Wood Science and Technology 30*, pp. 153-164.

Renaud, M., Rueff, M. et Rocaboy, A. C. (1996b), Mechanical behaviour of saturated wood under compression. Part 2: Behaviour of wood at low rates of strain some effects of compression on wood structure, *Wood Science and Technology 30*, pp. 237-347.

Repelin, V. (2006), Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois. Modifications des propriétés d'usage du bois en relation avec les modifications physico-chimiques et ultrastructurales occasionnées par le traitement thermique," Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Saint-Etienne.

Repelin, V., Govin, A., Rolland, M. et Guyonnet, R. (2010), Energy requirement for fine grinding of torrefied wood, *Biomass and Bioenergy 34*, pp. 923-930.

Rousset, P. (2004), Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la micro-particule au bois massif, 182 pp, Thèse de doctorat, ENGREF, Nancy.

Rousset, P., Turner, I., Donnot, A. et Perré, P. (2006), Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la micro-particule en vue de la modélisation macroscopique, *Annals of Forest Science 63*, pp. 213-229.

Rousset, P., Lapierre, C., Pollet, B., Quirino, W. et Perré, P. (2009), Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins, *Annals of Forest Science 66*(*110*), pp. 1-8.

Rowell, R. M. (2005), Chemical modification of wood, in *Handbook of Engineering Biopolymers*, edited, Hanser.

Salmèn, L. (1982), Temperature and water induced softening behavior of wood fiber based materials, 150 pp, Thèse de doctorat, The Royal Institute of Technology, Stockholm.

SAS Institute. (2002), SAS 9.0 Ed. SAS Institute, Inc., Cary, NC.

Satge, C. (2002), Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, 207 pp, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges.

Schenkel, Y., Bertaux, P., Vanwijnsberghe, S. et Carre, J. (1997), An evaluation of the mound kiln carbonization technique, *Biomass and Bioenergy 14*, pp. 504-516.

Sehlstedt-Persson, M. (2003), Colour response to heat-treatment of extractives and sapfrom pine and spruce, *8th International IUFRO Wood Drying Conference*, Brasov, Romania.

Sernek, M., Boonstra, M., Pizzi, A., Despres, A. et Gerardin, P. (2008), Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives, *Holz als Roh-und Werkstoff 66*, pp. 173-180.

Siewert, T. A., Schmieder, K. (1995) *Pendulum impact machines: procedures and specimens for verification*, 188 pp., ASTM.

Simmons, G. M., Gentry, M. (1986) Particle size limitations due to heat transfer in determining pyrolysis kinetics of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 10*, pp. 117–127.

Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S. et Viitaniemi, P. (2002), Magnetic resonance studies of thermally modified wood, *Holzforschung 56*, pp. 648-654.

Sjöström, E. (1993), *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 293 pp., Gulf Professional Publishing.

Sukontasukkul, P. et Lam, F. (2004), Effect of tup geometry on impact behaviour of parallel strand lumber (PSL), *The Journal of KMITNB 14*(*2*), pp. 2127-2132.

Sundqvist, B. (2004), Colour changes and acid formation in wood during heating, 154 pp, Thèse de doctorat, Lulea University of Technology, Skelleftea.

Sundqvist, B. et Morén, T. (2002), The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment, *Holz als Roh-und Werkstoff 60*, pp. 375-376.

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

Unsal, O. et Ayrilmis, N. (2005), Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood, *Journal of Wood Sciences 51*, pp. 405-409.

TAPPI standard (1994), Acid-insoluble lignin in wood and pulp, *T 204. OM-88*.

TAPPI standard (1994), Solvent extractives of wood and pulp, *T 204. OM-88*.

Tavares, L. M. et King, R. P. (1998), Single-particle fracture under impact loading, *International Journal of Mineral Processing 54*, pp. 1-28.

Temmerman, M. (2011), Énergie nécessaire au broyage de la biomasse et des produits densifiés, *Biotechnology Agronomy, Society and Environment 15*(*2*), pp. 349-360.

Thomas, R. J. (1977), Wood: Structure and chemical composition, *ACS Symposium Series 43*, pp. 1-23.

Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P. et Militz, H. (1998), Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement, *Holz als Roh- und Werkstoff 56*, pp. 149-153.

Toussaint, P. (2010), Application et modélisation du principe de la précontrainte sur des assemblages de structure bois, 300 pp, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, Epinal.

Triboulot, M. C. (2005), *Note de cours ENSTIB*.

Trouy-Triboulot, M. C. et Triboulot, P. (2001), Matériau bois : Structure et caractéristiques, *Techniques de l'ingénieur C 925*, pp. 1-26.

Turner, I. W., Rousset, P., Rémond, R., et Perré, P. (2010), An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood in the range 200-260°C, *International Journal of Heat and Mass Transfer 53*, pp. 715-725.

Unsal, O. et Ayrilmis, N. (2005), Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood, *Journal of Wood Sciences 51*, pp. 405-409.

Wang, N., Mindess, S. et Ko, K. (1996), Fibre reinforced concrete beams under impact loading, *Cement and Concrete Research 26*(*3*), pp. 363-376.

Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H. et Liu, S. (2006), Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor, *Fuel Processing Technology 87*, pp. 863-871.

Weiland, J. J. et Guyonnet, R. (2003), Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy, *Holz als Roh- und Werkstoff 61*, pp. 216-220.

Widehammar, S. (2004), Stress-strain relationships for spruce wood: influence of strain rate, moisture content and loading direction, *Experimental mechanics 44*(*1*), pp. 44-48.

Wikberg, H. et Maunu, S. L. (2004), Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by 13C CPMAS NMR, *Carbohydrate Polymers 58*, pp. 461 - 466.

Winandy, J. E. et Rowell, R. M. (1984), The chemistry of wood strength, dans *The chemistry of solid wood*, pp. 211-256, American Chemical Society.

Yildiz, S., Gezer, E. D. et Yildiz, U. C. (2006), Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat, *Building and Environment 41*, pp. 1762-1766.

TRAITEMENT THERMIQUE DU BOIS EN VUE DE SA VALORISATION ENERGETIQUE : EFFET DE L'INTENSITE DU TRAITEMENT SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE, LE POUVOIR CALORIFIQUE ET LA RESILIENCE MECANIQUE

Le contexte global de réchauffement climatique et de fin programmée des carburants d'origine fossile a conduit depuis quelques décennies au développement des biocarburants. Les nombreux inconvénients liés à la première génération de biocarburants ont peu à peu donné naissance aux biocarburants de seconde génération dont l'avantage notable est d'utiliser la partie ligno-cellulosique des plantes. La principale voie de conversion envisagée consiste en une gazeification suivie d'une synthèse Fisher-Tropsch. Mais la dispersion énergétique et géographique de la biomasse ainsi que les nombreuses contraintes liées au processus de fabrication nécessitent la mise au point d'un préconditionnement adéquat. Le matériau utilisé devra en effet être homogène, concentré énergétiquement, stockable et facilement transportable. Il devra aussi être facilement broyable en vue de son injection sous pression dans les gazéifieurs. Une voie de prétraitement possible consiste à torréfier la biomasse. Le présent travail s'inscrit dans cette thématique puisqu'il a permis une caractérisation chimique, énergétique et mécanique du bois (*Pinus pinaster* et *Quercus robur*) traité thermiquement (T°C<300°C).

Dans une première partie du travail, des analyses chimiques et énergétiques de bois traités thermiquement à différentes intensités ont été réalisées. Les résultats ont permis de quantifier la dégradation chimique et la densification énergétique lorsque l'intensité du traitement augmente. Il s'avère que la perte de masse est un excellent indicateur de ces modifications : des relations de prédiction de l'évolution de ces propriétés ont été établies. Un dispositif d'impact original a été développé dans la seconde partie du travail. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la broyabilité du bois lorsque l'intensité de son traitement thermique augmente. Avec l'intensité du traitement, le bois perd d'abord sa résilience, puis son comportement fibreux.

Cela permet la formation de fines particules particulièrement adaptées aux processus de fabrication des biocarburants de seconde génération.

Mots-clefs : Biomasse, biocarburant, préconditionement, torréfaction, broyabilité, test d'impact, compression, particule, pouvoir calorifique, rendement énergétique.