



Alternative à la créosote

Développement d'un produit de traitement du bois alternatif à la créosote pour la protection des traverses chemin de fer

Report

Final report

Report Nr.	R.006688-10-62FE-01-FB-01
Contract Nr.	R.006688-10-62FE-01
Classification	Public
Date	29.11.2016
Client	Office fédéral de l'environnement OFEV CH-3003 Bern
Adress of the research unit	Bern University of Applied Sciences Architecture, Wood and Civil Engineering Institute for Materials and Wood Technology Area of competence Wood and Surface Treatments Solithurnstrasse 102, CH-2504 Biel Tel / Fax +41 (0)32 344 03 41/91 www.ahb.bfh.ch
Project responsible	Dr. Thomas Volkmer
Head of Institute	Dr. Frédéric Pichelin

Abstract

Ce projet a consisté à développer un traitement chimique du bois, basé sur la chimie de l'acide pélargonique, pour l'amélioration de ses propriétés, en particulier sa stabilisation dimensionnelle, sa résistance à l'attaque fongique et au lessivage à l'eau.

Plusieurs partenaires sont impliqués dans cette recherche. La plateforme technologique INNOMaterials a créé l'idée du projet et assumé la tâche de coordination des travaux. L'entreprise Novamont, productrice d'acide pélargonique bio-sourcé, était en charge de la synthèse des différents produits de traitement à base d'acide pélargonique. L'entreprise Corbat, spécialiste du traitement du bois, notamment de traverses de chemin de fer créosotées, devait intervenir en toute fin de projet, en cas de résultats prometteurs à l'échelle du laboratoire. La BFH-AHB avait pour responsabilité le traitement du bois par les différents produits fournis par Novamont et la caractérisation des propriétés obtenues.

Plusieurs approches ont été choisies pour évaluer les potentialités de l'acide pélargonique comme traitement du bois. Son utilisation comme agent chimique principal, pur ou en solution aqueuse, a montré une limite importante en matière de lessivage. De ce fait, plusieurs variantes ont été proposées. Trois variantes de composition non communiquée ont été synthétisées par Novamont. Du côté de la BFH-AHB, les résultats issus de plusieurs projets passés semblaient prometteurs à appliquer à l'acide pélargonique : la précipitation d'acide pélargonique modifié en réaction au chlorure de calcium, et la fixation de l'acide pélargonique par polymérisation *in-situ* d'oligomères d'acide lactique. De plus, deux additifs cités comme fongicides ou bons agents de compatibilisation dans la littérature ont été ajoutés à la liste des traitements à tester : l'acide lactique et le chitosane.

Il apparaît que le lessivage à l'eau est souvent un paramètre limitant que les différents additifs ne parviennent pas à contrer. Seul un des traitements se montre résistant au lessivage, mais nécessite un procédé de traitement long et coûteux en énergie. Aucun des additifs n'a ni amélioré la résistance fongique, ni permis une meilleure fixation du traitement dans la structure du bois.

Ce travail exploratoire laisse toutefois entrevoir plusieurs axes de poursuite des recherches. En particulier, une étape de conception d'un produit de traitement dont les caractéristiques physico-chimiques sont idéales pour le traitement du bois devra être le prochain angle d'attaque. Les conditions du traitement (chauffage, durée, ...) sont une seconde possibilité de développement.

Mots clés: acide pélargonique, chitosane, acide lactique, pelargonate de sodium, chlorure de calcium, bois, modification chimique, stabilisation dimensionnelle, durabilité, lessivage, traitement

Table des matières

1	Introduction	4
2	Objectifs	4
3	Matériels et méthodes	4
	3.1 Ressource bois	4
	3.2 Traitements	4
	3.2.1 Traitements industriels	4
	3.2.2 Traitements modifiés	5
	3.3 Imprégnation du bois	6
	3.4 Diffusion	8
	3.5 Efficacité anti-gonflement	8
	3.6 Lessivage à l'eau	9
	3.6.1 Lessivage par essai d'ASE liquide	9
	3.6.2 Lessivage normalisé	9
	3.7 Résistance biologique	10
4	Résultats	12
	4.1 Relation bois / acide pélargonique	12
	4.1.1 Diffusion dans la structure lignocellulosique	12
	4.1.2 Fixation du traitement	13
	4.1.3 Performances	14
	4.1.3.1 Durabilité	14
	4.1.3.2 Stabilité dimensionnelle	21
	4.2 Focus sur l'acide pélargonique modifié	23
	4.2.1 Modifications et raisons	23
	4.2.2 Performance conférée	24
	4.3 Impact environnemental	25
5	Conclusions et perspectives	25
6	Regulations of the present report	26
	6.1 Length of the report	26
7	Indexes	27
	7.1 Index of tables	Error! Bookmark not defined.
	7.2 Index of figures	Error! Bookmark not defined.
	7.3 Bibliography	Error! Bookmark not defined.

1 Introduction

Les sollicitations auxquelles sont soumises les traverses de chemin de fer sont nombreuses et sévères. Dans le cas des traverses en bois, seule la créosote peut à ce jour garantir une durée de vie et une performance globale suffisante au produit. Malheureusement, la créosote est une substance historiquement particulièrement nocive, même si les formulations actuelles ont été largement allégées en composés cancérigènes. La créosote contient en effet des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et se trouve actuellement bannie par directive Européenne, sous dérogation jusqu'en 2018.

Dans le portfolio de l'entreprise Novamont, productrice de polymères biodégradables à base d'amidon, se trouve l'acide pélargonique, un acide gras bio-sourcé largement utilisé dans les formulations d'herbicides commerciaux.

Ce projet consiste donc à évaluer le potentiel de l'acide pélargonique comme produit de traitement du bois bio-sourcé et non dangereux, dans l'objectif final de proposer une alternative à l'utilisation de la créosote.

2 Objectifs

L'introduction sur le marché du traitement du bois d'un produit alternatif à la créosote est particulièrement difficile au vu des sévères exigences de cette application. De nombreuses études ont été menées ou sont encore en cours, sans qu'une solution idéale n'apparaisse pour l'instant. Les deux principales fonctions d'un traitement alternatif à la créosote doivent être une forte efficacité biocide pour permettre une durabilité des produits de 25 ans minimum, et une diminution de l'hydrophilie suffisante pour réduire la réaction du bois avec son environnement.

L'acide pélargonique proposé par l'entreprise Novamont semble très prometteur puisqu'il devrait répondre à ces deux exigences : son effet herbicide n'est plus à démontrer, et parce ce que c'est un acide gras, il semble envisageable de réduire la sensibilité du bois à l'humidité par ce biais.

L'objectif principal de ce projet est de réaliser une pré-étude permettant de déterminer la faisabilité scientifique (interaction bois / acide pélargonique), technique (procédés d'imprégnation, nécessité d'un post-traitement, ...), ainsi qu'économique et environnementale.

3 Matériels et méthodes

3.1 Ressource bois

L'échantillonnage a été effectué sur plots de hêtre (*Fagus sylvatica*), essence très imprégnable et majoritairement concernée par le traitement créosote pour la fabrication des traverses de chemin de fer. Les débits (dimensions et orientation des fibres) ont été effectués en respect des différents tests et analyses menés et seront détaillés dans les parties 3.4 à 3.9 ci-dessous.

3.2 Traitements

Plusieurs types de traitements ont été considérés dans ce projet, de différents modes de fonctionnement. Les traitements industriels ont été fournis comme prêts à l'emploi par l'entreprise Novamont, alors que les traitements modifiés sont basés sur la combinaison de l'acide pélargonique avec plusieurs co-réactifs proposés par la BFH-AHB.

3.2.1 Traitements industriels

L'entreprise Novamont a fourni plusieurs formulations à chacune des trois phases d'essais du projet dont les compositions n'ont pas été dévoilées. Elles sont rapportées ci-dessous :

- Phase 1
 - o PA : acide pélargonique contenant plusieurs additifs confidentiels
 - o WS : solution aqueuse d'acide pélargonique contenant également plusieurs additifs nécessaires à la solubilisation, également non communiqués
- Phase 2
 - o N1 : composition inconnue
 - o N2 : composition inconnue
- Phase 3
 - o TR7 : composition inconnue

3.2.2 Traitements modifiés

Pour tirer avantage des fonctionnalités apportées par l'acide pélargonique en tentant de s'affranchir des inconvénients notés dans la phase 1 du projet, plusieurs variantes ont été imaginées, sur la base de résultats de projets passés, et proposées par la BFH-AHB. Elles sont décrites ci-dessous :

- Phase 1 : /
- Phase 2 :
 - o B1 : imprégnation en deux étapes des solutions BFH1 et solCaCl₂ décrites ci-dessous.
 - o B2 : imprégnation en deux étapes des solutions BFH2 et solCaCl₂ décrites ci-dessous.
- Phase 3 :
 - o TR1 : mélange d'acide pélargonique et d'oligomères d'acide lactique 50%*m/m*, chauffage long
 - o TR2 : acide pélargonique additionné d'acide lactique (2%*m/m*)
 - o TR3 : acide pélargonique additionné d'acide lactique (10%*m/m*)
 - o TR4 : acide pélargonique additionné d'oligomères d'acide lactique (2%*m/m*)
 - o TR5 : mélange d'acide pélargonique et d'oligomères d'acide lactique 50%*m/m* additionné de chitosane (2%*m/m*), chauffage court
 - o TR6 : acide pélargonique additionné de chitosane (2%*m/m*)

Solution BFH1 : solution de pelargonate de sodium à 1.8%*n/n*

Le mélange de 11.29g de granulés de NaOH dans 50mL d'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) a été effectué dans un bain de glace sous agitation magnétique. La réaction est peu exothermique et très lente. Le bain de glace provoquant le gel de la solution a été mis de côté après quelques minutes. Le mélange se poursuit toute la nuit sous agitation. Après 24 heures, le mélange se transforme en gel, la soude n'étant pas encore totalement dissoute. Pour aider la dissolution, de l'eau distillée est ajoutée graduellement (545mL au total). A cette proportion d'eau, la solution est claire et tous les produits sont complètement dissous. Dans la solution :

- 50mL d'acide pélargonique $\Leftrightarrow n=0.2844 \text{ mol}$ ($M=158.23 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho=900 \text{ kg.m}^{-3}$)
- 11.29g NaOH $\Leftrightarrow n=0.2822 \text{ mol}$ ($M=40 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 545mL d'eau distillée $\Leftrightarrow n=30.3 \text{ mol}$ ($M=18 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho=1000 \text{ kg.m}^{-3}$)
- Concentration molaire = 1.8%*n/n*

Solution BFH2 : solution de pelargonate de sodium à 3.2%*n/n*

Le mélange de 22.80g de solution de NaOH (solution aqueuse 50%) dans 50mL d'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) a été effectué graduellement sous agitation magnétique. La réaction n'est pas exothermique et très lente. Le mélange se transforme lentement en gel, la soude ayant partiellement précipité. Pour aider la dissolution, de l'eau distillée est ajoutée graduellement (311.4mL au total). A cette proportion d'eau, la solution est claire et tous les produits sont complètement dissous. Dans la solution :

- 50mL d'acide pélargonique $\Leftrightarrow n=0.2844 \text{ mol}$ ($M=158.23 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho=900 \text{ kg.m}^{-3}$)
- 11.40g NaOH $\Leftrightarrow n=0.285 \text{ mol}$ ($M=40 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 311.4mL d'eau distillée $\Leftrightarrow n=17.3 \text{ mol}$ ($M=18 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho=1000 \text{ kg.m}^{-3}$)
- Concentration molaire = 3.2%*n/n*

SolCaCl₂ : solution aqueuse de chlorure de calcium à 9.3%*n/n*

Les granulés de CaCl₂ sont versés graduellement dans l'eau distillée sous agitation magnétique. La réaction est exothermique. L'utilisation d'un bain de glace est nécessaire. Dans la solution :

- 15.78g de granulés de CaCl₂ $\Leftrightarrow n=0.2844 \text{ mol}$ ($M=110.98 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 50mL d'eau distillée $\Leftrightarrow n=2.78 \text{ mol}$ ($M=18 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho=1000 \text{ kg.m}^{-3}$)
- Concentration molaire = 9.3%*n/n*

TR1 :

Le mélange de 50%*m/m* d'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) et d'oligomères d'acide lactique obtenus par distillation de solution aqueuse d'acide lactique (degré de polymérisation de 5 à 20) est effectué à température ambiante sous agitation magnétique.

TR2 :

L'acide lactique (en solution aqueuse 85%) a été utilisé comme additif dans l'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) à hauteur de 2%*m/m*. Le mélange est effectué à température ambiante sous agitation magnétique.

TR3 :

L'acide lactique (en solution aqueuse 85%) a été utilisé comme additif dans l'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) à hauteur de 10%*m/m*. Le mélange est effectué à température ambiante sous agitation magnétique.

TR4 :

Les oligomères d'acide lactique obtenus par distillation de solution aqueuse d'acide lactique (degré de polymérisation de 5 à 20) ont été utilisés comme additif dans l'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) à hauteur de 2%*m/m*. Le mélange est effectué à température ambiante sous agitation magnétique.

TR5 :

Un mélange de 50%*m/m* d'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) et d'oligomères d'acide lactique obtenus par distillation de solution aqueuse d'acide lactique (degré de polymérisation de 5 à 20) est effectué à température ambiante sous agitation magnétique. On lui additionne 2%*m/m* de chitosane (faible poids moléculaire), à température ambiante sous agitation magnétique.

TR6 :

Le chitosane (faible poids moléculaire) a été utilisé comme additif dans l'acide pélargonique (PA fourni par Novamont) à hauteur de 2%*m/m*. Le mélange est effectué à température ambiante sous agitation magnétique.

3.3 Imprégnation du bois

Car la masse anhydre et le volume à 0% d'humidité relative des échantillons de bois est nécessaire à l'analyse, tous les échantillons de tous types sont préalablement séchés en étuve ventilées à 103°C jusqu'à masse constante. La masse anhydre est consignée. En fonction des traitements, les échantillons sont soit imprégnés tout de suite après séchage et refroidissement en dessiccateur, soit reconditionnés en atmosphère contrôlée à 56% d'humidité relative et 23°C amenant le bois à une humidité d'équilibre de 9% environ. La stabilisation de la masse (moins de 0.5% de variation en 4 heures) est atteinte après 120h environ. Masse et volume sont de nouveau consignés.

L'imprégnation est effectuée par trempage des échantillons dans les différentes variantes de traitement, suivi d'une période de vide détaillée ci-dessous en fonction des variantes. Disposés entre plusieurs grillages de plastique dans les récipients d'imprégnation, les échantillons ne sont pas en contact les uns avec les autres ni avec les faces du récipient de façon à ne pas bloquer la diffusion. Ils sont en outre maintenus immergés par des lestes. L'imprégnation est toujours effectuée à température ambiante.

Imprégnation de N1 et N2 : (Figure 1)

Les échantillons immergés sont soumis à -1 bar de vide pendant 3 heures (permettant l'échappement de l'air contenu dans les pores), puis le retour à la pression atmosphérique est effectué. Les échantillons restent ainsi immergés pendant une heure supplémentaire. Ils sont ensuite extraits du produit, ressuyés au moyen de papier absorbant puis pesés et mesurés immédiatement. S'ensuit une nouvelle période de stabilisation en atmosphère contrôlée (56% d'humidité relative et 23°C), atteinte en 115 heures environ.

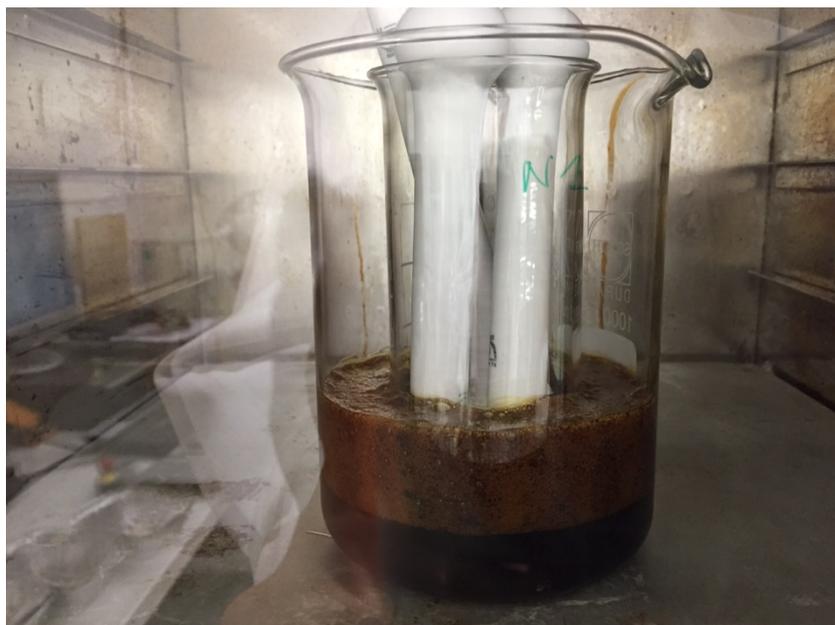


Figure 1 : Imprégnation des échantillons sous vide d'après les traitements N1/N2

Imprégnation de BFH1 et BFH2 :

Les échantillons immergés sont soumis à -1 bar de vide pendant 3 heures (permettant l'échappement de l'air contenu dans les pores), puis le retour à la pression atmosphérique est effectué. Les échantillons restent ainsi immergés pendant une heure supplémentaire. Ils sont ensuite extraits du produit, ressuyés au moyen de papier absorbant puis pesés et mesurés immédiatement. S'ensuit une nouvelle période de stabilisation en atmosphère contrôlée (56% d'humidité relative et 23°C), atteinte en 160 heures environ.

Imprégnation de CaCl₂ :

Les échantillons préalablement imprégnés des solutions BFH1 et BFH2 puis stabilisés en atmosphère contrôlée, sont immergés et soumis à -1 bar de vide pendant 3 heures (permettant l'échappement de l'air contenu dans les pores), puis le retour à la pression atmosphérique est effectué. Les échantillons restent ainsi immergés pendant une heure supplémentaire. Ils sont ensuite extraits du produit, ressuyés au moyen de papier absorbant puis pesés et mesurés immédiatement. S'ensuit une nouvelle période de stabilisation en atmosphère contrôlée (56% d'humidité relative et 23°C), atteinte en 210 heures environ.

Imprégnation de TR1 et TR5 :

Les échantillons, séchés au four, sont immergés et soumis à -1 bar de vide pendant 10 minutes (permettant l'échappement de l'air contenu dans les pores), puis le retour à la pression atmosphérique est effectué. Les échantillons restent ainsi immergés pendant 10 minutes supplémentaires. Ils sont ensuite extraits du produit, ressuyés au moyen de papier absorbant puis pesés et mesurés immédiatement. S'ensuit une période de séchage en étuve ventilée à 140°C pendant 48 heures (TR1) et 5 heures (TR5) pour la polymérisation *in-situ* des oligomères. La durée du traitement est réduite car la décomposition thermique du chitosane débute dès 70°C par la perte d'eau libre, suivie de l'élimination d'eau liée vers 160°C et la dégradation des chaînes moléculaires vers 270°C (Mahanta & Maiti, 2016). La dégradation thermique du chitosane, en plus de la modification résultante du bois, pourrait avoir pour effet d'empêcher une polymérisation *in-situ* correcte des oligomères d'acide lactique. C'est pourquoi la durée de traitement a été limitée à 5h.

Imprégnation de TR2, TR3, TR4, TR6 et TR7 :

Les échantillons immergés sont soumis à -1 bar de vide pendant 2 heures (permettant l'échappement de l'air contenu dans les pores), puis le retour à la pression atmosphérique est effectué. Les échantillons restent ainsi immergés pendant une heure supplémentaire. Ils sont ensuite extraits du produit, ressuyés au moyen de papier absorbant puis pesés et mesurés immédiatement. S'ensuit une nouvelle période de stabilisation en atmosphère contrôlée (56% d'humidité relative et 23°C).

Calcul du taux d'imprégnation :

En fonction de l'état de départ des échantillons, secs ou stabilisés à 9%, le taux d'imprégnation est calculé comme la masse de produit imprégnée dans le bois rapportée à la masse anhydre ou stabilisée, selon l'équation 1 ci-dessous :

$$WU_i (\%) = \frac{w_i - w_{0/s}}{w_{0/s}} \times 100 \quad \text{Eqn. 1}$$

où w_i représente la masse de l'échantillon juste après imprégnation et $w_{0/s}$ la masse de l'échantillon sec / stabilisé avant imprégnation, respectivement.

Calcul de la prise de masse par traitement :

La prise de masse par traitement représente la masse de produit de traitement persistant dans le bois après traitement complet, c'est-à-dire incluant la stabilisation ou le séchage postérieur à l'imprégnation, selon l'équation 2 ci-dessous :

$$WU_t (\%) = \frac{w_t - w_{0/s}}{w_{0/s}} \times 100 \quad \text{Eqn. 2}$$

où w_t représente la masse finale de l'échantillon après traitement complet, et $w_{0/s}$ la masse de l'échantillon sec / stabilisé avant imprégnation, respectivement.

3.4 Diffusion

La diffusion du produit de traitement dans l'ultra-structure du bois (les parois cellulaires) est indiquée par la mesure du gonflement. Pour déterminer quelles sont les conditions nécessaires à la diffusion, le gonflement du bois est mesuré à chaque étape du traitement, selon les équations 3 et 4 ci-dessous :

$$S_{i/t} (\%) = \frac{V_{i/t} - V_0}{V_0} \times 100 \quad \text{Eqn. 3}$$

$$S_{wl} (\%) = \frac{V_{wl} - V_0}{V_0} \times 100 \quad \text{Eqn. 4}$$

où V_0 , V_i , V_t , et V_{wl} sont les volumes des échantillons mesurés à l'état anhydre, après imprégnation, après le traitement complet (après stabilisation ou séchage en fonction du traitement considéré) et après lessivage à l'eau (suivi de stabilisation ou séchage en fonction du traitement considéré), respectivement.

3.5 Efficacité anti-gonflement

Après traitement complet (imprégnation et stabilisation /séchage), les échantillons (15x15x10 mm, TxRxL) sont placés en atmosphère contrôlée à 100% d'humidité relative de l'air et 23°C. Les dimensions exactes des échantillons sont mesurées avant l'exposition et après stabilisation à 100% HR. Le relevé de la masse des échantillons au cours du temps permet de déterminer et suivre l'évolution de l'humidité d'équilibre du bois au cours de la stabilisation.

$$S_t (\%) = \frac{V_{100\%st} - V_t}{V_t} \times 100 \quad \text{Eqn. 5}$$

$$ASE (\%) = \frac{S_{nt} - S_t}{S_{nt}} \times 100 \quad \text{Eqn. 6}$$

où $V_{100\%st}$ représente le volume de l'échantillon traité après stabilisation à 100% HR, V_t le volume de l'échantillon traité avant la stabilisation à 100% HR et S_{nt} la moyenne des gonflements des échantillons de référence non traités exposés à 100% HR, selon l'équation 7 ci-dessous :

$$S_{nt} (\%) = \frac{V_{100\%snt} - V_{nt}}{V_{nt}} \times 100 \quad \text{Eqn. 7}$$

où $V_{100\%snt}$ représente le volume de l'échantillon de référence non traité après stabilisation à 100% HR et V_{nt} le volume de l'échantillon de référence non traité avant stabilisation à 100% HR, à l'état anhydre ou stabilisé de la même façon que les échantillons traités considérés.

L'efficacité anti-gonflement a également été mesurée par trempage des échantillons dans l'eau (température constante de 23°C, échantillons complètement immergés) au lieu d'une exposition à 100% HR. Dans cette configuration, la diffusion de l'eau par capillarité dans la structure du bois est plus influente et cet essai permet de se rapprocher de la réalité d'application où le bois est en contact permanent ou passager avec l'eau liquide. Toutes les équations ci-dessus sont valables mais concernent les échantillons dont la masse est stabilisée dans l'eau au lieu des échantillons stabilisés à 100% HR.

3.6 Lessivage à l'eau

Le calcul du taux de lessivage à l'eau est toujours effectué comme suit, indépendamment de la procédure de lessivage. Après la période de lessivage, les échantillons sont stabilisés ou séchés, en fonction du type de traitement considéré (nécessitant un séchage ou pas). La perte de produit par lessivage à l'eau est calculée selon l'équation 11 ci-dessous :

$$WLP (\%) = \frac{w_t - w_i}{w_i - w_{0/s}} \times 100 \quad \text{Eqn. 11}$$

où w_t représente la masse de l'échantillon après traitement complet (stabilisé ou séché), w_i la masse de l'échantillon après la procédure de lessivage (et stabilisation ou séchage) et $w_{0/s}$ de l'échantillon avant traitement, anhydre ou stabilisé respectivement.

3.6.1 Lessivage par essai d'ASE liquide

La procédure d'ASE liquide a été décrite dans le paragraphe 3.5 ci-dessus. Pour une comparaison scientifique acceptable des taux de lessivage des différentes variantes, si l'essai d'ASE n'est pas mené pour la même durée, une durée commune d'exposition est choisie pour le relevé permettant le calcul du pourcentage de perte de masse.

3.6.2 Lessivage normalisé

C'est la procédure de lessivage préférentielle (figure 2). L'essai de résistance biologique accéléré décrit en 3.7 ci-après nécessite une étape préalable de lessivage, qui a été conduite selon une adaptation de la norme NF X 41-569 et consiste en les étapes suivantes :

- Les échantillons traités par une même variante de traitement sont lessivés ensemble. Ils sont placés par lots de 6 dans une boîte en plastique contenant 500g d'eau déionisée stabilisée à température ambiante. Les échantillons sont complètement recouverts et maintenus entièrement plongés dans l'eau pendant toute la durée de l'essai.
- Les boîtes sont placées sur une table d'agitation pendant 2h.
- L'eau est vidée et jetée. Les boîtes contenant les échantillons humides sont pesées puis remplies de nouveau de 500g d'eau déionisée stabilisée à température ambiante en assurant l'immersion totale des échantillons.
- Les boîtes sont placées sur une table d'agitation pendant 4h.
- L'eau est vidée et jetée. Les boîtes contenant les échantillons humides sont pesées puis refermées et les échantillons reposent ainsi pendant 16h.
- Après 16h, les boîtes sont de nouveau remplies de 500g d'eau déionisée stabilisée à température ambiante en assurant l'immersion totale des échantillons.
- Les boîtes sont placées sur une table d'agitation pendant 8h.
- L'eau est vidée et jetée. Les boîtes contenant les échantillons humides sont pesées puis remplies de nouveau de 500g d'eau déionisée stabilisée à température ambiante en assurant l'immersion totale des échantillons.
- Les boîtes sont placées sur une table d'agitation pendant 16h.
- L'eau est vidée et jetée. Les boîtes contenant les échantillons humides sont pesées. Les échantillons sont retirés des boîtes et disposés sur des grilles en plastique pour permettre un pré-séchage avant stabilisation ou séchage en étuve, en fonction du traitement considéré.

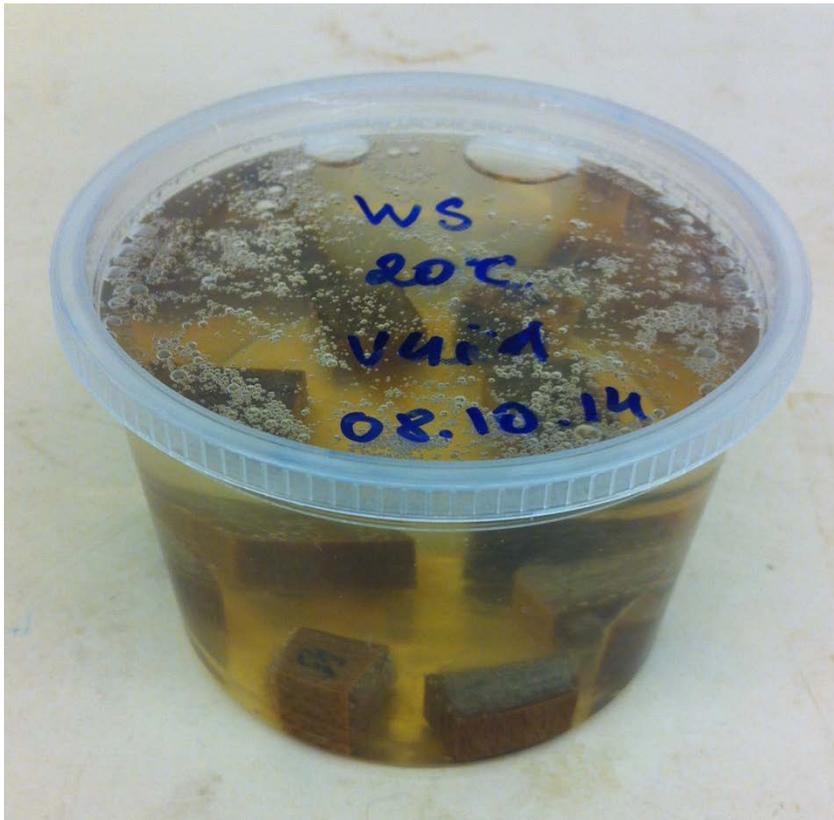


Figure 2 : Procédure de lessivage des échantillons traités avec une solution aqueuse d'acide pélargonique

3.7 Résistance biologique

L'essai de résistance biologique a été mené selon une procédure de criblage accéléré inspiré de Bravery (1978). Les échantillons de dimensions $15 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$ (TR x RT x L, figure 3), traités et lessivés selon la procédure décrite en 3.6.2 sont envoyés en stérilisation par rayonnement gamma puis placés sur le milieu de culture (40g de malte et 20g d'agar-agar par litre) inséminé par *Poria placenta*, *Coniophora puteana* ou *Trametes versicolor* contenu dans des boîtes de Pétri. L'exposition dure 6 semaines sous atmosphère contrôlée (22°C, 70% HR). La perte de masse est calculée selon l'équation 12 ci-dessous comme le rapport de la perte de masse due à l'exposition fongique et la masse initiale de l'échantillon (sèche ou stabilisée en fonction du traitement considéré) :

$$WL (\%) = \frac{w_{t,l,d} - w_{t,exp,d}}{w_{t,l,d}} \times 100 \quad \text{Eqn. 12}$$

où $w_{t,l,d}$ représente la masse de l'échantillon après traitement, lessivage et stabilisation ou séchage (en fonction du traitement considéré), et $w_{t,exp,d}$ la masse de l'échantillon après exposition fongique et stabilisation ou séchage (en fonction du traitement considéré).

L'humidité finale des échantillons dans le milieu de culture en fin d'essai est calculée selon l'équation 13 ci-dessous :

$$MC (\%) = \frac{w_{t,exp,w} - w_{t,exp,d}}{w_{t,exp,d}} \times 100 \quad \text{Eqn. 13}$$

où $w_{t,exp,w}$ représente la masse de l'échantillon humide juste après exposition fongique.

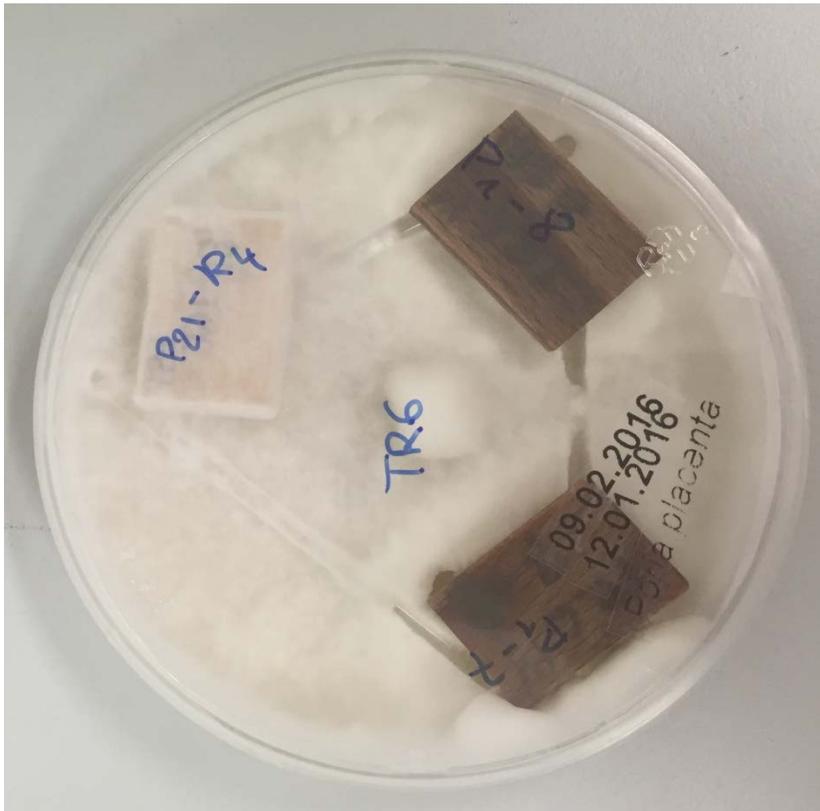


Figure 3 : Échantillons traités d'après le procédé TR6 après 4 semaines d'incubation avec poria placenta

4 Résultats

4.1 Relation bois / acide pélargonique

4.1.1 Diffusion dans la structure lignocellulosique

La structure lignocellulosique du bois est constituée de cellulose et d'hémicelluloses, qui sont les constituants hydrophiles de la matière, et de lignine, qui est la matrice maintenant les fibres celluloses entre elles. Pour une efficacité de traitement optimale, la diffusion des produits de stabilisation dans l'ultra-structure du matériau est recherchée. Elle permet en effet de modifier les éléments hydrophiles du bois directement, au lieu de freiner l'absorption d'eau indirectement par obturation des capillarités comme le ferait un traitement par remplissage des lumens (ou vides cellulaires). La modification chimique du bois repose ainsi principalement sur des traitements capables de diffuser jusque dans les parois cellulaires du bois.

L'observation de la diffusion dans les parois est facilement mise en œuvre par mesure du volume du matériau. Partant de bois d'humidité inférieure au point de saturation des fibres (PSF, 30% d'humidité d'équilibre du bois ou H_{eq}), toute pénétration de fluide dans la paroi cellulaire provoque un gonflement. Au-dessus de 30% d'humidité d'équilibre du bois, les parois cellulaires sont saturées, et les dimensions ne varient plus avec l'augmentation d'humidité relative de l'air.

Le bois utilisé dans ce projet est toujours d'humidité inférieure à 30%. De cette façon, toute pénétration de fluide dans les parois cellulaires provoque une variation de volume permettant de conclure sur la bonne diffusion du traitement dans la structure cellulaire du matériau. De la même façon, lors d'un traitement thermique postérieur, d'un lessivage à l'eau ou d'une extraction, la diminution du volume du bois (comparaison à effectuer à conditions de stabilisation similaires) prouve un échappement de produit des parois cellulaires. Ces valeurs sont à corrélérer avec la prise de masse due à l'imprégnation. Une prise de masse sans gonflement montre une pénétration de produit dans les lumens uniquement.

Les valeurs de gonflement (retraits en valeurs négatives) relevées à chaque étape du projet sont reportées dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 1 : Valeurs de prise de masse et de gonflement à diverses étapes de traitement du bois

Variante	Prise de masse par imprégnation [%]	Gonflement imprégnation ¹ [%]	Gonflement fin de traitement ² [%]
PA	58.3 ± 3.6	-0.03 ± 0.3	1.7 ± 0.4
WS	49.0 ± 8.7	7.8 ± 1.6	10.1 ± 1.9
N1	59.5 ± 1.7	-0.5 ± 0.9	0.3 ± 0.3
N2	51.1 ± 3.3	-0.9 ± 0.8	-0.1 ± 0.4
B1	47.1 ± 4.9	/	17.4 ± 0.7
B2	49.5 ± 4.3	/	17.4 ± 0.6
TR1	59.0 ± 5.4	-0.07 ± 0.4	12.3 ± 1.6
TR2	49.8 ± 6.2	-0.9 ± 0.5	1.2 ± 0.7
TR3	51.3 ± 3.5	-1.3 ± 0.6	2.1 ± 0.6
TR4	50.0 ± 2.3	-1.0 ± 0.2	0.5 ± 0.3
TR5	59.4 ± 5.3	-0.6 ± 0.5	12.5 ± 1.6
TR6	46.3 ± 5.5	0.03 ± 0.2	0.5 ± 0.2
TR7	65.3 ± 7.1	4.4 ± 0.4	4.8 ± 0.7

¹ Gonflement/retrait du bois entre l'état initial et l'état imprégné

² Gonflement/retrait final du bois, après imprégnation et séchage ou stabilisation, en comparaison au bois avant imprégnation (séché ou stabilisé)

On observe une prise de masse par imprégnation substantielle dans le cas de tous les traitements. Ceci signifie qu'une quantité conséquente de produit a pu facilement pénétrer dans le bois, sans que l'application de surpression après l'étape de vide soit nécessaire.

Les valeurs de gonflement après imprégnation indiquent la localisation du produit de traitement dans le bois. Ainsi, seuls les traitements industriels WS et TR7 montrent une imprégnation des parois cellulaires sans traitement postérieur. Le produit WS étant en phase aqueuse, l'eau a vraisemblablement joué le rôle d'agent de transport dans les parois, d'autant plus que le gonflement augmente encore après séchage. Ce phénomène devrait être inversé si le gonflement après imprégnation était uniquement dû à l'eau contenue dans le produit puisque son évaporation induirait un rétrécissement des parois, ce qui n'est pas le cas. La composition du traitement TR7 n'est pas connue, mais les observations sont similaires à celles effectuées sur le traitement WS.

Les traitements TR1 et TR5 montrent un gonflement important du bois pendant l'étape de séchage (valeurs de gonflement en fin de traitement, tableau 1). Ce comportement était attendu, car la littérature a montré que les oligomères d'acide lactique sont stockés dans les lumens du bois après imprégnation, et ne pénètrent les parois cellulaires que sous l'action de la chaleur, ce qui a été attribué à la forte diminution de la viscosité des oligomères à cette température (Noël et al., 2009a/2009b).

Le volume final des échantillons imprégnés par les traitements B1 et B2 montre également une importante imprégnation des parois cellulaires, proche de la saturation.

Tous les autres traitements n'ont que faiblement diffusé dans les parois du bois lors de la stabilisation après imprégnation.

La présence du traitement dans les parois cellulaires est une donnée importante qui permet d'une part de comprendre le mécanisme de traitement de chaque variante, mais également d'imaginer une bonne stabilisation dimensionnelle une fois le bois mis en œuvre.

4.1.2 Fixation du traitement

La persistance du traitement dans le bois lors de sa mise en œuvre est mesurée par l'essai de lessivage à l'eau. La perte de masse par lessivage permet de quantifier la proportion de traitement toujours disponible dans le matériau. La mesure des variations de volume dues au lessivage permet de déterminer quelle était la localisation du produit dans la structure du bois avant lessivage. Un retrait signifie que le produit extrait provient en partie des parois cellulaires, alors que l'absence de variation dimensionnelle indique que le produit extrait provient totalement des lumens.

Tableau 2 : Valeurs de perte de masse (quantité de produit perdue / quantité de produit imprégnée) et de variations dimensionnelles dues au lessivage

Variante	Variation de masse de produit par lessivage [%]	Variation de dimensions par lessivage ¹ [%]
PA	-14.3 ± 2.7	/
WS	-38.0 ± 1.6	/
N1	-19.9 ± 3.1	8.3 ± 1.2
N2	-19.9 ± 2.0	9.8 ± 1.3
B1	-78.1 ± 2.3	-9.5 ± 1.4
B2	-67.0 ± 3.1	-4.8 ± 1.2
TR1	-4.1 ± 0.4	1.0 ± 0.9
TR2	-31.4 ± 2.1	8.8 ± 0.9
TR3	-43.5 ± 2.7	7.4 ± 1.3
TR4	-23.3 ± 2.0	8.6 ± 0.9
TR5	-48.4 ± 3.7	-0.8 ± 1.2
TR6	-23.6 ± 2.6	8.9 ± 0.9
TR7	-10.0 ± 3.2	2.7 ± 2.7

¹ Gonflement/retrait de l'échantillon après lessivage à l'eau et nouveau séchage ou stabilisation, en comparaison au bois après traitement complet (séché ou stabilisé)

Mis à part le traitement TR1, tous les traitements montrent une perte de masse significative par lessivage à l'eau. Il semble que la polymérisation *in-situ* des oligomères d'acide lactique a pu bloquer l'acide pélargonique dans la structure du bois dans une certaine mesure. Il s'agit donc d'un traitement prometteur. Le traitement TR5, dont les différences avec TR1 sont l'addition de 2% de chitosane et la durée de chauffage (5h pour TR5, 48h pour TR1) montre une perte de masse par lessivage à l'eau très élevée, due au fait que la polymérisation *in-situ* n'est pas assez avancée pour constituer des chaînes assez longues, capables de bloquer le traitement dans le bois. De même, selon les conditions définies dans ce travail, tous les autres traitements sont susceptibles de relâcher beaucoup de produit dans l'environnement tout au long de la durée de vie de l'objet. La perspective de répandre une quantité substantielle d'acide pélargonique, puissant herbicide, sur les lieux de mise en œuvre des objets traités n'est pas acceptable. La caractérisation des autres propriétés conférées, comme la résistance biologique ou la stabilité à l'humidité, permettront de mieux comprendre l'action des différents traitements, mais la perte de masse par lessivage est un facteur discriminant pour une utilisation du bois traité en extérieur.

Le traitement TR7, de composition inconnue, pourrait sans doute également faire l'objet d'améliorations pour obtenir une meilleure fixation dans le bois.

Les traitements TR1 et TR5 ne montrent pas de variation de dimensions des échantillons par lessivage. Cela signifie que la perte de masse observée consiste en un lessivage des composés en excès non fixés dans le bois et situés dans les vides cellulaires. Ces deux traitements avaient provoqué un gonflement lors du chauffage. Le produit est donc présent dans les parois et stable malgré l'étape sévère de lessivage.

Les traitements B1 et B2 avaient également provoqué un gonflement du bois, mais on observe ici un retrait consécutif au lessivage. Dans ce cas, c'est donc de la paroi cellulaire que le produit a été partiellement évacué, ce qui laisse supposer une diminution des propriétés de stabilisation dimensionnelle et de durabilité.

Les traitements N1, N2, TR2, TR3, TR4, TR6 et TR7 montrent un gonflement après lessivage qui pourrait laisser penser que l'eau a pu transporter une partie du traitement contenu dans les vides cellulaires jusque dans les parois. Ces traitements n'avaient pas créé de gonflement pendant le séchage. Dans les traitements TR2, TR3, TR4 et TR6, l'acide pélargonique est le composé majoritaire qui semble donc nécessiter un agent de transport pour pénétrer les parois.

Le lot de variantes testées présente donc un panel large de comportements qui devraient fournir une gamme large de propriétés, présentées dans le chapitre suivant.

4.1.3 Performances

4.1.3.1 Durabilité

En particulier pour l'application traverses de chemin de fer, la résistance du bois traité à l'attaque biologique est de la plus haute importance. Cette propriété est évaluée par essai d'exposition des échantillons à des souches fongiques sélectionnées qui consiste à mesurer la perte de masse provoquée par la dégradation fongique des pièces traitées en comparaison aux pièces non traitées. Les conditions d'essais (température, humidité, durée) sont précisément contrôlées. Un essai à blanc permet également de déterminer le facteur de correction, c'est-à-dire la perte de masse mesurée après exposition dans un milieu de culture non inoculé.

Les figures ci-dessous (figure 4-10) présentent les résultats de durabilité de toutes les variantes. Sur chacune apparaît la perte de masse observée avec chaque traitement, ainsi que la perte de masse des références exposées seules et des références exposées avec les échantillons traités. De plus, lorsque l'humidité est trop élevée pour que la valeur d'essai soit concluante (selon les spécifications de la norme EN113), les valeurs sont encadrées en rouge, mais sont présentées à titre informatif.

Dans les figures suivantes, le facteur de correction est inclus dans le calcul de perte de masse sauf spécification contraire.

Traitements PA et WS

Les traitements PA et WS ont été soumis aux souches *Trametes versicolor* et *Poria placenta*.

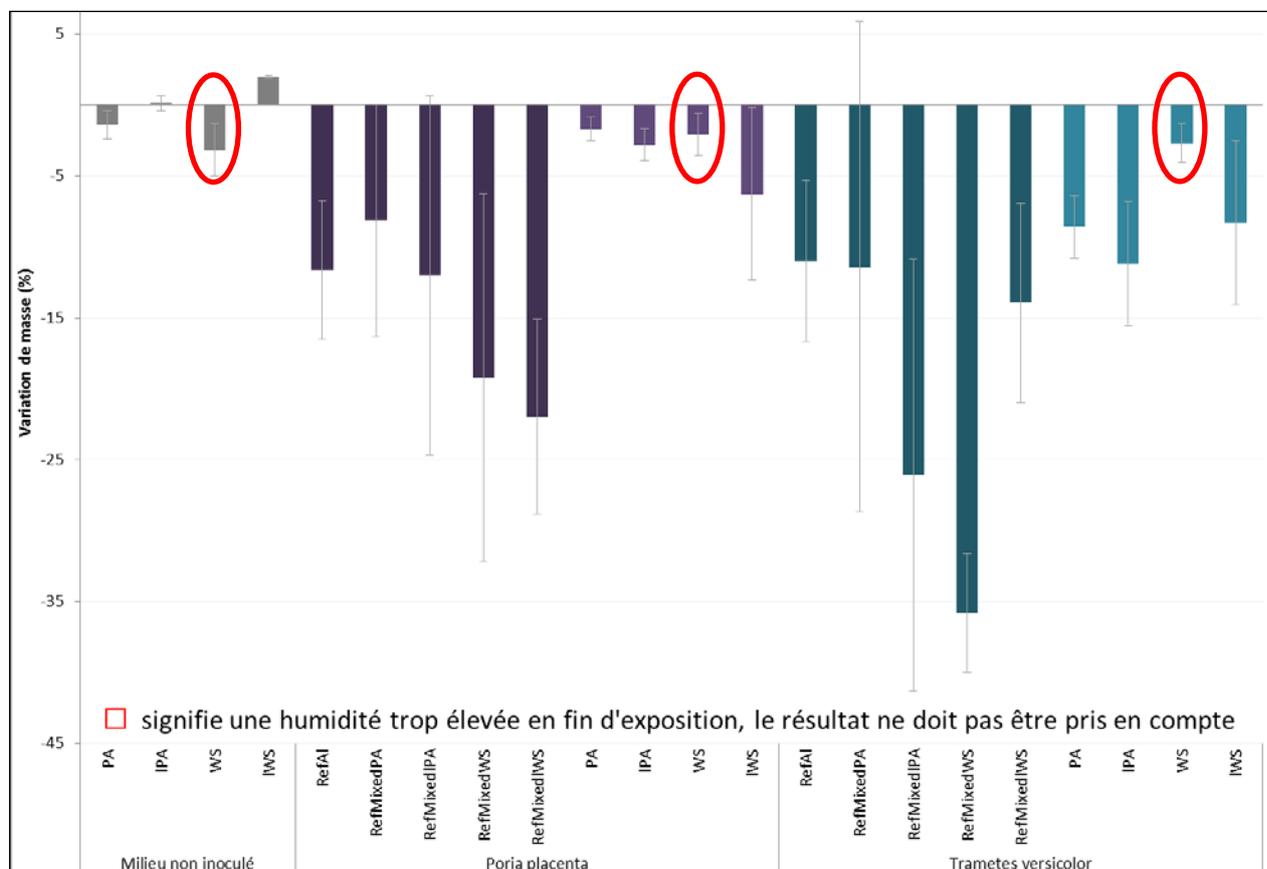


Figure 4 : perte de masse des échantillons traités par PA et WS, ayant subi le lessivage à l'eau (IPA et IWS) ou pas, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefAl) ou en présence d'échantillons traités (RefMixedPA, RefMixedIPA, RefMixedWS, RefMixedIWS)

La résistance fongique des échantillons testés est dépendante de la souche à laquelle ils sont exposés, mais dans les deux cas, la perte de masse des échantillons traités est faible en regard de la perte de masse des échantillons références qui attestent de la virulence du champignon lignivore.

Les références exposées seules montrent une perte de masse généralement inférieure à celle des références exposées en présence d'échantillons traités. On peut expliquer ce phénomène par une concentration de l'attaque fongique sur l'échantillon non traité (exposé avec 2 échantillons traités peu attaqués).

La résistance des échantillons traités PA et WS, lessivés ou non, est meilleure vis-à-vis de *Poria placenta* que *Trametes versicolor*.

Dans tous les cas, le lessivage influence négativement la durabilité. De plus, le traitement WS non lessivé conduit à une humidité en fin d'essai trop élevée pour que les résultats soient exploitables. Cette observation est en accord avec la prise de masse notée lors du séchage des échantillons traités WS, qui indique une hydrophilie élevée du bois ainsi traité. Le lessivage induit donc une grande perte de produit qui impacte directement la durabilité.

Le traitement PA ne confère pas une telle hydrophilie au bois, le lessivage induit une perte de produit inférieure, et la durabilité s'en trouve moins impactée.

Il apparaît de cette première série d'essai de résistance fongique que seul le traitement PA démontre une efficacité intéressante, après exposition à l'une des souches seulement. Une modification des traitements est nécessaire de façon à réduire la lessivabilité du produit tout en conservant l'efficacité antifongique.

Traitements N1, N2, B1 et B2

Les traitements N1, N2, B1 et B2 ont été soumis aux souches *Trametes versicolor* et *Coniophora puteana*.

La valeur de perte de masse est normalement déterminée sur échantillons lessivés. En effet, en application réelle, le bois traité exposé à l'extérieur est systématiquement soumis aux intempéries et subit un lessivage dû à l'eau de pluie.

Parce que les coefficients de correction sont élevés pour ces quatre traitements, mais en particulier les traitements N1 et N2, les résultats sont présentés corrigés et non corrigés pour faciliter la compréhension. Ces fortes pertes de masse en cours d'essai de durabilité fongique d'échantillons préalablement lessivés sont une indication de la faible fixation du traitement dans le bois et gênent l'interprétation.

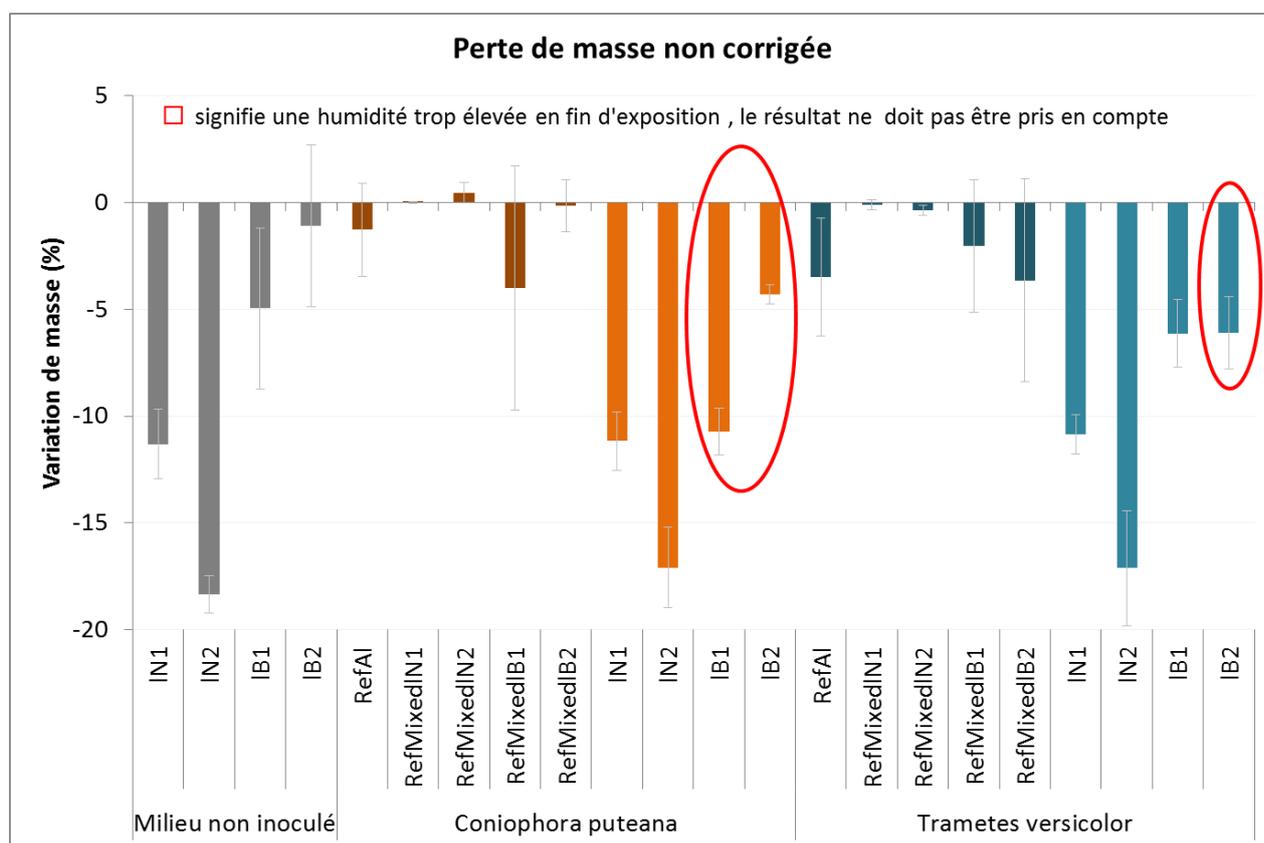


Figure 5 : perte de masse non corrigée des échantillons traités par N1, N2, B1 et B2, ayant subi le lessivage à l'eau, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefAI) ou en présence d'échantillons traités (RefMixedIN1, RefMixedIN2, RefMixedIB1, RefMixedIB2)

La forte perte de masse sur le milieu de culture non inoculé des échantillons N1 et N2 n'est pas expliquée. Les échantillons ayant déjà été lessivés, une telle perte supplémentaire de produit n'était pas attendue. La perte de masse sur milieux inoculés par *Coniophora puteana* ou *Trametes versicolor* d'échantillons traités N1 et N2 conduit à une perte de masse équivalente. Il est toutefois impossible de déterminer la cause exacte de cette perte, qui peut être due à une action combinée de l'attaque fongique et du lessivage dans le milieu. C'est pourquoi les résultats corrigés ne doivent pas être présentés seuls dans ce cas.

Les traitements B1 et B2 montrent une autre limite : dans presque tous les cas, l'humidité en fin d'essai de durabilité est trop élevée pour que l'essai soit valide. Ceci est dû à la forte hydrophilie du produit précipité dans le bois et a déjà été constaté dans des travaux passés de minéralisation du bois, mais pas en combinaison avec l'acide pélargonique.

Dans cette série d'essais, les résultats ne sont pas significativement différents en fonction de la souche fongique considérée.

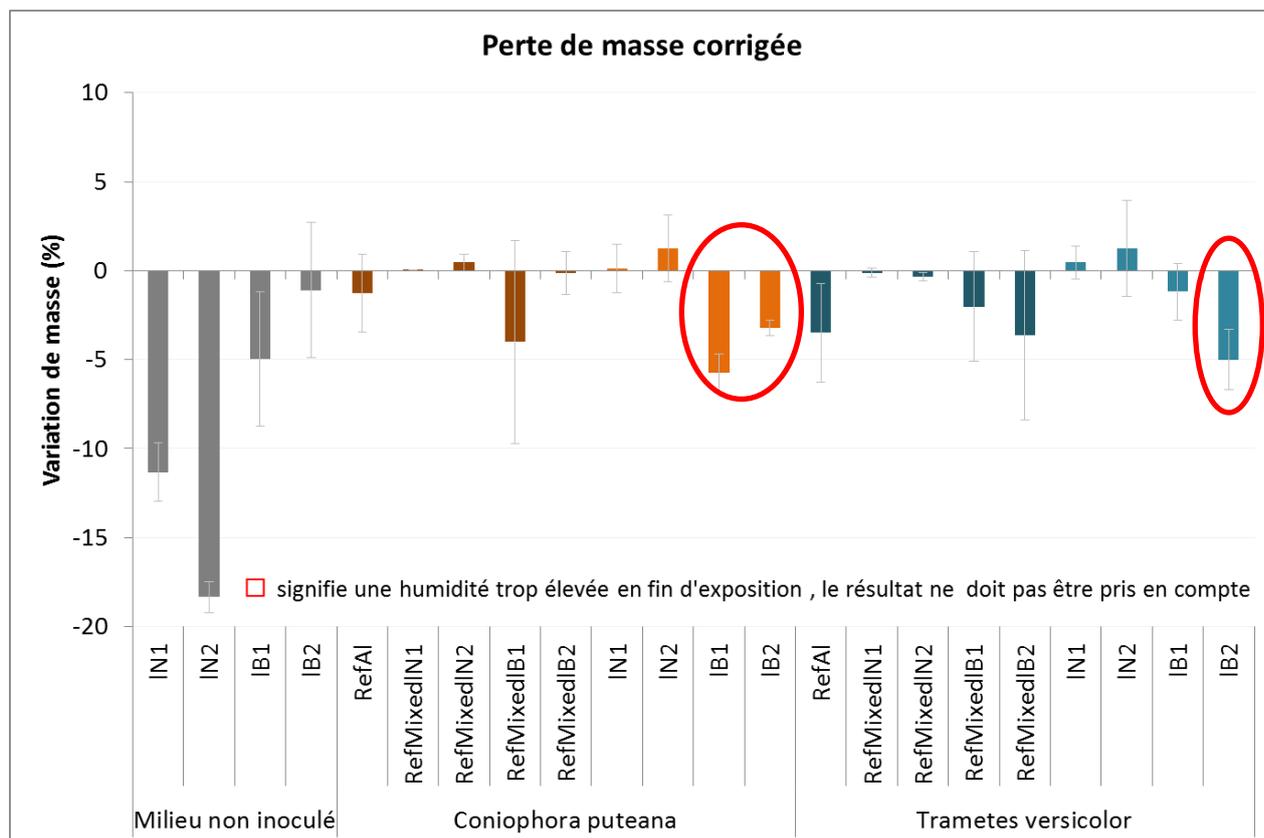


Figure 6 : perte de masse corrigée des échantillons traités par N1, N2, B1 et B2, ayant subi le lessivage à l'eau, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefA1) ou en présence d'échantillons traités (RefMixedIN1, RefMixedIN2, RefMixedIB1, RefMixedIB2)

La correction de la perte de masse, partant du postulat que le produit est délavé du bois de la même façon sur un milieu non inoculé et inoculé, est représentée sur la figure 3. Selon cette hypothèse, les traitements N1 et N2 feraient preuve d'une excellente efficacité antifongique. Les traitements B1 et B2 en revanche montrent une perte de masse de 5% au moins, valeur qui ne peut pas être prise en compte.

Cette deuxième série d'essai met l'accent une nouvelle fois sur l'importance de la fixation du produit dans la structure du bois.

Traitements TR1, TR2, TR3, TR4, TR5, TR6 et TR7

Les traitements TR1 à TR7 ont été soumis aux souches *Trametes versicolor* et *Poria placenta*. La perte de masse des échantillons références exposés seuls montre la virulence des deux souches.

Dans presque tous les cas (à l'exception de TR1 et TR5) la perte de masse dans le milieu non inoculé, servant de facteur de correction, est très importante. Ceci montre de nouveau un problème de délavage du produit dans les conditions de cet essai. De nouveau, les figures sont présentées une première fois non corrigées puis avec correction.

Dans cette série, très peu d'échantillons montrent une humidité finale excédant la limite acceptée par la norme. Leurs valeurs de perte de masse ont été sorties des moyennes. Toutes les informations présentées sur les figures 7 à 10 sont donc exploitables.

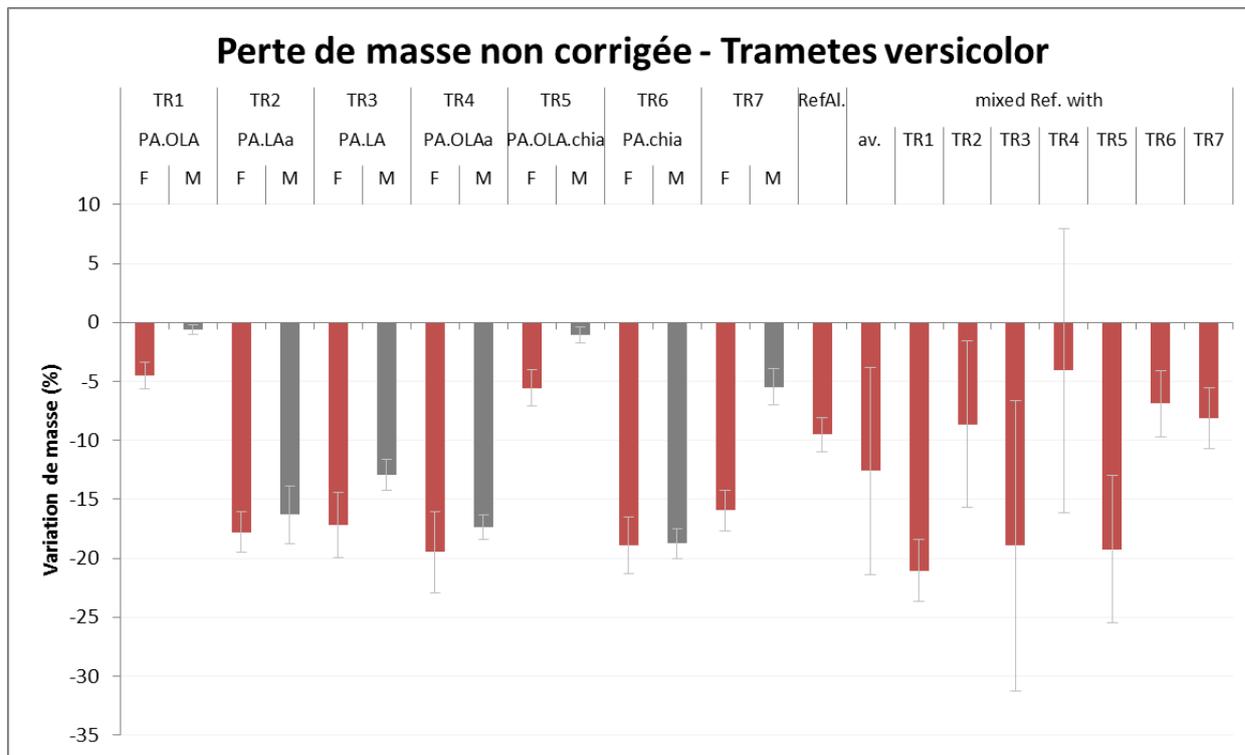


Figure 7 : perte de masse non corrigée des échantillons TR1 à TR7 (F=fungi, M=medium), lessivés, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefAl.) ou en présence d'échantillons traités (MixedRef. with, av. = moyenne) - Trametes versicolor

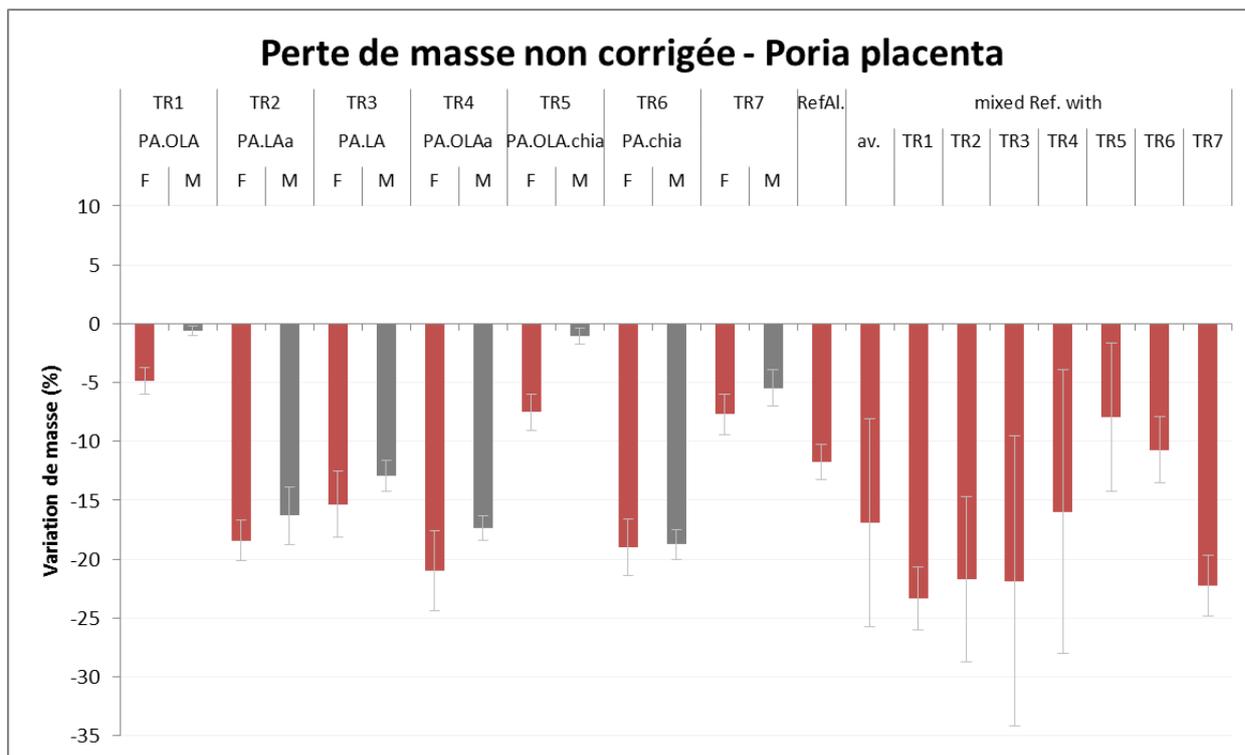


Figure 8 : perte de masse non corrigée des échantillons TR1 à TR7 (F=fungi, M=medium), lessivés, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefAl.) ou en présence d'échantillons traités (MixedRef. with, av. = moyenne) - Poria placenta

Sur les figures 7 à 10, la constitution des traitements TR1 à TR7 est rappelée par les codes suivants :

- PA.OLA: acide pélargonique / oligomères d'acide lactique, 50m/m
- PA.LAa: acide pélargonique (98%) / acide lactique (2%), m/m (a=additif)
- PA.LA: acide pélargonique (90%) / acide lactique (10%), m/m
- PA.OLAa: acide pélargonique (98%) / oligomères d'acide lactique (2%), m/m (a=additif)
- PA.OLA.chia: acide pélargonique (49%) / oligomères d'acide lactique (49%) / chitosane (2%), m/m (a=additif)
- PA.chia: acide pélargonique (98%) / chitosane (2%), m/m (a=additif)

La perte de masse des échantillons non traités exposés en présence d'échantillons traités ne permet pas ici de conclure de façon définitive sur un éventuel effet biocide de l'un ou l'autre traitement. Une perte de masse plus importante que les échantillons non traités exposés seuls pourrait signifier une concentration de l'activité du champignon sur ces pièces, puisque l'échantillon traité n'est pas reconnu par le champignon comme matière nutritive. Une perte de masse inférieure à celle des échantillons non traités exposés seuls pourrait signifier que le produit lessivé ou évaporé des échantillons traités exposés avec, aurait un effet biocide indirectement transmis dans le milieu de culture. Ici, les résultats divergent entre les deux souches et ne sont pas statistiquement exploitables. L'information la plus importante est la virulence des deux souches démontrée par une perte de masse importante de tous les échantillons références.

Des figures 7 et 8, on peut conclure que les traitements TR1 et TR5 semblent plus performants, car leur tenue dans le bois est substantiellement meilleure (très faibles valeurs de perte de masse sur milieu non inoculé). Ces deux traitements suivent un procédé qui comporte une étape de séchage à 140°C qui est vraisemblablement la garantie d'une bonne fixation du produit dans le bois, grâce à la polymérisation *in-situ* des oligomères d'acide lactique. La durée de cette étape de séchage (48h pour TR1, 5h pour TR5) ne montre pas d'influence sur la tenue du produit après lessivage dans le milieu non inoculé.

Les traitements non chauffés (TR2, TR3, TR4, TR6 et TR7) sont sujets à une importante perte de masse. Celle-ci est toutefois principalement due à un délavage du produit dans le milieu. Ce délavage, intervenant pourtant après un lessivage à l'eau sévère, est la preuve d'une absence de fixation dans le bois. Ces traitements ne sont donc pas satisfaisants en l'état.

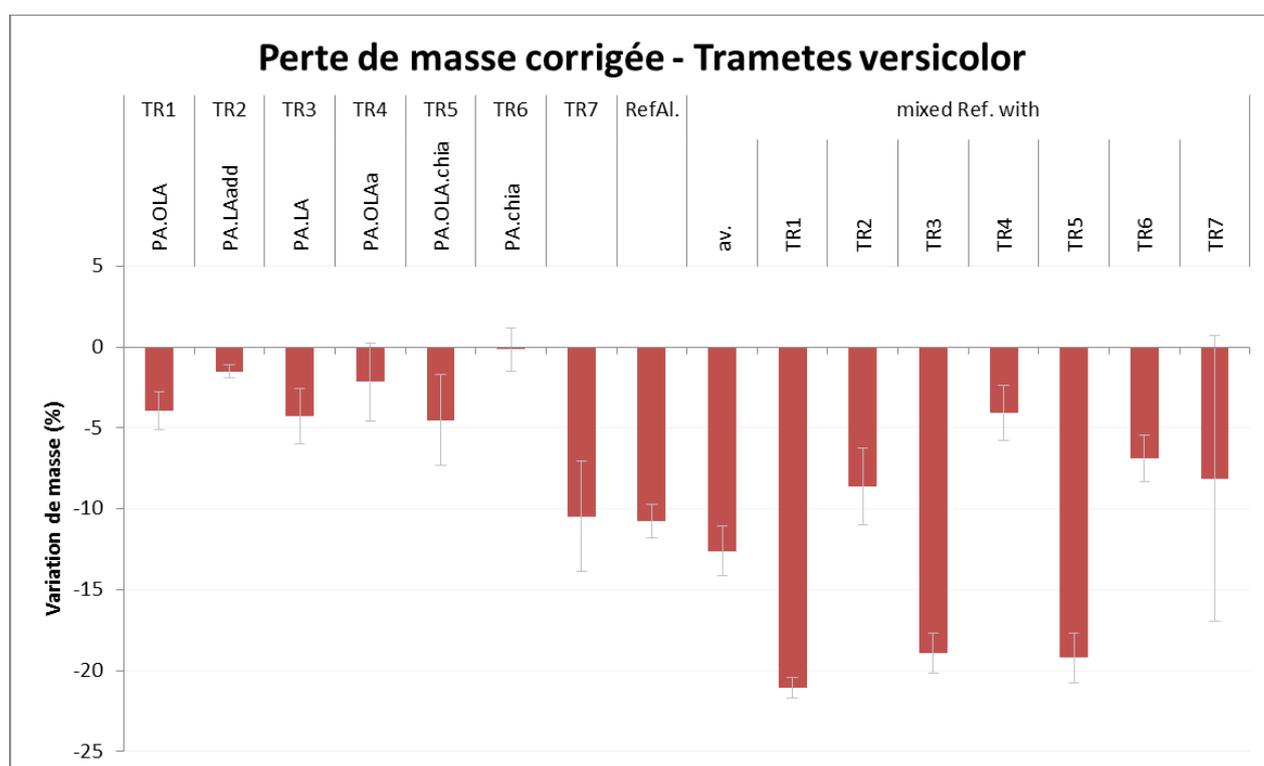


Figure 9 : perte de masse corrigée des échantillons TR1 à TR7, lessivés, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefAl.) ou en présence d'échantillons traités (MixedRef. with, av. = moyenne) –Trametes versicolor

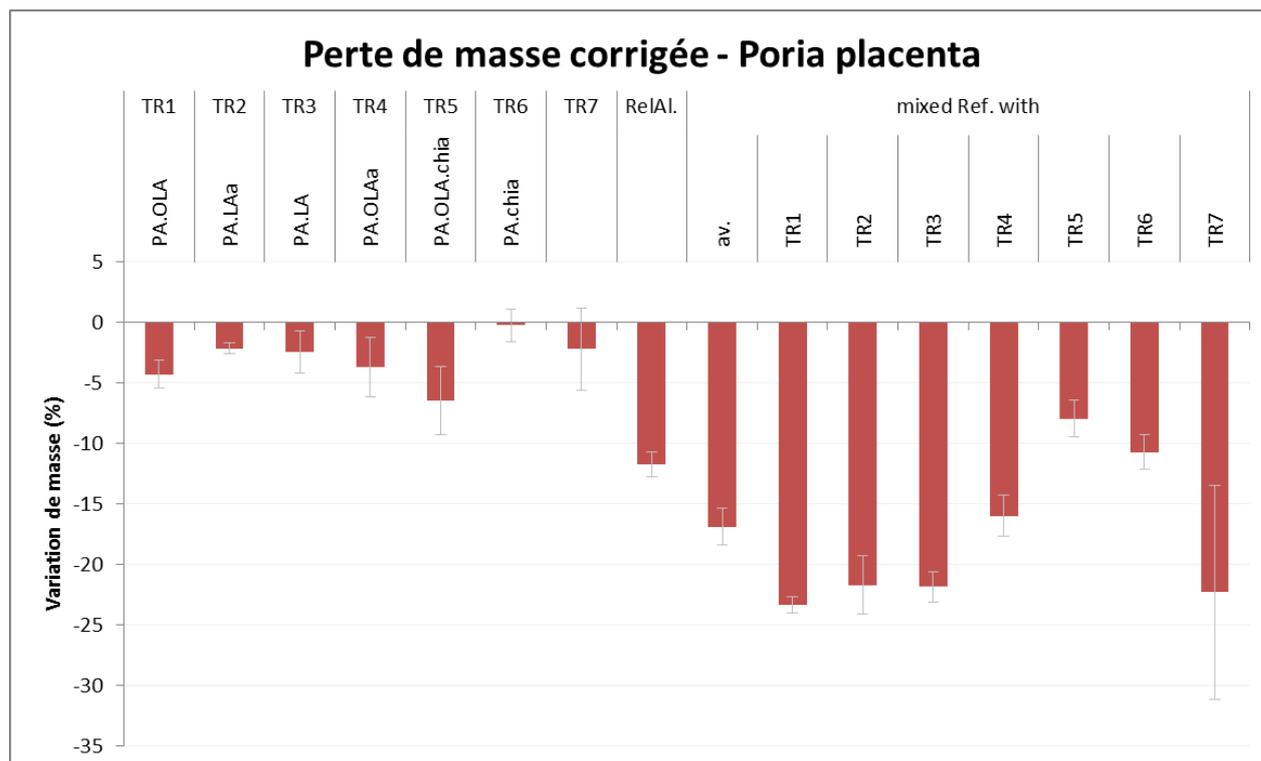


Figure 10 : perte de masse corrigée des échantillons TR1 à TR7, lessivés, ainsi que des échantillons non traités exposés seuls (RefAl.) ou en présence d'échantillons traités (MixedRef. with, av. = moyenne) –Poria placenta

La perte de masse corrigée montre ici une classification logiquement différente des traitements entre eux. Elle est généralement inférieure à 5%, pour les deux souches fongiques. Malgré tout, la forte perte de masse dans les milieux non inoculés observée sur les figures 7 et 8 reste un paramètre limitant.

Les traitements TR1 et TR5 donnant des résultats similaires, il semble que l'addition de chitosane n'a pas d'effet bénéfique sur la durabilité du bois ainsi traité. Aucun des agents utilisés comme additifs dans l'acide pélagronique n'a permis d'éviter le délavage de produit dans le milieu non inoculé (TR2, TR4, TR6). Le mélange acide pélagronique / acide lactique n'a pas été chauffé. Cette étape aurait provoqué une évaporation partielle de l'acide pélagronique, c'est pourquoi il a été choisi de l'éviter. Pour initier la polymérisation *in-situ* de l'acide lactique, c'est une étape pourtant nécessaire, qui apparaît comme la solution à tester dans de futurs travaux pour tenter de fixer le traitement dans le bois. Le traitement industriel TR7 montre un lessivage de plus de 5% dans le milieu non inoculé. De plus, la perte de masse corrigée est identique à celle des références lors de l'exposition à *Trametes versicolor*. Elle est inférieure, mais avec un écart-type élevé, dans le cas de l'exposition à *Poria placenta*. La composition du traitement TR7 n'ayant pas été communiquée, il est impossible de proposer des axes d'amélioration, mais la principale attention devra être portée à la fixation du produit dans le bois, lors de travaux futurs.

Conclusion générale - Durabilité

L'exposition des échantillons traités selon tous les traitements considérés à plusieurs souches fongiques, toujours deux pour comparaison, a permis d'évaluer le potentiel de chaque traitement en matière de durabilité ainsi que des axes d'amélioration.

Les produits PA et WS, qui montrent pourtant des valeurs de perte de masse importantes par lessivage à l'eau (tableau 2), ne dépassent pas une perte de masse de 3% par exposition sur milieu de culture non inoculé (pour les échantillons non lessivés). En revanche, les résultats diffèrent en fonction de la souche fongique. Une très bonne résistance à *Poria placenta* est notée, mais n'est pas suffisante avec *Trametes versicolor*. L'effet antifongique n'est donc pas suffisant, en tous cas pour une application aussi exigeante que les traverses de chemin de fer.

Les traitements N1 et N2, pourtant préalablement lessivés, montrent une perte de masse très élevée sur milieu de culture non inoculé. La perte de masse étant identique sur milieu de culture inoculé, on obtient une excellente valeur corrigée, mais qui est difficile à attribuer à un effet antifongique fort. La forte perte de masse limite de toutes façons les potentialités d'application. La perte de masse des échantillons traités B1 et B2 est très élevée par lessivage à l'eau. Sur milieu de culture non inoculé, elle est acceptable, surtout pour le traitement B2. En revanche, l'humidité finale des échantillons après exposition est trop élevée pour que les résultats soient exploitables, dans le cas de B1 et B2 avec *Coniophora puteana* et B2 avec *Trametes versicolor*. En effet, lorsque l'humidité dans la boîte de Pétri est trop élevée, le développement fongique est très largement ralenti. La forte hydrophilie du traitement, couplée à la très faible résistance au lessivage, est un facteur limitant. Il reste un travail conséquent de développement à effectuer selon le principe de fixation de l'acide pélargonique par création de sels dans la structure du bois. Plusieurs autres co-réactifs pourraient être envisagés et conduire à une réaction plus avancée.

Parmi les traitements TR1 à TR7, le plus prometteur est le traitement TR1 chauffé suffisamment longtemps qui montre à la fois une bonne fixation dans la structure et une bonne résistance à l'attaque fongique. L'efficacité peut être attribuée à la polymérisation *in-situ* des oligomères d'acide lactique qui semblent bloquer l'acide pélargonique dans une certaine mesure. Le bénéfice de l'acide pélargonique n'est pourtant pas démontré ici, car des études antérieures ont montré une efficacité similaire des oligomères d'acide lactique seuls (Noël et al., 2014, 2015).

4.1.3.2 Stabilité dimensionnelle

Stabiliser les dimensions du bois ouvre des potentialités d'application larges en extérieur. Entre autres, les ouvertures/fermetures de menuiseries et la tenue des vernis sont par exemple largement améliorées lorsque les dimensions du bois sont bloquées... Dans le cadre du traitement de traverses de chemin de fer, la stabilité dimensionnelle n'est pas un paramètre fondamental. Cependant, pour bloquer les dimensions du bois, un travail dans la paroi cellulaire est nécessaire. Ceci implique généralement une diminution de l'hydrophilie qui conduit également à un développement fongique ralenti. C'est pourquoi les deux notions sont liées. L'hydrophilie est rapportée par l'EMC (ou humidité d'équilibre dans les conditions d'essai) qui est mesurée par stabilisation du bois traité en atmosphère humide (ou plongé dans l'eau). Le même essai permet donc d'obtenir plusieurs informations.

Le tableau 3 ci-dessous compile toutes les valeurs d'ASE et d'EMC de toutes les variantes testées.

Tableau 3 : Valeurs d'ASE et d'EMC du bois traité et non traité exposé à plusieurs atmosphères : 23°C/100% humidité relative ; plongé dans l'eau liquide ; 23°C/100% humidité relative après lessivage

Variante	ASE _{100%RH} ¹ [%]	EMC _{100%RH} ¹ [%]	ASE _{liquide} ² [%]	EMC _{liquide} ² [%]	ASE _{100%RH après lessivage} ³ [%]	EMC _{100%RH après lessivage} ³ [%]
Référence	/	20.7	/	80.9	/	20.1
PA	-16.5	15.6	/	/	/	/
WS	29.0	15.5	/	/	/	/
N1	-4.7	19.7	6.0	39.5	0.7	30.0
N2	-4.5	17.2	4.7	42.6	2.4	17.0
B1	102.4	40.3	99.4	46.9	101.7	29.7
B2	103.9	36.8	100.0	47.6	103.9	27.2
TR1	49.5	28.7	54.0	83.6	/	/
TR2	-5.6	27.6	2.6	38.1	/	/
TR3	23.0	39.0	13.9	37.8	/	/
TR4	-3.7	23.6	3.8	38.8	/	/
TR5	51.4	59.7	51.9	60.9	/	/
TR6	5.5	22.6	6.2	37.8	/	/
TR7	4.3	19.4	2.8	36.1	/	/

¹ASE et EMC mesurées après stabilisation de la masse du bois à 23°C et 100% d'humidité relative

²ASE et EMC mesurées après stabilisation de la masse du bois plongé dans l'eau à 23°C

³ASE et EMC mesurées après stabilisation de la masse du bois, ayant préalablement été lessivé, à 23°C et 100% d'humidité relative

Exposition à 23°C / 100% humidité relative, échantillons non lessivés

En comparaison aux témoins, dont l'humidité d'équilibre atteint 20.7%, les traitements B1, B2 et TR1 à TR6 conduisent à une humidité d'équilibre plus élevée du bois ainsi traité, avec des résultats d'ASE très variables. Les traitements B1 et B2 provoquent une humidité d'équilibre très supérieure aux références tout en garantissant une stabilité dimensionnelle parfaite. Ce cas de figure est intéressant du point de vue du blocage du volume du bois malgré exposition extérieure, mais la forte hydrophilie du traitement est ici de nouveau mise en évidence par la prise de masse. Les traitements TR1 et TR5, qui ne diffèrent que par la durée de chauffage et la présence de 2% de chitosane, présentent la même ASE mais une EMC beaucoup plus élevée dans le cas de TR5. Ceci est vraisemblablement dû à une plus grande proportion de courts oligomères moins polymérisés que par chauffage long (TR1). Ceux-ci sont plus hydrophiles. La quantité d'acide lactique présente en mélange avec l'acide pélargonique montre une importante signification, comme on peut observer entre les traitements TR2 (2% d'acide lactique) et TR3 (10% d'acide lactique). En effet, TR2 donne des résultats intermédiaires entre PA et TR3, avec une ASE améliorée par rapport à PA mais moins bonne que TR3, et une EMC augmentée par rapport à PA mais inférieure à TR3. Globalement, une forte EMC n'est pas souhaitée, mais elle est ici corrélée avec une amélioration de l'ASE, qui ne résulte pas ici de la polymérisation *in-situ* de l'acide lactique présent puisque les échantillons ne sont pas chauffés. On note également une très légère amélioration lorsque l'acide lactique présent dans le mélange est pré-polymérisé (TR4 en comparaison à TR2). La présence de chitosane dans le mélange montre également une amélioration significative des propriétés (TR6 en comparaison à PA). Toutefois, l'ASE reste très faible et l'EMC comparable aux références non traitées.

Les traitements industriels non modifiés (PA, WS, N1, N2 et TR7) conduisent à une légère réduction de l'EMC d'équilibre mais aucune stabilisation dimensionnelle, sauf le traitement WS qui semble plus prometteur.

Exposition à l'eau liquide, échantillons non lessivés

Tous les traitements diminuent drastiquement l'EMC d'équilibre en comparaison aux références non traitées, sauf le traitement TR1, qui induit pourtant une valeur d'ASE très satisfaisante. Le traitement TR5 donne également une valeur d'EMC élevée et une bonne ASE. Les traitements TR1 et TR5 pénètrent dans les parois cellulaires et sont susceptibles d'induire des micro-fissures qui permettent une plus grande entrée d'eau sans modifier les dimensions. Les traitements B1 et B2 montrent de nouveau une ASE parfaite, ce qui signifie que les dimensions du bois ne varient pas du tout par trempage dans l'eau, et diminuent l'EMC de moitié par rapport aux témoins. Ces résultats sont toutefois à nuancer par les valeurs de lessivage très importantes observées avec ces deux traitements. Les traitements TR2, TR3, TR4 et TR6 conduisent à une EMC similaire, mais les valeurs d'ASE diffèrent. De nouveau, l'ASE augmente avec la quantité d'acide lactique présente dans le mélange (TR2 et TR3). L'influence de la pré-polymérisation de l'acide lactique est de nouveau légèrement bénéfique (TR4). L'addition de chitosane (TR6) ne suffit pas pour apporter une stabilité dimensionnelle intéressante au bois ainsi traité.

Tous les traitements industriels réduisent l'EMC de moitié mais ne confèrent pas de stabilité dimensionnelle au bois ainsi traité.

Exposition à 23°C / 100% humidité relative, échantillons lessivés

Les traitements de la seconde série, en particulier B1 et B2, ont montré un lessivage très élevé. De façon à déterminer l'influence du lessivage sur les propriétés physiques du bois, les échantillons ont été soumis de nouveau à l'essai d'ASE à humidité saturée et température contrôlée. L'ASE obtenue par traitements B1 et B2 après lessivage n'est pas altérée et reste à 100%. L'EMC est de plus légèrement inférieure à celle obtenue sur la série d'échantillons non lessivés. Il semble donc que les traitements B1 et B2 pourraient être vraiment prometteurs si une étape de lessivage à l'eau était ajoutée au procédé de fabrication.

Les traitements N1 et N2 lessivés montrent une ASE légèrement améliorée mais proche de zéro. L'EMC n'est pas modifiée de la même façon par les deux traitements, mais n'est en tous cas pas diminuée.

4.2 Focus sur l'acide pélargonique modifié

4.2.1 Modifications et raisons

Une des limites de l'acide pélargonique utilisé sans modification est un fort lessivage à l'eau. L'acide pélargonique produit par Novamont est issu de ressources renouvelables mais n'en reste pas moins un puissant herbicide qui ne doit pas être répandu dans la nature de façon triviale. Trouver un moyen chimique ou physique de fixer l'acide pélargonique dans la structure du bois est fondamental. Dans ce projet, plusieurs approches ont été considérées.

Fixation par chauffage

La première a consisté à soumettre les échantillons de bois imprégné à un chauffage en étuve qui aurait pu permettre une pénétration du produit plus en profondeur dans le bois, par diminution de la viscosité, ou même par évaporation partielle du produit. Les produits PA et WS ont ainsi été séchés pendant 24h à 23°C, chauffés 24h à 70°C ou chauffés 24h à 103°C et les valeurs de gonflement, d'ASE et d'EMC associées ont été mesurées.

Tableau 4: perte de masse de produit imprégné pendant le chauffage

	PA	WS
23°C	- 6.6% ± 1.1%	19.5% ± 4.9%
70°C	39.7% ± 11.9%	66.6% ± 1.6%
103°C	92.1% ± 7.9%	77.1% ± 2.6%

Malgré la volatilité des produits, après 24h de chauffage à 103°C, il reste près de 10% de PA et 23% de WS dans le bois. De plus, on peut observer que PA favorise l'absorption d'humidité puisque qu'un gain de masse de 6.6% est observé pendant la stabilisation à 23°C/50% d'humidité. Ce gain de masse provoque un gonflement de 2.3%. En revanche, la solution aqueuse WS sèche dans le bois et conduit logiquement à une perte de masse à 23°C. Le séchage à chaud des échantillons imprégnés de WS induit un retrait de 5% du fait de l'évaporation de l'eau qui avait préalablement diffusé dans les parois cellulaires.

Fixation par précipitation

La modification de l'acide pélargonique en pelargonate de sodium avait pour objectif de le rendre réactif au chlorure de calcium, de façon à faire précipiter les deux composés dans la structure du bois. Le sel inorganique ainsi formé n'est pas toxique mais pourrait réduire l'accès de la matière aux agents de dégradation du bois. Une bonne pénétration des constituants du traitement dans les parois cellulaires est observée, ce qui a pour effet de bloquer les dimensions.

Fixation par polymérisation in-situ

Les oligomères d'acide lactique ont démontré leur capacité à polymériser *in-situ* (Noël et al., 2009a, 2009b, 2011). Cette polymérisation a démontré qu'une réelle attache physique se crée entre les chaînes d'oligomères d'acide lactique et les polymères constitutifs du bois (cellulose, hémicelluloses principalement). L'acide pélargonique pourrait donc ainsi être fixé dans le réseau moléculaire des polymères d'acide lactique.

Modification par divers additifs

L'acide lactique comme additif (à 2% et 10%) a été considéré pour sa capacité biocide déjà démontrée (Barbosa-Canovas et al., 1998 ; Coleman and Clausen, 2008). De la même façon, le chitosane est souvent cité dans la littérature comme agent de conservation grâce à ces propriétés antifongiques et antimicrobiennes, en combinaison ou pas avec divers produits (Fimbeau et al., 2006), également comme agent de compatibilisation dans le PLA, ou acide polylactique (Rasal et al., 2010 ; Wu and Wu, 2006). Il n'a pas été trouvé de combinaison acide pélargonique / chitosane à ce jour, c'est pourquoi celle-ci a été testée dans le présent projet.

4.2.2 Performance conférée

Fixation par chauffage

Les propriétés physiques des traitements PA et WS selon 3 températures de séchage apparaissent dans le tableau 5 ci-dessous. Dans tous les cas, le lessivage a un effet négatif sur les propriétés. Le gonflement est toujours plus important sur échantillons lessivés. PA, qui confère une légère stabilisation des dimensions sans lessivage, conduit à un gonflement supérieur à celui des références quand les échantillons sont lessivés. Toutefois, on note un léger effet de la température de séchage après traitement puisque le gonflement des échantillons PA lessivés va en décroissant avec l'augmentation de la température. Etant donnée la forte perte de masse de produit par lessivage, la perte de propriétés semble logique. Les échantillons traités WS présentent un comportement très différent. Séchés à 23°C, il reste une quantité d'eau libre non négligeable dans les parois cellulaires qui occupe la place des molécules d'eau qui seraient susceptibles d'entrer dans la structure par exposition à 100%RH. Plus la température de séchage augmente, plus l'eau est évaporée, plus il y a de place dans les parois cellulaires pour une addition d'eau supplémentaire qui va créer un gonflement. Il est très intéressant de noter, dans le cas du traitement WS après lessivage, que malgré une perte de produit quasi-totale, il reste une efficacité substantielle. En effet, le gonflement des échantillons traités WS et lessivés est de 5% environ inférieur à celui des références non traitées.

Tableau 5 : perte de masse par lessivage à l'eau et gonflement lors de l'exposition à 100% d'humidité relative pendant 200h de la série d'échantillons traitée par PA ou WS et séchée à différentes températures

		Perte de masse par lessivage [%]	Gonflement _{200h à 100%HR} [%] échantillons non lessivés	Gonflement _{200h à 100%HR} [%] échantillons lessivés
Référence non traitée		/	16.4	16.4
PA	23°C	27	15.1	19.1
	70°C	62	15.8	18.4
	103°C	86	15.7	17.4
WS	23°C	62	1.8	11.6
	70°C	99	8.9	11.3
	103°C	97	9.6	10.9

Le produit WS devrait être évalué de façon plus détaillée dans des travaux futurs, de façon à déterminer les raisons d'un tel comportement. En l'état du développement, il n'est pas satisfaisant du fait de l'extrême perte de masse par lessivage qui va se produire dans la nature sans aucun doute, et qui est synonyme de coût de produit, en plus d'une pollution des sols.

Fixation par précipitation

Le même constat a été formulé dans les paragraphes précédents : le taux de lessivage très important des produits B1 et B2 limite leur développement. Cependant, la stabilisation dimensionnelle obtenue est excellente. Le problème de la forte hydrophilie de ces traitements se retrouve dans l'inexploitabilité de la plupart des résultats de résistance à l'attaque fongique. L'expertise de Novamont dans la modification de l'acide pélargonique dans le cadre de cette approche en particulier aurait été très bénéfique et aurait peut-être permis de précipiter dans la structure du bois un sel insoluble et moins hydrophile.

Fixation par polymérisation in-situ

Il apparaît que la polymérisation *in-situ*, qui n'est possible que par chauffage prolongé, a eu un effet très positif sur la fixation du traitement dans le bois. Il est en revanche impossible, dans le cadre de ce court projet exploratoire, de conclure quant à la qualité du produit persistant dans le bois. Avec une perte de masse par lessivage de 4% seulement, on peut toutefois penser qu'une quantité substantielle d'acide pélargonique, pourtant très volatile, est toujours présente dans la structure. La durée du chauffage apparaît comme fondamentale (TR5 en comparaison à TR1). De précédents travaux (Grosse et al, 2016) ont montré que la température de chauffage est également un paramètre influent. Les résultats obtenus dans ce projet, en comparaison à la littérature (Grosse et al., 2016), montrent que la combinaison de l'acide pélargonique aux oligomères d'acide lactique n'apporte pas d'amélioration, en ce qui concerne le lessivage à l'eau, l'ASE et la durabilité. Pour une meilleure

conclusion, des essais mécaniques devraient être menés, car le traitement par polymérisation *in-situ* d'oligomères d'acide lactique conduit généralement à une rigidification du bois, qui pourrait peut-être être évitée par l'ajout de l'acide gras pélargonique dans le système.

Modification par divers additifs

Les divers additifs testés, pour les raisons évoquées dans le chapitre précédent, n'ont pas apporté d'amélioration aux différents systèmes. Un travail préparatoire conséquent sur le mode de traitement (imprégnation à température ambiante ou à chaud, solutions pures ou diluées, ajout de charges, modification de la viscosité, agents de compatibilisation, ...) pourrait permettre de tirer des conclusions plus informatives. L'acide pélargonique comme traitement du bois n'a été que très peu rapporté dans la littérature, probablement pour ce type de difficultés de compatibilité. Une collaboration avec un partenaire industriel spécialiste dans ce domaine serait un gain de savoir et savoir-faire considérable pour de futurs travaux.

4.3 Impact environnemental

Une pré-analyse du cycle de vie doit être fournie par le coordinateur du projet et partenaire INNOMaterials.

5 Conclusions et perspectives

Ce projet exploratoire rapporte une large gamme d'approches de traitement basé sur la chimie de l'acide pélargonique. Il en ressort que de bonnes chances de conférer au bois une résistance à l'attaque fongique, ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle existent. Toutefois, il n'a pas été obtenu de traitement conférant une augmentation de ces propriétés ensemble. De plus, les traitements les plus performants sont souvent ceux qui montrent un lessivage à l'eau important, ce qui est un facteur discriminant pour une utilisation du bois traité en extérieur.

Pour poursuivre les recherches autour de l'acide pélargonique, ce qui pourrait conduire au développement de traitements innovants, bio-sourcés et performants, la collaboration avec un producteur d'acide pélargonique, tel que Novamont, promettait de modifier le produit de façon adaptée et efficace pour l'imprégnation et le traitement du bois, qui supposent une approche très spécifique. Les échanges d'informations n'ont pas pu être garantis dans le cadre de ce projet. Malgré cela, le travail préparatoire effectué est une base de développement très intéressante pour de futurs travaux.

En particulier, le blocage de l'acide pélargonique par polymérisation *in-situ* d'oligomères bio-sourcés devrait être étudié plus avant. Une autre possibilité prometteuse serait la modification chimique de l'acide pélargonique vers un produit directement réactif sur le bois. Ainsi le lessivage à l'eau serait évité et la résistance à l'attaque fongique garantie.

6 Régulations du présent rapport

Il n'est pas autorisé de copier ou reproduire ce rapport sans autorisation préalable de la Haute école spécialisée Bernoise – Architecture, bois et génie civil. De plus, la publication de ce rapport ou de tout extrait de ce rapport nécessite un accord écrit préalable de la Haute école spécialisée Bernoise. Le rapport original sera conservé pendant 5 ans. Ce rapport est valide seulement avec apposition des signatures du responsable de l'Institut Matériaux et technologies du bois et du responsable du Centre de compétences Traitement du bois et des surfaces.

6.1 Longueur du rapport

Ce rapport comprend 27 pages, annexes exclues.

7 Bibliography

- Barbosa-Canovas, G., Pothakamury, U., Palou, E., Swanson, B., Chemicals and bio-chemicals used in food preservation, Chapter 8, In: Non-thermal preservation of foods, 215-233. Marcel Dekker, Inc., New-York, 1998.
- Coleman, R. D., Clausen, C. A., Multifactorial antimicrobial wood protectants, International Research Group on Wood Modification, IRG/WP 08-30484, 2008.
- Fimbeau, S., Grelier, S., Copinet, A., Coma, V. Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. Carbohydrate polymers, 65, 185-193, 2006.
- Grosse, C., Thévenon, M.-F., Noël, M., Gérardin, P. Optimising wood chemical modification with lactic acid oligomers by screening of processing conditions and chemical additives. International Research Group on Wood Protection annual meeting IRGWP47, IRG/WP 16-40741, 2016
- Mahanta, A. K., Maiti, P. Chitin and chitosan nanocomposites for tissue engineering. Chitin and chitosan for regenerative medicine, Part I, ISBN 978-81-322-2510-2 (2016)
- Noël, M., Fredon, E., Mougel, E., Masson, D , Masson, E., Delmotte, L. Lactic acid/wood-based composite material Part 1: Synthesis and characterization. Bioresource technology, 100, 4711-4716, 2009a.
- Noël, M , Mougel, E , Fredon, E., Masson, D., Masson, E. Lactic acid/wood-based composite material. Part 2: Physical and mechanical performance. Bioresource technology, 100, 4717-4722, 2009b.
- Noël, M., Fredon, E , Mougel, E , Masson, E., Masson, D. Biopolymer as reinforcement into natural matrices: a new route to bio-composite materials. Advances in Composite Materials - Eco-design and Analysis, InTech, Rijeka, 87-102, 2011.
- Noël, M., Grigsby, W., Volkmer, T. Investigating the viscoelastic properties and mechanical performance of wood modified by biopolyester treatments. *Journal of Renewable Materials*, 2(4), 291-305 (2014)
- Noël, M., Grigsby, W., Vitkeviciute, I., Volkmer, T. Modifying wood with bio-polyesters: analysis and performance. *International Wood Products Journal*, 6 (1), 14-20 (2015)
- Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E. Poly(lactic acid) modifications. Progress in polymer science, 35, 338-356, 2010.
- Wu, T.-M., Wu, C.-Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. Polymer degradation and stability, 91, 2198-2204, 2006.