



**Développement d'une stratégie de modification du bois
afin de limiter les variations dimensionnelles du produit
lambris dans un contexte éco-responsable**

Thèse

Gatien Géraud Essoua Essoua

**Doctorat en sciences du bois
Philosophiae doctor (Ph.D.)**

Québec, Canada

**Développement d'une stratégie de modification du bois
afin de limiter les variations dimensionnelles du produit
lambris dans un contexte éco-responsable**

Thèse

Gatien Géraud Essoua Essoua

Sous la direction de :

Pierre Blanchet, directeur de recherche
Robert Beauregard, codirecteur de recherche
Véronic Landry, codirectrice de recherche

Résumé

Ce travail de thèse présente deux grands axes. Le premier axe, touche les traitements du bois dans le but principal de réduire les variations dimensionnelles et d'améliorer la résistance à l'attaque des champignons lignivores. Le second axe quant à lui, touche l'aspect environnemental du traitement acide citrique-glycérol. Ce dernier a pour but principal de démontrer que le prolongement de la durée de vie en service du produit lambris traité, compense les impacts environnementaux causés par ce traitement.

Dans le premier axe, deux traitements ont été réalisés sur deux essences de pin (*Pinus strobus* L. et *Pinus contorta* D.). Un traitement à l'anhydride maléique et un autre traitement avec une solution d'acide citrique – glycérol brute (AC-G). Dans le premier cas, les effets de deux paramètres (la durée de séchage et la température d'estérification) sur les résultats des essais de stabilité dimensionnelle, de résistance à la dégradation fongique et de vieillissement accéléré ont été évalués. Trois niveaux de durée de séchage après imprégnation (12 h, 18 h et 24 h) et trois niveaux de température d'estérification (140 °C, 160 °C et 180 °C) ont été considérés. Dans le second cas, après identification du meilleur catalyseur (HCl) et du meilleur ratio acide citrique – glycérol (3/1) pendant les essais préliminaires, les performances de ce traitement sur la stabilité dimensionnelle, la résistance à la pourriture fongique, la dureté de surface et l'adhérence des couches de revêtement de peinture sur la surface du substrat bois ont été analysées. Les résultats obtenus ont été appuyés par une suite d'analyses qualitatives et quantitatives pour mieux comprendre et expliquer. Les analyses qualitatives sont : (i) la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et (ii) la microscopie électronique à balayage (MEB) tandis que la quantitative, l'analyse par perte de masse a été faite par pesée.

Dans le second axe, une analyse des impacts environnementaux du traitement AC-G a été effectuée par le biais du logiciel SimaPro v8. La base de données Ecoinvent v3 et la méthode d'analyse d'impact Impact 2002+ ont été utilisées dans cette partie du travail de thèse. Sur la base des résultats du second traitement (AC-G) et des travaux disponibles dans la littérature, nous avons estimé, une durée de vie en service des lambris traités. Les différents scénarios de la durée de vie du lambris traité mis sur pied par rapport à celle offerte aujourd'hui par l'industrie, nous permettent de modéliser les impacts environnementaux du traitement. A cette fin, l'analyse de cycle de vie (ACV) a été utilisée comme outil de conception.

En conclusion, les paramètres, durée de séchage et température d'estérification influencent les résultats obtenus dans le cas du traitement du bois à l'anhydride maléique. La combinaison 24 h de séchage et 180 °C, température d'estérification, représente les paramètres qui offrent les meilleurs résultats de stabilité dimensionnelle, de résistance à la dégradation fongique et de vieillissement accéléré. Le traitement AC-G améliore la stabilité dimensionnelle, la résistance à la dégradation fongique et la dureté de surface des échantillons. Cependant, le traitement réduit l'adhérence des couches de peinture. Les impacts environnementaux produits par le traitement AC-G sont majoritairement liés à la consommation de la ressource énergie (électricité). Le traitement prolonge la durée de vie en service du lambris traité et il a été mis en évidence que le scénario de durée de vie qui permettrait que le lambris traité puisse se présenter comme un produit à faible impact environnemental par rapport au lambris non traité est celui d'une durée de vie de 55 ans.

Abstract

The work presented in this thesis is divided in two research tracks. The first axis regards the wood treatment. The aim of that work, was to reduce dimensional variation and to improve the resistance to fungal decay. The work of the second track presents the environmental impact of the citric acid-glycerol treatment. The purpose was to demonstrate that, enhancement of the service life expectancy of the siding product compensates the environmental impacts of this treatment.

In the first axis, two treatments were considered, one with maleic anhydride and the second with citric acid and glycerol mixture. For the first treatment, the effects of two parameters, drying time and esterification temperature were analysed and different performance tests were performed. These tests were: dimensional stability, decay and accelerate aging. Three drying times (12 h, 18 h and 24 h) and three levels of esterification temperature (140 °C, 160 °C and 180 °C) were examined. For the second treatment, after identification, during the preliminary test, of the best catalyst, hydrochloric acid (HCl), the best ratio treatment was identified (3/1). Dimensional stability, decay, hardness and pull-off tests were performed. For a better understanding of the obtained results, qualitative analyses were performed. These were Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM) analysis. Weight loss analysis was also performed as a quantitative analysis.

In the second axis, the environment impact of citric acid and glycerol mixture treatment was evaluated by SimaPro software v8. Ecoinvent data base and Impact2002+ impact method were also used in this part of the study. Based on the results of the second treatment (citric acid and glycerol mixture) and the literature research, service life expectancy of siding wood treated was estimated. Different scenarios defined on the basis of the service life expectancy estimated. For this aim, life cycle assessment (LCA) was used as design tool.

The drying time and esterification temperature parameters affect the results obtained in the case of the first treatment. Better results in terms of dimensional stability and accelerated aging, were obtained for the samples dried for 24 h and esterified at 180 °C. The citric acid and glycerol mixture treatment improves wood dimensional stability. Decay and hardness were improved compared to untreated samples. For the pull-off test, the treatment was found to reduce coating adhesion on the

wood surface. The environmental impacts of the treatment process were mainly linked to the energy consumption (electricity). Citric acid and glycerol mixture treatment improves the service life expectancy of siding and the scenario of life service that presents treated lodgepole pine wood siding as more ecofriendly than the untreated one corresponds to 55 years.

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Table de matières.....	vii
Liste des tableaux.....	x
Liste des figures.....	xi
Liste des acronymes.....	xvi
Liste des symboles.....	xvii
Remerciements.....	xix
Avant-propos.....	xxi
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 Revue de littérature.....	6
1.1 Le lambris, définition et fonction.....	6
1.2 Portrait de l'industrie du bois au Québec et au Canada.....	6
1.3 Généralités sur le bois de résineux.....	8
1.3.1 Structure anatomique et composition chimique.....	8
1.3.2 Hygroscopicité du bois.....	11
1.4 Propriétés du bois de résineux.....	13
1.4.1 Généralité.....	13
1.4.2 Les propriétés physiques.....	13
1.4.2.1 Le retrait et gonflement du bois.....	13
1.4.2.2 La perméabilité du bois.....	14
1.5 Modification du bois.....	18
1.5.1 Généralité.....	18
1.5.2 État de l'art.....	18
1.5.3 Méthodes de modification.....	20
1.5.4 Modification chimique du bois.....	20
1.5.4.1 Généralité.....	20
1.5.4.2 Les procédés de modification chimique du bois.....	20
1.5.4.3 Réaction Bois-produit de traitement.....	23
1.5.4.4 Produits chimiques et les traitements.....	24
1.5.4.5 Traitement avec les anhydrides et les acides carboxyliques.....	26
1.5.5 Traitement du bois avec l'anhydride maléique.....	27
1.5.6 Traitement du bois avec une solution d'acide citrique et glycérol.....	28
1.5.6.1 Réaction chimique entre acide citrique et glycérol (AC-G).....	28
1.5.6.2 Production d'un polymère à base d'AC-G.....	28
1.5.6.3 La valeur ajoutée du glycérol cru.....	29
1.6 Analyse du cycle de vie (ACV).....	32
1.7 La problématique environnementale.....	34
1.7.1 Produits chimiques.....	34
1.7.2 Les Procédés.....	36
1.8 ACV d'un produit en bois (Lambris).....	36
1.9 Sommaire.....	37
Chapitre 2 Contexte, objectifs et hypothèses de travail de recherche.....	39
2.1 Contexte de la thèse.....	39
2.2 Objectifs du projet de recherche.....	39
2.2.1 Objectif général.....	39
2.2.2 Objectifs spécifiques.....	40

Chapitre 3	Cadre rétrospectif de l'étude	42
3.1	Cas 1: Traitement à l'anhydride maléique	42
3.2	Cas 2 : Traitement à l'acide citrique-glycérol	45
3.3	Essais de dureté de surface	50
3.3.1	Généralité	50
3.3.2	Méthode d'évaluation	50
3.4	Choix du traitement analysé dans le second volet de la thèse	51
3.5	Conclusion	53
Chapitre 4	Maleic Anhydride Treated Wood: Effects of Drying Time and Esterification Temperature on Properties	55
4.1	Résumé	55
4.2	Abstract	56
4.3	Introduction	57
4.4	Experimental	59
4.4.1	Materials	59
4.4.2	Methods	60
4.4.2.1	Impregnation parameters	60
4.4.2.2	Wood treatment	61
4.4.2.3	Swelling (α), shrinkage (β), anti-swelling efficiency and anti-shrinkage efficiency (ASE)	61
4.4.2.4	Fourier transform-infrared (FTIR) spectroscopy	63
4.4.2.5	Scanning electron microscopy (SEM)	63
4.4.2.6	Determination of mono and di-ester concentration	64
4.4.2.7	Leaching medium test	65
4.4.2.8	Biodegradation test	66
4.4.2.9	Artificial aging test	68
4.5	Results and discussions	69
4.5.1	Weight Percent Gain (WPG), Swelling (α), Shrinkage (β), Anti-Swelling Efficiency, and Anti-Shrinkage Efficiency (ASE) measurement	69
4.5.2	Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis (FTIR)	77
4.5.3	Structure Characterization with SEM	78
4.5.4	Mono and Diester Concentration	78
4.5.5	Leaching Medium Test	79
4.5.6	Decay Test	80
4.5.7	Artificial Aging Test	82
4.6	Conclusions	88
Chapitre 5	Pine Wood Treated with a Citric Acid and Glycerol Mixture: Biomaterial Performance Improved by a Bio-byproduct	90
5.1	Résumé	90
5.2	Abstract	91
5.3	Introduction	92
5.4	Experimental	94
5.4.1	Materials	94
5.4.1.1	Specimen preparation	94
5.4.1.2	Preparation of treatment solution	94
5.4.2	Methods	95
5.4.2.1	Impregnation parameters	95
5.4.2.2	Wood treatment	96
5.4.2.3	Swelling, shrinkage, anti-swelling, and anti-shrinkage efficiency measurements	97
5.4.2.4	Water vapor sorption isotherm test	98

5.4.2.5	Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) analysis.....	99
5.4.2.6	Scanning electron microscopy (SEM).....	99
5.4.2.7	Hardness test.....	100
5.4.2.8	Density profiles.....	100
5.4.2.9	Decay test.....	101
5.4.3	Adhesion Tests.....	102
5.4.3.1	Wood surface preparation.....	102
5.4.3.2	Coating application and drying.....	102
5.4.3.3	Pull-off strength test.....	102
5.5	Results and discussion.....	104
5.5.1	Swelling (α), Shrinkage (β), and Anti-Swelling Efficiency and Anti-Shrinkage Efficiency Measurement.....	104
5.5.2	Hardness.....	108
5.5.3	Decay Test.....	111
5.5.4	Pull-off Tests.....	114
5.6	Conclusions.....	117
Chapitre 6 Life Cycle Assessment: A critical tool for assessing the environmental benefits of citric acid and glycerol outdoor softwood treatment.....		118
6.1	Résumé.....	118
6.2	Abstract.....	119
6.3	Introduction.....	120
6.3.1	Residential buildings in Québec.....	120
6.3.2	Exterior wood siding.....	120
6.3.3	Environmental footprint of wood siding product.....	121
6.3.4	Modified wood siding.....	121
6.3.5	Objective and scope.....	122
6.4	LCA Methodology.....	122
6.4.1	Product description.....	122
6.4.2	Goal and Scope: Functional Unit.....	123
6.4.3	Goal and Scope: System boundaries.....	123
6.4.4	Life cycle inventory (LCI).....	124
6.4.4.1	Raw material and transformation.....	124
6.4.4.2	Wood treatment modelling.....	124
6.4.4.3	Distribution (Road transportation).....	125
6.4.4.4	Installation and maintenance.....	125
6.4.4.5	End-of-life.....	126
6.4.5	Life cycle impact assessment (LCIA).....	126
6.5	Results.....	127
6.5.1	Comparative results and interpretation.....	127
6.5.3	Contribution analysis results and interpretation.....	130
6.6	Sensitivity analysis.....	133
6.7	Alternative eco-design scenario.....	136
6.8	Conclusions.....	137
Conclusions générales.....		140
Recommandations.....		143
Bibliographie.....		144

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 Les différents types de cellules du bois de résineux du Québec	11
Tableau 3. 1 Différents paramètres du traitement AC-G (ratios, températures et catalyseurs).....	47
Tableau 3. 2 Liste des normes de références utilisées dans ce travail de thèse.....	50
Tableau 3. 3 Justificatifs du choix du traitement	52
Table 4. 1 Samples dimensions	60
Table 4. 2 Impregnation parameters for White pine and Lodgepole pine wood samples	60
Table 4. 3 Parameters of cycle 1 of ASTM G 155-13	69
Table 4. 4 Results for percentage of mono and diester bonds	79
Table 4. 5 Average percentage values of MA leached in water for samples dried for 24 hours	79
Table 4. 6 Average weight loss values for fungi and wood species per treatment.....	81
Table 4. 7 Wavenumber and absorbance values of holocellulose and lignin for untreated and treated samples of both wood species (Lp and Wp).....	84
Table 5. 1 Specimen Dimensions for Various Tests.....	94
Table 5. 2 Impregnation Parameters for White Pine and Lodgepole Pine Wood Specimens	96
Table 5. 3 Average Density Values of Specimens Before and After Treatment for Both Wood Species.....	110
Table 5. 4 Failure Modes between Wood and Dolly Surfaces	116
Table 6. 1 Impact 2002+ life cycle impact method and its categories (Adapted from Jolliet et al., 2010).	127

Liste des figures

Figure 1. 1 Exemples de profils de lambris en bois massif et un revêtement extérieur (Maibec, 2016)	6
Figure 1. 2 Observation microscopique d'un bois résineux (Panshin, 1964)	10
Figure 1. 3 Cellulose (A), hémicellulose (B) et la lignine (C) du bois des résineux (Stevanovic et Perrin, 2009).....	12
Figure 1. 4 Différentes trachéides du bois (a); ponctuation non aspirée (b), ponctuation aspirée (c) du bois de résineux (adapté de Panshin and De Zeeuw, 1980).	17
Figure 1. 5 Représentation des modèles de réseau flux longitudinal et transversal du bois de résineux (adapté de Comstock, 1970)	17
Figure 1. 6 Évolution des travaux de modification et préservation du bois (adapté de Hill, 2006) .	19
Figure 1. 7 Schéma simplifié des procédés de modification chimique du bois.....	21
Figure 1. 8 Dispositif de laboratoire pour traitement en phase vapeur du bois (adapté de Futemma and Obataya, 2012)	22
Figure 1. 9 Différentes réactions chimiques entre parois cellulaires et produit de traitement (adapté de Homan <i>et al.</i> 1997).....	24
Figure 1. 10 Illustration d'une imprégnation en absence de liaisons chimiques (adapté de Homan <i>et al.</i> 1997)	24
Figure 1. 11 Réaction entre un acide carboxylique et un alcool.....	26
Figure 1. 12 Réaction d'acétylation du bois (Homan <i>et al.</i> 1997).....	26
Figure 1. 13 Réaction d'estérification entre acide citrique et glycérol.....	28
Figure 1. 14 Évolution des travaux de recherche et développement sur la solution AC-G.....	29
Figure 1. 15 Le cycle de vie d'un produit bois (CIRAIG, 2005)	31
Figure 1. 16 Principales étapes d'une analyse de cycle de vie (Jolliet <i>et al.</i> , 2005).....	33

Figure 1. 17 Structure générale du cadre d'analyse d'impact du cycle de vie d'un produit (Jolliet <i>et al.</i> , 2010).	35
Figure 1. 18 Différents scénarios de fin de vie envisageables pour un produit : disposition, valorisation énergétique, recyclage, rénovation et réutilisation (Ashby 2009, Cobut, 2013)	37
Figure 3. 1 Couleur des échantillons de pin blanc après usinage (a) et après traitement (b) à l'anhydride maléique.....	43
Figure 3. 2 Stabilité dimensionnelle moyenne des échantillons trempés (T) (temps de séchage 12 h et 24 h).....	44
Figure 3. 3 Stabilité dimensionnelle moyenne des échantillons conditionnés (C) (temps de séchage 12 h et 24 h).....	44
Figure 3. 4 Spectres IR des échantillons de Pin blanc traité et non traité	45
Figure 3. 5 Images des échantillons imprégnés.....	47
Figure 3. 6 Cycles de gonflement et retrait des échantillons de pin blanc traités avec la solution AC-G dans un ratio 3/1 en présence du catalyseur APTS.....	48
Figure 3. 7 Cycles de gonflement et retrait des échantillons de pin blanc traités avec la solution AC-G dans un ratio 3/1 en présence du catalyseur HCl.....	49
Figure 3. 8 Affaissement des fibres autour de la marque après l'essai de Brinell(Doyle and Walker, 1985).....	51
Figure 4. 1 Schematic representation of impregnation process.....	61
Figure 4. 2 Mono- (I) and di-ester (II) bonds formed between the wood structure and MA	65
Figure 4. 3 WPG of white pine and lodgepole pine treated samples.....	70
Figure 4. 4 Drying time effect on ASE averages values of white pine wood samples submitted to high Relative Humidity.	70
Figure 4. 5 Esterification temperature effect on ASE averages values of white pine wood samples submitted to high Relative Humidity.	71

Figure 4. 6 Drying time effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples submitted to high Relative Humidity.	71
Figure 4. 7 Esterification temperature effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples submitted to high Relative Humidity.	72
Figure 4. 8 Drying time effect on ASE averages values of white pine wood samples tested by water immersion.....	72
Figure 4. 9 Esterification temperature effect on ASE averages values of white pine wood samples tested by water immersion.....	73
Figure 4. 10 Drying time effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples tested by water immersion.....	73
Figure 4. 11 Drying time effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples tested by water immersion.....	74
Figure 4. 12 Comparison of average values of equilibrium moisture content (EMC) of treated and untreated samples exposed in the same conditions.	75
Figure 4. 13 Relation between WPG and ASE in white pine sample treated.....	76
Figure 4. 14 Relation between WPG and ASE in lodgepole pine sample treated.....	76
Figure 4. 15 FTIR spectra of untreated and treated samples (Wp and Lp) oven-dried for 24 h at 103±2°C. (A) Untreated samples, (B) esterified at 180 °C, (C) esterified at 160 °C, and (D) esterified at 140 °C.....	77
Figure 4. 16 (a) untreated sample (b) treated at 180°C (c) treated at 160°C and (d) treated at 140°C	78
Figure 4. 17 Average values of leaching water pH	80
Figure 4. 18 Effects of WPG average values on WL average values for each treatment. Graphics (A), (B), (C), and (D) represent, fungi strain PP in Wp samples, fungi strain IL in Wp samples, fungi strain PP in Lp samples, and fungi strain IL in Lp, respectively.	81
Figure 4. 19 FTIR of unexposed and exposed samples treated and untreated	86

Figure 4. 20	FTIR spectra of lodgepole pine wood-MA after 2000 h of artificial aging exposition. (D+) esterification at 140 °C, (C+) esterification at 160 °C, and (B+) esterification at 180 °C	87
Figure 4. 21	FTIR spectra of white pine wood-MA after 2000 h of artificial aging. (D*) esterification at 140 °C, (C*) esterification at 160 °C and (B*) esterification at 180 °C.....	87
Figure 5. 1	Schematic representation of the solution preparation process	95
Figure 5. 2	Impregnation process diagram: (1) indicates first step followed by (2) second step .	97
Figure 5. 3	Specimen surfaces analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy: (1) external surface and (2) middle surface half-way through the thickness.....	99
Figure 5. 4	Average ASE a-b values observed after 1, 2 and 3 cycles.....	105
Figure 5. 5	Adsorption and desorption isotherm of Wp specimens	105
Figure 5. 6	FTIR spectra of untreated and treated Lp and Wp specimens. Letters a, b, and c, respectively represent the spectra of the outer faces of untreated specimens and the outer and middle faces of treated specimens of Lp wood, while d, e, and f represent the same spectra for Wp wood specimens.....	107
Figure 5. 7	SEM images of wood cross sections. (a) and (b): untreated and treated Lp; (c) and (d): untreated and treated Wp.....	108
Figure 5. 8	Average load values applied on Lp and Wp specimens in the radial and tangential directions.....	109
Figure 5. 9	Density profile of Lp specimens in the radial fiber direction	110
Figure 5. 10	Density profile of Wp specimens in the tangential fiber direction	110
Figure 5. 11	Average WL values following exposure to <i>Postia placenta</i> (PP) and <i>Irpex lacteus</i> (IL) fungi	111
Figure 5. 12	FTIR spectra of Lp and WP specimens exposed to PP and IL fungus strains	113
Figure 5. 13	Average adhesion strength of untreated and treated wood (Lp and Wp).....	114
Figure 5. 14	SEM images of wood/coating interfaces for untreated and treated specimens of Wp (A,B) and Lp (C,D).....	115

Figure 5. 15 SEM images of untreated and treated specimen surfaces for Wp (a, b) and Lp (c, d) in the tangential direction.....	116
Figure 6. 1 Siding machining process	123
Figure 6. 2 Lodgepole pine siding system boundaries, for both treated and untreated.	124
Figure 6. 3 LCA comparison between untreated and treated: Midpoint categories	129
Figure 6. 4 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories	130
Figure 6. 5 Life cycle contribution analysis using endpoint impact categories (scenario treated Lp wood siding).....	131
Figure 6. 6 Sankey diagram and contribution analysis of the life cycle of the treated coated siding (scenario 2, resources damage category).....	132
Figure 6. 7 Resources damage categories network view of treated coated siding production (scenario 1).....	133
Figure 6. 8 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories	134
Figure 6. 9 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories	135
Figure 6. 10 Environmental consequences of SLE changes on the life cycle environmental profiles of the treated Lp wood siding.....	135
Figure 6. 11 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories	136
Figure 6. 12 LCA comparison between untreated and treated: Damages categorie.....	137

Liste des acronymes

AC-G	Acide citrique et glycérol
CA-G	Citric acid and glycerol
HCl	Acide chlorhydrique
IRFT	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
ACV	Analyse de cycle de vie
FTIR	Fourier transformed infrared spectroscopy
SEM	Scanning electronic microscopy
LCA	Life cycle assessment
CRSNG	Conseil de la recherche en sciences naturelles et en génie du Canada
CRM	Centre de recherche sur les matériaux renouvelables
RDC	Recherche et développement coopératif
FESP	Faculté des études supérieures et postdoctorales
EPS	Épinette-Pin-Sapin
R&D	Recherche et développement
PIB	Produit intérieur brut
MFFP	Ministère de la Forêt, de la Faune et des Parcs
CIFQ	Conseil de l'industrie forestière du Québec
HR	Humidité relative
PSF	Point de saturation des fibres
APTS	Acide para-toluène sulfonique
ISO	International Organization for Standardization
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWPA	American Wood Protection Association
SD	Stabilité dimensionnelle
GM	Gain en masse
UV	Ultra violet
ACC	Arséniate de cuivre chromé
HB	Dureté de surface de Brinell
SETAC	Société de toxicologie et de chimie environnementale
UF	Unité fonctionnelle
GES	Gaz à effets de serre
AM	Anhydride maléique
IR	Infra rouge
MA	Maleic anhydrid
VOC	Volatile organic compound
ASE	Anti-swelling efficiency or anti-shrinkage efficiency
ANOVA	Analyse de la variance
RH	Relative humidity
Lp	Lodgepole pine
Wp	White pine
IL	Irpex lacteus
PP	Postia placenta
WL	Weight loss
WPG	Weight percent gain
ATR	Attenuated total reflection
<i>M</i>	Monoester
<i>D</i>	Diester

Liste des symboles

β	Retrait
α	Gonflement
R	Radial
T	Tangentiel
K	Coefficient de perméabilité aux liquides
Q	Débit volumétrique,
A	Section perpendiculaire à la direction du flux,
L	Longueur de l'échantillon dans la direction du flux,
ΔP	Différentiel de pression
K	Perméabilité spécifique
n	Viscosité du fluide
σ	Adhérence
F	Force
h	Profondeur de la marque

Je dédie ce travail à ma famille, à mon amour Allani laureta, à mon bébé

André Essoua et à tous mes amis (es)

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le professeur agrégé Pierre Blanchet, qui par le seul curriculum vitae, a décidé de me faire confiance et m'attribuer ce travail de thèse. Ces précieux conseils et son suivi ont contribué de manière importante à la réalisation de ces travaux. Je remercie ma codirectrice Véronic Landry, chercheuse chez FPInnovations et Professeure associée au département des sciences du bois et de la forêt à l'Université Laval pour son soutien scientifique et pour m'avoir donné accès aux laboratoires chez FPInnovations. Dans le cadre de l'encadrement, j'aimerais conclure par un remerciement au professeur Robert Beauregard pour son soutien et ses précieux conseils, et d'avoir toujours trouvé du temps pour nos rencontres malgré son agenda très chargé.

Je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et FPInnovations pour le financement accordé pour ce projet de recherche.

Je remercie FPInnovations pour son appui technique, ainsi que Tommy Martel, Manon Gignac, Patrick Lavoie, Sébastien Lebel et Francine Côté pour leur collaboration à différentes étapes de ce projet de recherche.

Je remercie Maibec partenaire industriel de ce projet, en les personnes de Benoit Schmitt et Eric Miville, pour leurs contributions dans le déroulement de ces travaux, ceci en apport en matière première et pour leurs expertises industrielles.

Mes remerciements vont à l'endroit du professeur Paul Morris, chercheur chevronné chez FPInnovations – Vancouver, pour sa contribution dans nos essais de biodégradations et à M. Mourad Ben Amor, professeur adjoint à l'Université de Sherbrooke, pour sa contribution dans la partie analyse de cycle de vie de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier tout le personnel technique du Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR) pour leur dévotion et collaboration exceptionnelle dans tous les travaux de laboratoire.

Un profond merci va au personnel administratif du CRMV-Université Laval et de la Faculté de foresterie, géographie et géomatique pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je tiens aussi à remercier tous les professeurs du Département des sciences du bois et de la forêt, que j'ai côtoyés pendant ces travaux de thèse, pour leur pédagogie, leur savoir faire et leurs conseils.

Pour terminer, je remercie toute ma famille au Cameroun, pour tout le soutien moral et affectif, tous mes amis au Cameroun, Italie, Allemagne, Canada et particulièrement ma petite famille, *Laureta et André*, au Québec pour leur patience et pour m'avoir donné le temps nécessaire pour bien porter à terme, ce travail de thèse.

Avant-propos

Ces travaux de recherche dans le cadre du doctorat, ont été rendus possible grâce aux financements offerts par le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et FPInnovations via le programme Recherche et Développement en Coopération (RDC) et au partenaire industriel Maibec. Ils ont été réalisés sous la direction du M. Pierre Blanchet, professeur agrégé et titulaire de la Chaire Industrielle de Recherche sur les Constructions Éco-Responsable en Bois (CIRCERB), au Département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval. La codirection a été assumée par Mme Véronic Landry, chercheuse chez FPInnovations au département de seconde transformation du bois et professeure associée au département des sciences du bois et de la forêt de l'Université Laval et M. Robert Beauregard, professeur titulaire au Département des sciences du bois et de la forêt et doyen de la faculté de foresterie, géographie et géomatique de l'Université Laval.

Les travaux d'analyse et d'essais se sont déroulés dans différents laboratoires : FPInnovations et le CRMUR-Université Laval, en étroite collaboration avec Maibec, leader dans la production de bardage extérieur (lambris et bardeaux). Les résultats de ces travaux de recherche sont présentés dans cette thèse, sous un format d'articles scientifiques. Rédigée selon les critères établis par la Faculté des études supérieures et postdoctorales (FESP) de l'Université Laval, la thèse présente quatre parties. La partie 1, présente deux chapitres. Le chapitre 1, présente la revue de littérature tandis que le chapitre 2, décrit le contexte, les objectifs et les hypothèses de ce travail de recherche. La partie 2, présente le cadre rétrospectif de l'étude dans le chapitre 3. La partie 3 présente les trois différents articles scientifiques sous forme de chapitres 5, 6 et 7. Pour terminer, la partie 4 présente les conclusions générales et les recommandations pour travaux futurs ainsi que la bibliographie consultée et citée dans cette thèse.

Les différents articles rédigés, soumis ou publiés constituant la troisième partie de cette thèse sont les suivants :

Article 1

Essoua Essoua, G. G., Blanchet, P., Landry, V., and Beauregard, R. (2015). "Maleic anhydride treated wood: Effects of drying time and esterification temperature on properties," Publié dans *BioResources* 10 (4), 6830-6860.

Article 2

Essoua Essoua, G. G., Blanchet, P., Landry, V., and Beauregard, R. (2016). "Pine Treated with a Citric Acid and Glycerol Mixture: Biomaterial Performance Improved by Bio-Byproduct." Publié dans *BioResources*, 11(2), 3049-3072.

Article 3

Essoua Essoua, G. G., Beauregard, R., Mourad, B-A., Blanchet, P., and Landry, V. (2016). "Life Cycle Assessment: A critical tool of environmental impact of citric acid and glycerol outdoor softwood treatment." *Journal of Cleaner Production*. Soumis.

L'étudiant Gatien Geraud Essoua Essoua, auteur de cette thèse, est le principal auteur des articles scientifiques mentionnés ci-dessus. Les travaux de planification, réalisation expérimentale, interprétation des résultats et rédaction des articles ont été faits par l'étudiant. Les différents coauteurs, ci-dessus mentionnés, pour chacun des articles, ont vérifiés l'ensemble des résultats préliminaires avant le début des travaux finaux. Ils ont aidés à l'interprétation de certains résultats et apportés des corrections nécessaires aux articles avant leur soumission dans les différentes revues scientifiques.

Les résultats de ces travaux de recherche ont aussi été présentés à différentes occasions :

- ✓ Colloque annuel du Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR), le 28 octobre 2015, Québec, QC, Canada;
- ✓ 10^{ième} édition Thèses de bois – Xylofutur, 2-3 juillet 2015, Bordeaux – France
- ✓ Cours SBO 8001, Séminaire II, 3 décembre 2014, Québec, QC, Canada;
- ✓ Colloque annuel du Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR), le 30 mai 2014, Québec, QC, Canada;

Introduction générale

La seconde transformation du bois est un sous-secteur très important de l'industrie forestière au Canada. Elle génère de la valeur ajoutée aux produits de la première transformation. En 2012, la seconde transformation a générée près de 6.4 milliards de dollars en valeur ajoutée et sa valeur totale, dans cette même année, était estimée à 39 % de la valeur totale (\$) de l'industrie forestière canadienne (Statistique Canada, 2012). Les produits de bois massifs issus de ce sous-secteur forestier sont multiples et variés et peuvent être utilisés à des fins structurales ou non structurales. Parmi les produits d'apparence à usage non structural, se trouve le lambris en bois massif.

Le lambris en bois massif est une pièce de bois de petites dimensions profilée sur ses surfaces pour des raisons d'agencement, la fonctionnalité et l'esthétique. Le lambris est utilisé pour recouvrir des surfaces intérieures ou extérieures, verticales ou horizontales, dans le domaine de la construction. Le bois de résineux, tels que celui du pin blanc ou du pin lodgepole, est généralement utilisé pour la fabrication de ce type de produits.

Le revêtement extérieur des habitations peut aussi se faire avec d'autres matériaux. Sur le marché, il existe une diversité telle que : la pierre naturelle, le ciment, l'aluminium, l'acier, les polymères (ex: le Vinyle) et les composites bois-polymère (ex: le Canexel). Ces matériaux sont des concurrents du matériau bois.

Le produit lambris en bois massif, tout comme le bois en général, est un matériau qui offre de nombreux avantages. Sur le plan visuel, l'esthétique et l'environnement chaleureux qu'offrent les revêtements en bois par rapport à d'autres matériaux sont bien appréciés par les consommateurs. Les propriétés isolantes, acoustiques et thermiques du matériau bois sont nettement supérieures à celles des polymères (Vinyle), de l'aluminium, du béton et de l'acier. Sur le plan environnemental, le matériau bois constitue un stock de carbone biogénique. Par substitution de matériaux l'utilisation de 1 m³ de bois permet d'enlever 0.9 tonne de CO₂ de l'atmosphère (CWC, 2016). Cependant, le bois est un matériau organique très sensible à l'humidité. Cette sensibilité à l'humidité est causée par la présence des groupements hydroxyles (-OH) qui se lient de manière non covalente aux molécules d'eau, par des liaisons hydrogènes. Cette absorption d'eau qui advient lorsque l'humidité relative du milieu de mise en service du lambris en bois est élevée par rapport à la teneur en humidité du bois, cause le gonflement du produit lambris. Le phénomène inverse, le

retrait, se vérifie lorsque l'humidité relative de l'air environnant est plus basse que la teneur en humidité du produit lambris en bois. Le phénomène de gonflement et retrait produit une variation de dimensions qui inflige aux couches de revêtement (peinture) un stress qui peut déboucher en des lésions et fentes, limitant ainsi la fonction protectrice des revêtements. Lorsque le bois présente une teneur en humidité élevée (> 22-25 %), en présence d'oxygène et de température idéale, les agents de pourriture, des champignons, s'installent et détruisent la structure du matériau bois. Les sites dégradés constituent des lieux d'accumulation d'humidité et d'installation des agents de pourriture. Pour le produit lambris installé sans protection telle que celle apportées par des couches de peinture opaque ou semi transparente, les rayons ultraviolets représentent un paramètre dont les effets doivent être contrôlés. Leur action sur les macromolécules du matériau (cellulose, hémicellulose et lignine), altèrent la structure native de celles-ci (principalement la composante aromatique de la lignine) par scission des liaisons chimiques qui portent à la formation de nouvelles molécules. Celles-ci peuvent provoquer un changement de coloration du bois, d'où le grisonnement des surfaces exposées du produit.

Face à cet ensemble de problèmes liés aux propriétés intrinsèques du matériau bois et aux adversités qu'offre l'environnement de mise en service, la recherche et développement (R&D) tente encore aujourd'hui d'apporter des solutions.

Depuis les années 60, dans le but de développer des solutions fonctionnelles pour la modification du bois, de nombreux travaux de recherche ont été menés. Des procédés de traitement de nature chimique avec des catégories de produits tels que les acides, les anhydrides d'acides, les résines, les aldéhydes, organo-silicones ; de nature thermique et oléo-thermique en utilisant respectivement la chaleur avec l'air ou la vapeur d'eau comme vecteur de diffusion et des huiles d'origine végétale, ont été et sont encore aujourd'hui en étude. Malgré les résultats parfois très intéressants obtenus, la plupart de ces procédés restent circonscrits dans les laboratoires pour plusieurs raisons. Le coût de la matière première, la complexité du procédé et la toxicité des produits chimiques utilisés constituent les raisons de la non industrialisation des certains procédés.

La définition de ce projet de thèse, en partenariat avec l'industrie a été en fonction des réalités ci-dessus énoncées. L'objectif général de développer un procédé de traitement afin de réduire les variations dimensionnelles du produit lambris en bois dans un contexte éco-responsable a été subdivisé en deux objectifs spécifiques afin de mieux cerner le sujet.

Tenant bien présent le volet performance technique et l'idée d'une industrialisation du procédé, le premier objectif spécifique est celui de développer un procédé de traitement du bois simple et fonctionnel. Il a pour but de traiter les échantillons de bois de résineux (pin blanc et pin toré) et les soumettre principalement aux essais de retrait et gonflement avec calcul de la stabilité dimensionnelle et aux essais de biodégradation. D'autres essais comme celui du vieillissement accéléré, de la dureté de surface et de l'adhérence des couches de finis ont aussi été effectués afin d'évaluer la performance technique du traitement sur les échantillons traités versus les échantillons non traités. À ce titre, deux traitements ont été développés: le traitement à l'anhydride maléique et le traitement à la solution acide citrique-glycérol cru. Les échantillons traités et non traités ont été soumis à différents essais physiques, mécaniques et à des analyses chimiques et par imagerie.

Depuis les années 1990, les questions environnementales gagnent de plus en plus de terrain et font désormais partie des critères décisionnels des différents acteurs du secteur bois. Le développement de nouveaux traitements et le choix de produits devront en tenir compte. Comme ci-haut énoncé, la toxicité de certains produits de traitement sur l'environnement et la santé humaine, élève le niveau de difficulté aujourd'hui dans la découverte de solutions viables. Le second objectif spécifique vise à une analyse d'impacts environnementaux du traitement (acide citrique-glycérol) à travers l'analyse de cycle de vie (ACV) du produit lambris traité. L'ACV sera utilisé comme outil d'analyse critique du procédé de traitement. Le but principal de cette analyse est de démontrer que le prolongement de la durée de vie en service du produit lambris traité procuré par le traitement, compense l'empreinte environnementale du procédé de traitement. La durée de vie en service du lambris traité sera estimée sur la base de la durabilité et cette dernière sera estimée selon la norme ASTM D2017-05. Les résultats de ces travaux ont portés à la rédaction du troisième article scientifique en soumis dans le journal Journal of Cleaner Production.

La contribution de ce travail de recherche a une double finalité. Au plan scientifique, il apporte des informations sur :

- (i) l'influence de la durée de séchage après imprégnation et la température d'estérification dans le cadre du traitement du bois avec une solution d'anhydride maléique ;
- (ii) l'utilisation de la solution acide citrique-glycérol brute pour l'amélioration des performances techniques du bois à usage extérieur ;
- (iii) l'utilisation de l'outil ACV comme outil d'analyse critique du second procédé de traitement.

Aux plans industriel et économique, ce second procédé constitue une réelle opportunité pour l'industrie du bois en général et du produit lambris en bois massif en particulier. Une opportunité à considérer pour un matériau bois plus compétitif par rapport aux autres matériaux utilisés comme revêtements extérieurs des constructions résidentielles et non résidentielles.

Partie 1 : Revue de littérature

Contexte, objectifs et hypothèses du travail de recherche

Chapitre 1 Revue de littérature

1.1 Le lambris, définition et fonction

Le lambris en bois massif est une pièce de bois de dimensions variées à usage non structural et profilée sur ses différentes surfaces. Les profils présentent des formes géométriques variées. Ils sont de nature fonctionnelle (agencement en longueur et en largeur) et décorative (Figure 1.1). Le produit lambris a la fonction principale de couvrir les surfaces, donc de protéger le bâtiment contre les intempéries. Les surfaces peuvent être intérieures ou extérieures. Les lambris sont généralement fixés aux éléments structuraux avec des clous ou des agrafes au moyen de pistolets pneumatiques (Maibec, 2016).

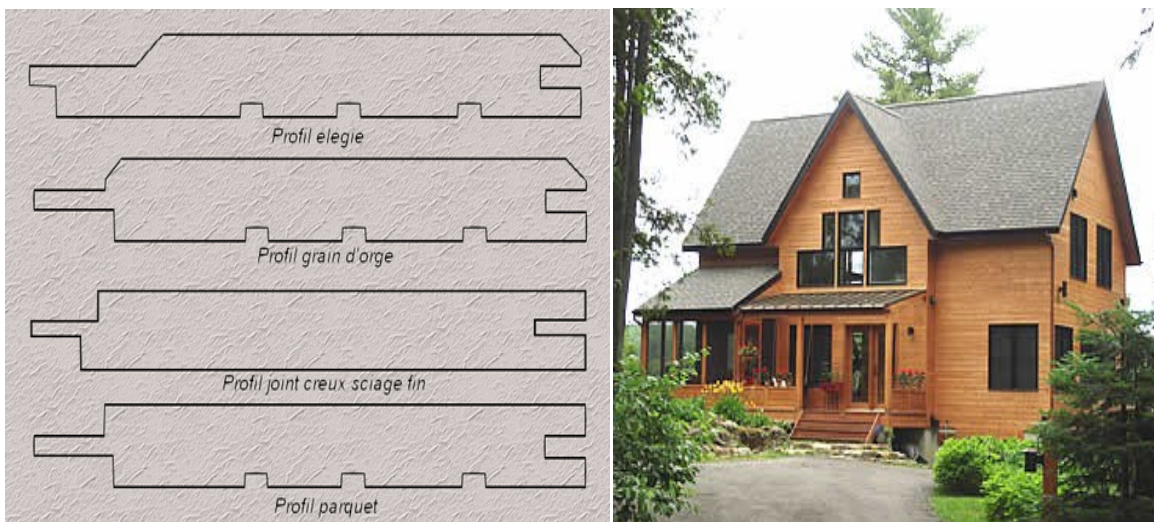


Figure 1. 1 Exemples de profils de lambris en bois massif et un revêtement extérieur (Maibec, 2016)

1.2 Portrait de l'industrie du bois au Québec et au Canada

Le Canada est l'un des plus grands pays forestiers au monde, raison pour laquelle, il est l'un des plus grands exportateurs de produits forestiers. En 2013, la production du secteur forestier

s'estimait à près de 19.8 milliards de dollars canadiens, donc 1.25 % du produit intérieur brut (PIB). En 2009, les exportations représentaient près de 70 %, avec comme première destination, les États-Unis, près de 34 % (Statistique Canada, 2015). Selon Ressources Naturelles Canada (2015), cette industrie produit près de 864 000 emplois avec près de 500 entreprises. Elle se subdivise en plusieurs secteurs. Le secteur de la seconde transformation du bois qui comprend le produit lambris, est un pilier, de par sa forte création de valeur ajoutée. Au Québec, ce segment de l'industrie générait en 2010, près de 55 % de valeur ajoutée du secteur forestier et près de 19 000 emplois (MFFP, 2015). Elle représentait cette même année près de 2 185 millions de dollars canadiens dans le PIB manufacturier québécois.

L'utilisation du bois comme matériau renouvelable et écologique, contribue de manière importante à la réduction des gaz à effet de serre. Au Québec, au cours des dernières années, les différents opérateurs du secteur et acteurs politiques, notamment le Ministère des forêts, de la faune et des parcs, se sont tournés vers de nouvelles perspectives dans le but de dynamiser l'ensemble du secteur forestier. Ces perspectives sont : (i) l'aménagement durable des forêts et (ii) l'innovation dans la production de produits éco responsables à forte valeur ajoutée. Cette politique visait entre autres, à changer la perception du matériau bois auprès du consommateur, promouvoir une culture du bois à travers une alliance de partenariat, développement et modernisation de l'industrie québécoise des produits forestiers dans l'objectif de la rendre, plus compétitive et plus dynamique. Ceci, faciliterait l'insertion du bois dans de nouveaux domaines d'application et son maintien dans un marché national et international en constante évolution.

À cet effet, à travers un instrument législatif et sur la base d'un consensus de tous les opérateurs du secteur, le Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs (MFFP) du Québec a défini en 2008 la Charte du bois. Cette dernière suggère que l'utilisation du matériau bois devrait être la première considération dans le secteur de la construction non résidentielle constituée par exemple des édifices institutionnels et gouvernementaux, les bâtiments commerciaux et industriels. Selon le rapport du groupe de travail visant à favoriser une utilisation accrue du bois dans la construction, présenté en février 2012 et présidé par M. Léopold Beaulieu, dans le secteur de la construction non résidentielle, l'utilisation du bois est passée de 15 % en 2007 à 20 % en 2010, donc une augmentation de 33 % en 3 ans. Cependant, le potentiel d'utilisation du matériau bois dans ce domaine étant de 80 %, il y aurait encore du chemin à faire.

Dans le domaine de la construction, classé premier pivot de la stratégie de relance industrielle du produits forestiers selon le livre vert "La forêt, pour construire le Québec de demain" publié le 14 février 2008, les produits forestiers bois peuvent être regroupés en deux grands groupes en fonction de leur usage: (i) produits à usage structural et (ii) produits a usage non structural (produits d'apparence). Au niveau des produits d'apparence, il existe le lambris en bois massif destiné au revêtement externe des constructions de type résidentielles et non résidentielles.

Dans l'industrie de la construction, le choix du revêtement extérieur de la part du consommateur est fonction de plusieurs facteurs comme: le prix d'achat, les coûts de montage et d'entretien, l'esthétique, la durabilité et la stabilité dans le temps, les propriétés intrinsèques du matériau proprement dit, tel que l'isolement thermique et acoustique. Aujourd'hui, sur le marché, différents polymères (Vinyle, Polyuréthane), panneaux composite (Canexel), panneaux de métal, panneaux fibrociment, aluminium, acier, pierre et béton sont des matériaux destinés aussi au revêtement extérieur, qui font concurrence au lambris en bois massif.

1.3 Généralités sur le bois de résineux

Le nom résineux dérive du terme résine, qui désigne des substances naturelles secrétées par certaines plantes arborées. Les résineux sont le premier fournisseur du matériau bois utilisé dans l'industrie de la construction. La connaissance du matériau est indispensable pour espérer tout succès dans les procédés de modification ou de traitement du bois et par la suite, dans son utilisation. Grâce aux ouvrages de Panshin *et al.* (1964), Siau (1984), Hill (2006), Stevanovic et Perrin (2009), il est possible de connaître et comprendre le bois. Le bois de résineux présente des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes de celle du bois des feuillus. Ces différences dépendent principalement de deux éléments qui feront l'objet de notre analyse dans cette partie de la thèse : (i) la structure anatomique et (ii) l'hygroscopicité (Panshin *et al.* 1964).

1.3.1 Structure anatomique et composition chimique

Le bois est un matériau issu de source renouvelable, d'origine végétale et hétérogène comparativement à d'autres matériaux métalliques (acier) ou synthétiques (polymères plastiques). La connaissance de la structure anatomique du bois est très importante parce qu'elle permet l'identification d'une espèce de bois et fournit des informations sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du bois. Constitué de fibres orientées dans trois directions, une coupe longitudinale, transversale et radiale suivie d'une observation microscopique du bois de résineux,

nous présente une structure anatomique relativement simple et homogène dans le bois des résineux, du point de vue purement anatomique (Figure 1.2). Ce dernier est constitué en grande partie de trachéides, de parenchymes et de cellules épithéliales (Tableau 1.1).

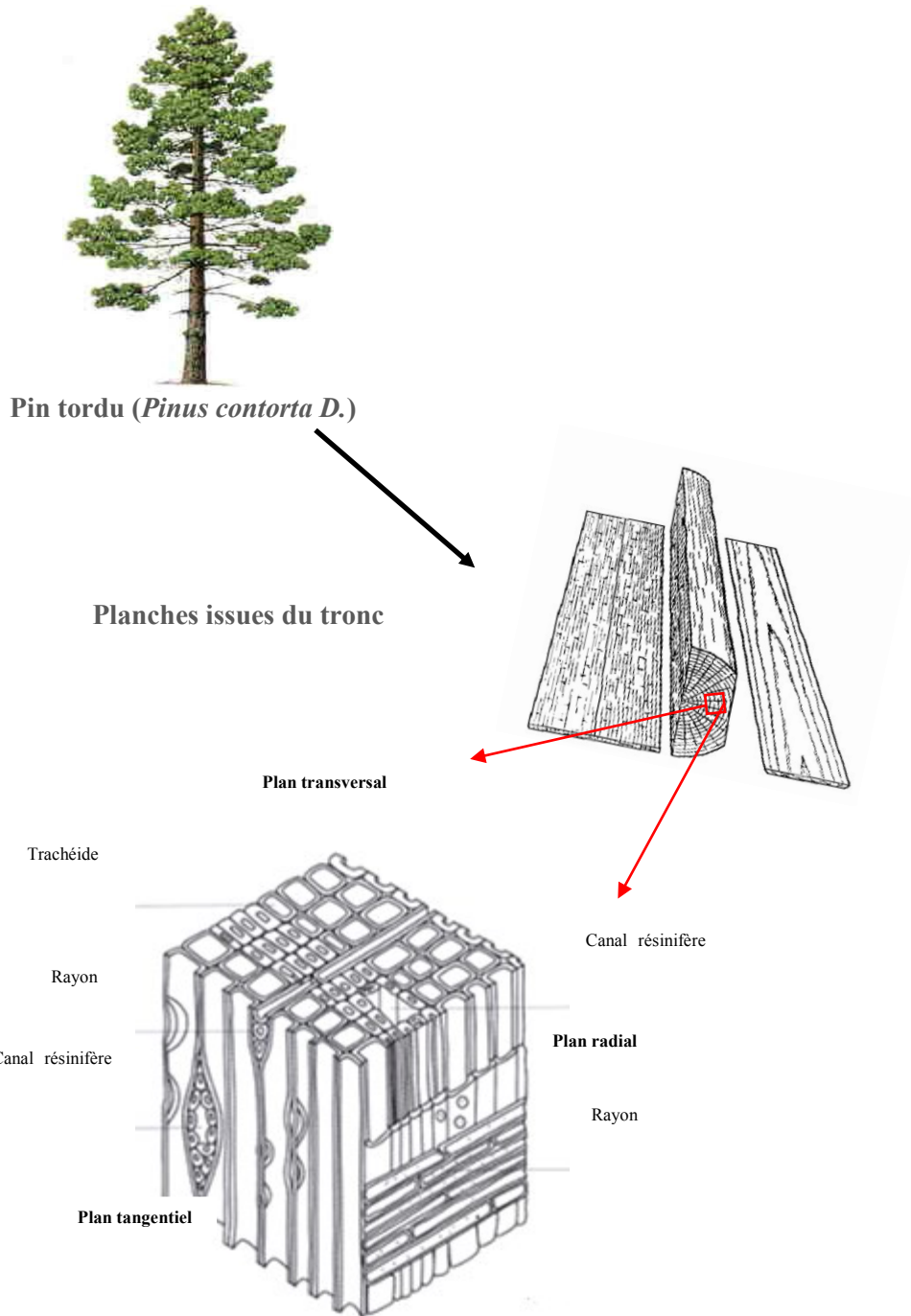


Figure 1. 2 Observation microscopique d'un bois résineux (Panshin, 1964)

Tableau 1. 1 Les différents types de cellules du bois de résineux du Québec

Orientation axiale	Orientation transversale
Trachéides (longueur 2-3 mm, diamètre 20-50 µm)	Trachéides des rayons ligneux*
Parenchyme axial	Parenchymes des rayons ligneux
Cellules épithéliales**	Cellules épithéliales**

*Leur présence dépend des espèces

**Enveloppent les canaux résinifères normaux qu'on retrouve chez les genres Pinus, Picea, Larix, Pseudotsuga et abies, ainsi que les canaux résinifères formés à la suite d'un traumatisme

Les trachéides constituent près de 90-95 % des cellules du bois de résineux (Stevanovic and Perrin 2009). Orientées dans la direction axiale (longitudinale) et transversale, les trachéides présentent une morphologie différente en fonction de la partie du bois prise en examen. Les trachéides du bois initial (bois du printemps), ont une paroi mince et un canal central de diamètre supérieur par rapport au bois final (bois d'été) qui présente quant à lui, une paroi épaisse et un canal central de faible diamètre. Les trachéides (longueur 2-3 mm et diamètre 20-50 µm) se connectent entre elles par les extrémités et communiquent à travers les ponctuations aréolées présentes dans le lumen et sur les parois de la trachéide avec une majeure concentration dans les extrémités. Le nombre de ponctuations par trachéide varie énormément. Dans le bois de printemps, elles varient entre 50 et 300 et elles sont présentes en quantité moins importante dans le bois d'été (Stamm, 1964). Ces voies de communication sont très importantes dans le cadre d'une modification du matériau bois par imprégnation. Les parenchymes, d'orientation axiale et radiale, constituent les rayons ligneux. Ils communiquent avec les trachéides par les ponctuations. (Stevanovic and Perrin; 2009).

1.3.2 Hygroscopicité du bois

L'hygroscopicité du bois est fortement liée à sa composition chimique. De manière générale, la composition chimique élémentaire du bois est sensiblement la même. Il y a toujours les éléments: carbone, oxygène et hydrogène. Ces éléments constituent les principales macromolécules du bois telles que la cellulose (A), les hémicelluloses (B), les lignines (C) (figure 1.3) et d'autres composés minoritairement présents en terme de quantité comme les extractibles et les cendres (composés inorganiques).

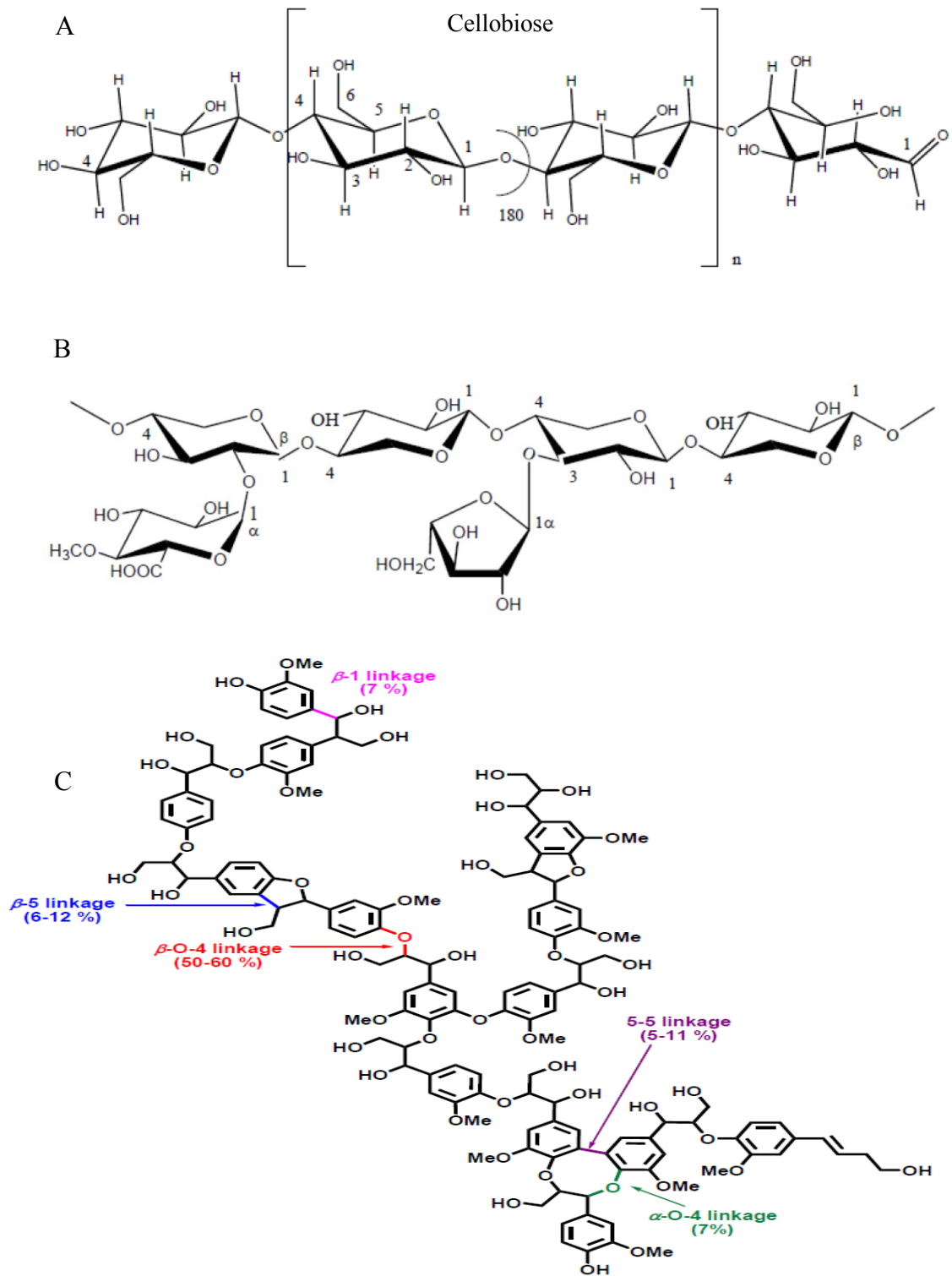


Figure 1. 3 Cellulose (A), hémicellulose (B) et la lignine (C) du bois des résineux (Stevanovic et Perrin, 2009)

Le bois, matériau poreux, présente un volume de vide. La présence de ce volume de vide offre l'espace à d'autres molécules de s'y installer. L'hygroscopicité du bois est la propriété physique qui exprime la capacité de ce matériau à perdre ou à prendre de l'humidité. La teneur en humidité du bois (humidité d'équilibre) est fonction de l'humidité relative (HR) et de la température du milieu dans lequel il se trouve. Cette affinité vers les molécules polaires (eau, sous forme liquide ou vapeur) dépend essentiellement de sa composition chimique. Les principaux constituants du bois, présentent des groupements hydroxyles (-OH) capables de former des ponts hydrogènes avec les molécules d'eau lorsque les conditions environnantes le permettent. Sur la base de l'accessibilité à ces groupements hydroxyles par les molécules d'eau, les macromolécules du bois se classent comme suit : (1) les hémicelluloses, (2) les lignines et (3) la cellulose (Hill 2006). La composante extractible, caractérisée par un faible poids moléculaire, est majoritairement présente dans les lumens du bois et dans les tissus spécialisés comme les canaux résinifères du bois des résineux. Elle n'est pas liée aux parois cellulaires et elle est généralement extractible à l'eau ou aux solvants organiques. Toutefois, il existe une faible partie, comme par exemple les tannins condensés, qui est liée à la paroi cellulaire. Les molécules d'extractibles présentent de nombreux groupements hydroxyles qui contribuent à l'hygroscopicité du matériau bois. Le déroulement de la composition chimique se voit nécessaire pour mieux comprendre ces molécules constitutives du matériau bois.

1.4 Propriétés du bois de résineux

1.4.1 Généralité

Le matériau bois de manière générale est un matériau anisotrope et hétérogène. Très variable en fonction de l'essence, du sol, du climat et des traitements sylvicoles qu'on y applique à une parcelle boisée. Sur la base de leurs utilisations, un ensemble de critères dit propriétés, les lie. Ces propriétés sont physiques, physico-chimiques, chimiques, mécaniques, thermiques et calorifiques, électriques, acoustiques et optiques. Dans cette section du manuscrit, nous limiterons notre attention aux : (i) les propriétés physiques et (ii) les propriétés physico-chimiques du bois des résineux.

1.4.2 Les propriétés physiques

1.4.2.1 Le retrait et gonflement du bois

La relation bois/eau est strictement liée à la propriété hygroscopique du bois. L'eau présente dans le bois peut être divisée en eau de constitution qui avec la matière ligneuse constitue la composition

chimique du bois, l'eau d'imprégnation située dans les membranes cellulaires et l'eau libre qui remplit les cavités cellulaires et les espaces vides entre les cellules du bois. L'eau absorbée par le bois se localise dans les parois cellulaires et dans les cavités cellulaires. Dans les parois cellulaires, les molécules d'eau forment des liaisons chimiques (liaisons hydrogènes) avec les macromolécules constituantes du bois tandis que dans les cavités, l'eau présente, est non liée (eau libre). Lorsque la quantité d'eau dans les parois cellulaires est maximale, on parle du point de saturation des fibres en eau (PSF). Le PSF en eau n'est pas uniforme pour toutes les espèces de bois et diffère aussi en fonction du type de bois (bois de printemps, bois d'été, aubier, duramen et bois juvénile) mais en général, il se situe entre 25 % et 32 % de la masse anhydre du bois (Panshin *et al.* 1964). La teneur en humidité proche de zéro (état anhydre) et celle correspondante au PSF constituent l'intervalle dans lequel se manifeste le phénomène de retrait (β) et gonflement (α).

Dans un phénomène d'échange constant d'humidité avec son environnement de mise en service, le matériau bois absorbe (gonflement) ou perd (retrait) de l'humidité sous l'effet d'un gradient d'humidité, de température et de vent jusqu'à humidité d'équilibre. Il est important de souligner qu'au-delà du point de saturation des fibres, le bois ne subit presque plus de gonflement. Le retrait et le gonflement se passent dans les trois directions des fibres. Dans la direction tangentielle (T), ils sont majeurs et représentent deux fois ceux observés dans la direction radiale (R). En considérant le bois normal, le retrait dans le sens longitudinal des fibres s'estime de 0.1 % à 0.3 % (Siau, 1984). Dans le sens radial des fibres, le retrait se situe entre 2 % et 3 %. Ce pourcentage de retrait se situe entre 4 % et 6 % voir plus lorsque nous sommes dans le sens tangentiel des fibres (Siau, 1984). Le rapport retrait T/R est compris entre 1.4 et 2, voir plus (Panshin *et al.* 1964). Le gonflement et retrait réduit dans le sens radial des fibres de bois sont liés à la présence des rayons médullaires et à la présence de zone de bois à faible densité (bois initial) et de zone de bois à forte densité (bois tardif) (Panshin and De Zeeuw 1980).

1.4.2.2 La perméabilité du bois

Les fluides se déplacent dans le bois selon différents principes en fonction de la teneur en humidité du matériau (saturé ou non saturé). Dans le cas du bois saturé, le mouvement des liquides est monophasique et diphasique à travers tout le volume poreux du bois (cas de l'imprégnation sous pression) tandis que dans le cas non saturé, le mouvement est uniquement monophasique et prend place à travers seulement une partie du volume poreux du bois (cas du séchage du bois) (Siau, 1984).

La perméabilité est la mesure de l'aisance avec laquelle les fluides se déplacent entre les pores et dans la structure du bois à état saturé sous l'influence d'un gradient de pression statique ou dynamique. En principe, la perméabilité devrait être indépendante des fluides présents dans le bois à condition qu'ils ne réagissent pas chimiquement ensemble. Les deux conditions fondamentales à la perméabilité d'un matériau sont, la présence d'une porosité et leur ouverture. La détermination et la caractérisation de la perméabilité d'un matériau au liquide se base sur le principe de la loi de Darcy selon l'Équation 1.1 (Siau, 1984).

$$k = \text{Flux/Gradient} = (Q/A)/(\Delta P/L) = QL/A\Delta P \quad (1.1)$$

k ($\text{cm}^3/\text{cm atm s}$) est le coefficient de perméabilité aux liquides,

Q (cm^3/s) correspond au débit volumétrique,

A (cm^2) correspond à la section perpendiculaire à la direction du flux,

L (m) à la longueur de l'échantillon dans la direction du flux,

ΔP (atm) différentiel de pression

La perméabilité spécifique est égale au produit de la perméabilité et de la viscosité. Elle est fonction des structures poreuses et s'exprime suivant l'équation suivante :

$$K = kn \quad (1.2)$$

K (cm^3/cm) est la perméabilité spécifique

k ($\text{cm}^3/\text{cm atm s}$) est le coefficient de perméabilité aux liquides,

n (centipoise) correspond à la viscosité du fluide,

Bien que cette loi tienne compte de la masse volumique et de la viscosité du liquide, elle ne tient pas compte de l'hétérogénéité de la structure du bois, de l'irrégularité dimensionnelle de sa porosité, de l'interaction liquide/gaz et du fait que les gaz et les liquides sont comprimables (Bodig and Jayne 1982). La structure microscopique des trachéides, parenchymes du bois de résineux, présente des ponctuations et une membrane aux marges perforées (Figure 1.4 a-b). Ces ponctuations fonctionnent comme de petites valves assurant la communication dans le sens longitudinal et transversal entre les différents éléments structuraux du bois. Dans le bois initial et final, les ponctuations ne sont pas aspirées (a) tandis que celles du duramen sont aspirées (b) (Panshin and De Zeeuw 1980).

En raison du nombre de ponctuations aréolées dans le bois de résineux, la perméabilité est supérieure dans le sens longitudinal des fibres de bois que dans le sens tangentiel et radial. Selon une étude menée sur le bois de pin blanc, les ponctuations en général présentent un diamètre maximum d'ouverture de quatre micromètres tandis que celles du bois de feuillu présentent une ouverture maximal de cent soixante-dix nanomètres (Panshin and De Zeeuw 1980). La perméabilité dans le sens du fil du bois est fonction de la longueur de l'échantillon analysé. En général, elle décroît quand la longueur augmente (Siau, 1995). Dans la structure du bois, le transfert de flux se fait par diffusion ou par flux de masse. La diffusion advient par différentiel de concentration, de lumen à lumen interconnecté par des ponctuations ouvertes ou par formation de liaisons chimiques entre la solution circulante et la structure du bois (i.e. dans les parois cellulaires). Le flux de masse se vérifie généralement lorsqu'on exerce un gradient de pression sur le liquide/gaz dans le but d'accélérer la pénétration et la circulation dans la structure du bois (Siau, 1984).

Dans la littérature, des modèles de perméabilité applicables au bois de conifère ont été définis, notamment par Leslie (1965) et Comstock (1970) (Figure 1.5). Dans un processus d'évaluation de la perméabilité du bois de résineux à un composé liquide, l'emprisonnement des bulles d'air, la tension de surface du liquide et l'angle de contact liquide/parois capillaires sont des éléments à considérer tandis que dans le cas d'une perméabilité au gaz, ces éléments sont de moindre importance. Les facteurs qui contribuent à l'aspiration des ponctuations réduisant ainsi la perméabilité d'un échantillon de bois sont la formation des liaisons chimiques entre solution de traitement et structure du bois, l'épaisseur et la faible rigidité de la membrane des torus. En plus, il faut considérer l'effet de la pression exercée lors des traitements et les effets des activités de séchage du bois par exemple sur le fléchissement des membranes de torus (Siau, 1984, 1995).

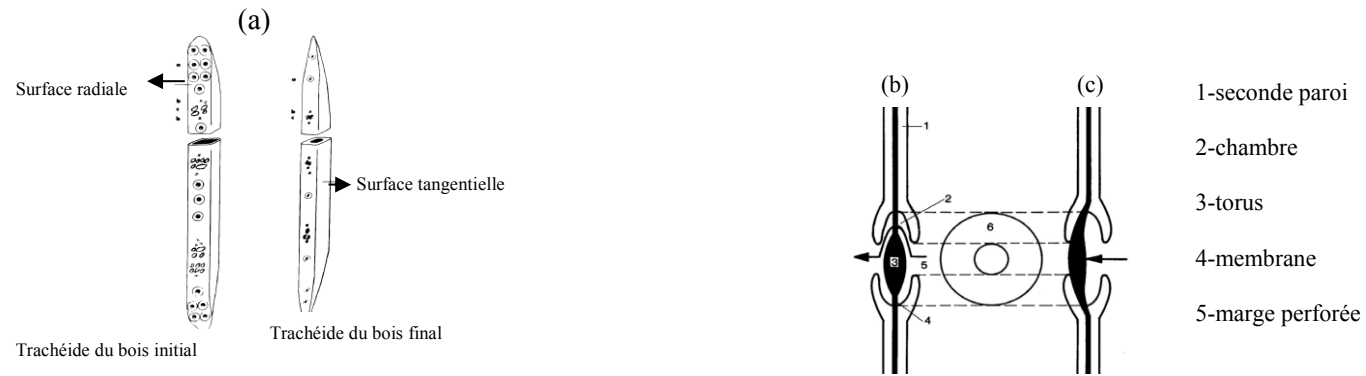


Figure 1. 4 Différentes trachéides du bois (a); ponctuation non aspirée (b), ponctuation aspirée (c) du bois de résineux (adapté de Panshin and De Zeeuw, 1980).

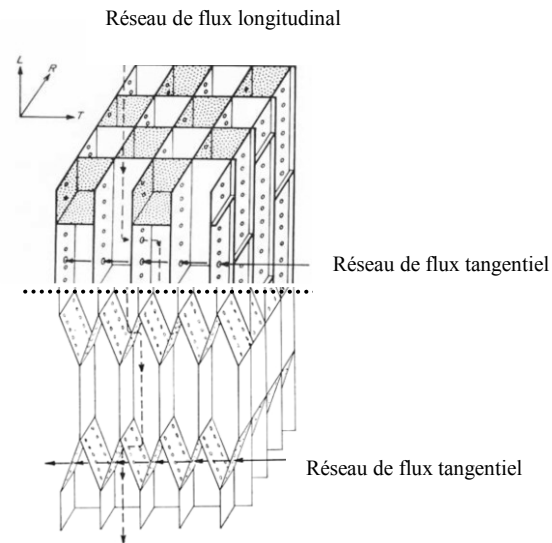


Figure 1. 5 Représentation des modèles de réseau flux longitudinal et transversal du bois de résineux (adapté de Comstock, 1970)

1.5 Modification du bois

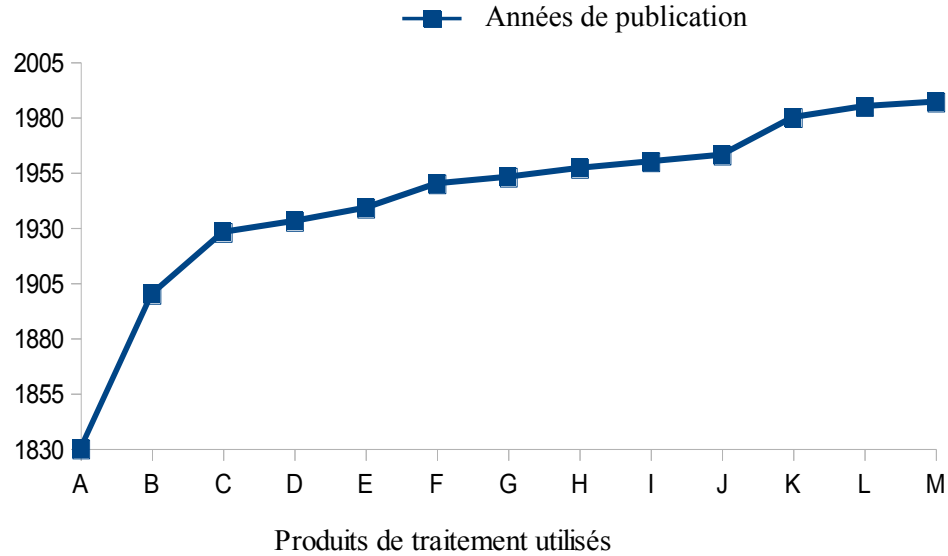
1.5.1 Généralité

Le matériau bois est un bio composite biodégradable. Cette biodégradabilité est une caractéristique importante de ce matériau. La durabilité du produit en bois massif est très influencée par les conditions de l'environnement circonscrit. À l'extérieur, ces conditions sont multiples et diverses. En fonction de la durabilité naturelle du bois, ces adversités agissent plus ou moins rapidement, limitant ainsi la durée de vie en service du produit en bois massif.

Les agents chimiques, biologiques ou physiques appliqués sur la surface ou dans la structure du bois dans le but d'améliorer ses performances, constituent la modification du bois. La modification du bois peut être active ou passive. Lorsqu'elle change la composition chimique du matériau, on parle de modification active parce qu'il y a formation de liaisons covalentes entre les molécules du produit de traitement et les macromolécules du bois. Cependant, lorsqu'elle est passive, les propriétés sont affectées mais la composition chimique ne change pas (Hill, 2006).

1.5.2 État de l'art

Dans le but de trouver des solutions pour limiter l'action des agents de dégradation extérieurs sur le matériau bois, les chercheurs du domaine et l'industrie travaillent en collaboration depuis les années 1800 (Hill, 2006). De nombreux travaux de préservation et de modification du bois ont été effectués jusqu'à ce jour. La Figure 1.6 montre l'évolution des travaux dans le temps, caractérisée par le début d'utilisation de certains produits chimiques.



A-Créosote; B-Arséniate de cuivre ammoniacal; C-Anhydride acétique; D-Arséniate de cuivre chromé; E-Résines formaldéhyde; F-Arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal/Alkyles; G-Aldéhydes; H-Isocyanates; I-Acides/Furfural alcool; J-Époxydes; K-Silanes inorganique; L-Silanes organique; M-Acide carboxylique

Figure 1. 6 Évolution des travaux de modification et préservation du bois (adapté de Hill, 2006)

Aujourd’hui, l’évolution technologique et l’utilisation de certains outils d’analyse critique comme l’analyse de cycle de vie, l’analyse multicritère, etc., permettent d’analyser et de critiquer de manière constructive, des méthodes et procédés de traitement du bois appliqués dans le passé et aujourd’hui. Aux 17^e-18^e siècles, parler des questions environnementales était un euphémisme. Depuis les années 90, la considération du composant environnement intervient dans les choix et décisions des différents acteurs du domaine (Consommateurs, producteurs et politique). Le choix des produits ou la composition d’une solution de traitement devient de plus en plus important. L’utilisation massive des solvants connaît un déclin à l’avantage de l’eau ou des composés à haute teneur en solide.

1.5.3 Méthodes de modification

Les démarches entreprises pour réaliser la modification du bois sont multiples. Elles sont fonction des objectifs et des résultats attendus. Il existe quatre méthodes de modification: la modification chimique, la modification thermique, la modification enzymatique et la modification par imprégnation (Hill, 2006). Dans cette partie, nous nous limiterons uniquement à la modification chimique.

1.5.4 Modification chimique du bois

1.5.4.1 Généralités

En 1946, le terme "modification chimique" a été utilisé pour la première fois par Mr Tarkow (Hill, 2006). En définissant la préservation du bois comme toutes mesures entreprises pour prolonger la durée de vie du produit bois, il est possible de dire que la modification chimique est une méthode de préservation.

Comme ci-dessus mentionné, la modification chimique du bois, se caractérise par des changements de la composition chimique du bois due à la formation de liaisons chimiques entre les molécules de la solution de traitement et les groupements hydroxyles (-OH) des macromolécules du bois. La formation de ces liaisons peut être accélérée par le biais de catalyseurs chimiques (acides ou bases) ou thermique (chaleur) (Otera and Nishikido, 2010). Dans la littérature, la modification du bois dans le but d'améliorer les performances techniques (la stabilité dimensionnelle et la résistance aux pourritures fongiques principalement) peut se faire de différentes façons en fonction du (i) procédé et des (ii) produits chimiques utilisés.

1.5.4.2 Les procédés de modification chimique du bois

Un procédé de modification industrielle du bois, comprend de manière simplifiée cinq étapes : (i) préparation des échantillons, (ii) préparation de la solution de traitement, (iii) application du produit de traitement, (iv) réaction chimique et (v) conditionnement des échantillons traités. Dans un procédé de laboratoire, il faudra ajouter aux 5 étapes précédentes, celles (vi) d'essais de performance, (vii) d'analyse des résultats et de (viii) conclusions (Figure 1.7).

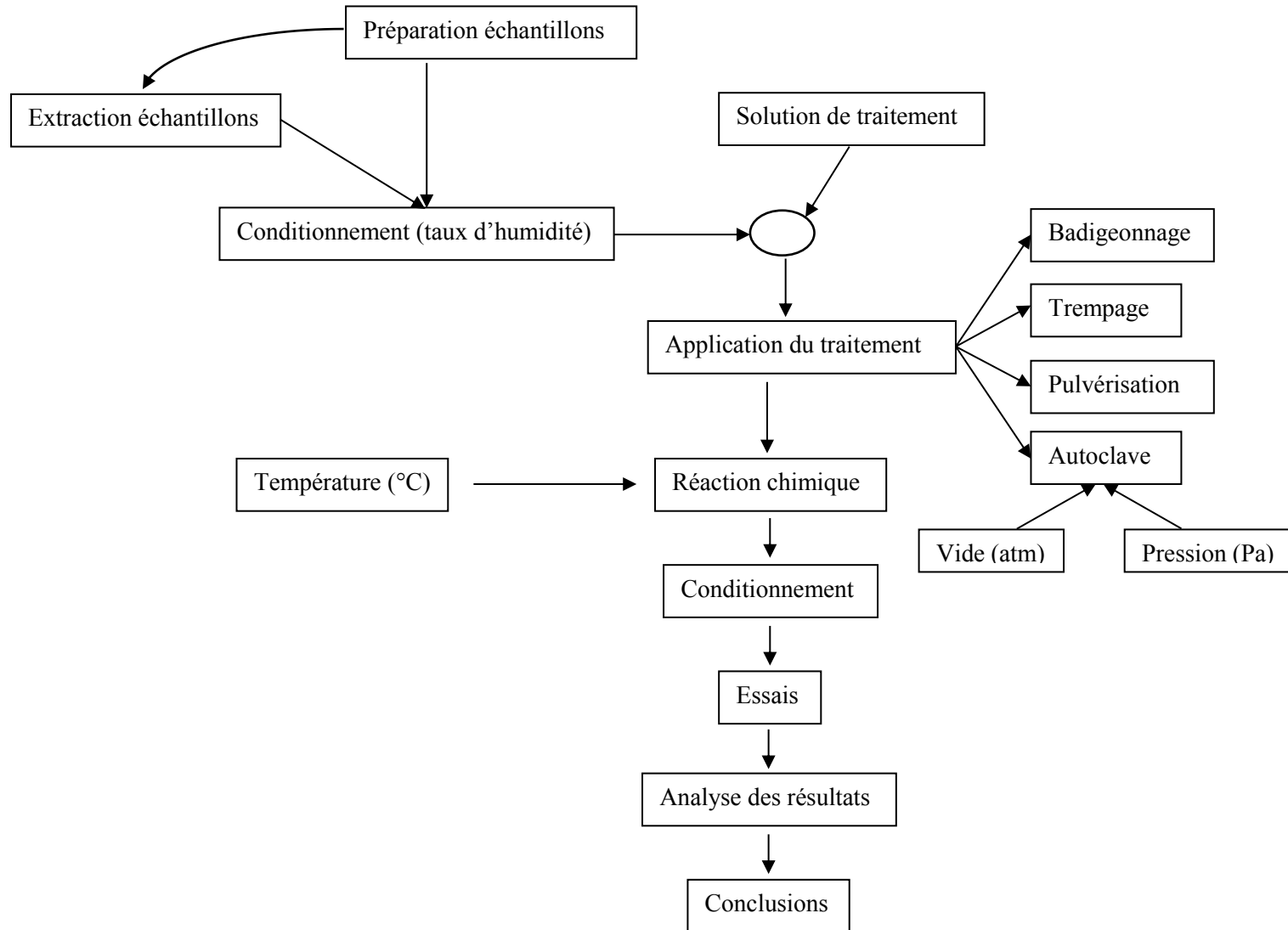


Figure 1. 7 Schéma simplifié des procédés de modification chimique du bois

Dans la littérature, différents procédés de modification du bois sont utilisés. Ces différences s'observent au niveau des étapes ci-dessus énoncées. Dans l'étape préparation des échantillons, le choix de la partie du bois à utiliser dépend de la méthode d'application du produit de traitement sur les échantillons. Plusieurs auteurs ont utilisés l'aubier de différentes espèces pour son excellente perméabilité par rapport à celle du bois du duramen (Sèbe and De Jéso, 2000; Li *et al.*, 2012; Iwamoto *et al.*, 2005; Iwamoto and Itoh, 2006; Xiao *et al.*, 2010 : Yan *et al.*, 2014).

En raison des dimensions des échantillons de bois à traiter et des objectifs du traitement (en surface ou à cœur), le choix de la méthode d'imprégnation influence la qualité des résultats obtenus. Dans le cadre d'une imprégnation gazeuse sans ajout de pression au système, la dimension (longueur) dans le sens des fibres est très importante car la perméabilité du bois est majeure dans le sens longitudinal de la fibre (Siau, 1964). Si la longueur des échantillons est importante et qu'ils proviennent du bois du duramen, le problème de non uniformité du traitement se pose (Futemma et Obataya, 2012). Iwamoto *et al.*, (2005) dans leurs travaux de modification du bois, utilisent une dimension de 5 mm dans le sens des fibres avec une pression de 700 Pa dans le milieu de traitement pour obtenir une bonne imprégnation. Ce système en phase gazeuse, exploite la pression de vapeur existant dans l'enceinte de traitement pour faire pénétrer le produit dans la structure du bois (Iwamoto *et al.*, 2005) (Figure 1.8).

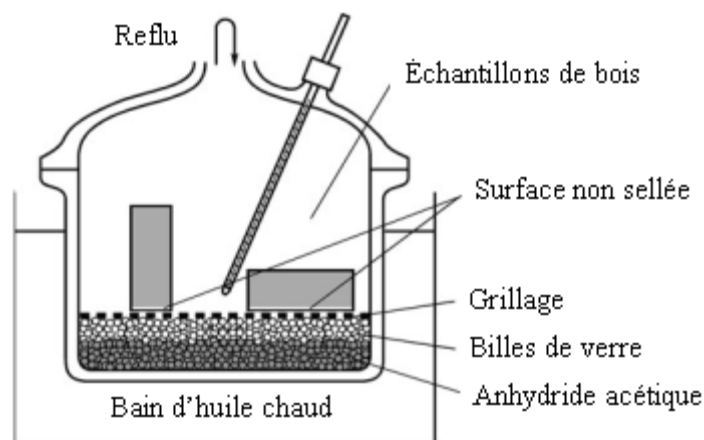


Figure 1. 8 Dispositif de laboratoire pour traitement en phase vapeur du bois (adapté de Futemma and Obataya, 2012)

L'extraction à l'eau chaude ou à l'éthanol toluène des échantillons avant traitement permet de sortir les extractibles du bois. Ces molécules non liées à la structure du bois sont sujettes au lessivage une fois en contact avec l'eau. Ceci constitue une première perte de produit de traitement présente dans

la structure du bois après traitement. L'utilisation ou non de solvants (N,N-Diméthylformamide, Diméthylsulfoxyde, toluène, acétone, etc.) dans l'étape de préparation de la solution de traitement pour une imprégnation en phase liquide a été explorée (Matsuda, 1987; Matsuda *et al.*, 1984; Li *et al.*, 2000b). Selon l'auteur Matsuda (1987), l'utilisation de solvant présente l'avantage de coûts réduits de produits de traitement. En raison de la polarité des solvants utilisés et donc l'affinité avec les groupements hydroxyles des macromolécules du bois, le déplacement des molécules vers ces sites de réaction se produit plus facilement (Otera and Nishikido, 2010). L'inconvénient majeur au niveau industriel, vu les grandes quantités utilisées, est la gestion des gaz qui s'évaporent et des odeurs générées. Avec une question de qualité de l'environnement, toujours plus présente, la réduction de l'usage des solvants dans l'industrie de la modification du bois est bien actuelle (Hill, 2006). Les produits à base de solvant font place aux produits à base d'eau. Cependant, les traitements avec des solutions en absence de solvants ont été très peu pratiqués. Encore moins celles dont les procédés en laboratoire prévoient une réutilisation de la solution de traitement. L'introduction du produit dans la structure du bois de manière plus uniforme nécessite l'usage de la pression (Matsuda *et al.*, 1984; Ueda *et al.*, 1994). La qualité d'une imprégnation est fonction de l'espèce de bois, du temps d'imprégnation et de la valeur de la pression exercée dans le milieu de traitement.

1.5.4.3 Réaction Bois-produit de traitement

Les réactions des produits de traitement dans la structure du bois sont très variées et dépendent essentiellement des produits chimiques utilisés et des objectifs du traitement. Ces réactions peuvent être définies de type inter (entre le produit de traitement et les groupements hydroxyles du bois (-OH)), intra (entre les composantes de la solution de traitement) ou les deux.

Dans le cas d'une réaction inter, des liaisons chimiques plus ou moins stables sont formées (liaisons covalentes). La nature de la liaison chimique (éther, ester, etc.) est fonction du groupement réactif (ou fonctionnel) du produit de traitement utilisé. Il peut s'agir d'un carbonyle (aldéhydes, cétone, acide ou anhydride carboxylique), d'un alcool, d'une amine et de composés halogènes.

À l'intérieur du groupe carbonyle (acides carboxyliques), les liaisons chimiques peuvent être de type mono-ester, di-ester ou tri-ester (cas de l'acide citrique) avec les groupements hydroxyles des macromolécules du bois. À travers des réactions de substitution, un atome ou un groupe d'atomes

de macromolécules du bois est substitué par un atome ou un groupe d'atomes du groupe réactif du produit de traitement (Figure 1.9).

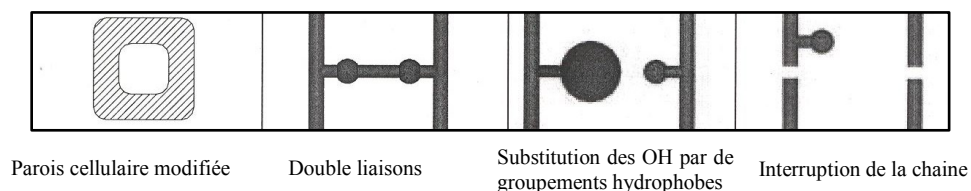


Figure 1. 9 Différentes réactions chimiques entre parois cellulaires et produit de traitement (adapté de Homan *et al.* 1997)

Dans le second cas (réaction de type intra), le produit de traitement introduit dans la structure cellulaire, peut ne pas former de liaisons et grâce à un second traitement, qui est généralement thermique, est transformé en un produit stable qui reste de manière permanente dans la structure du bois (Figure 1.10).

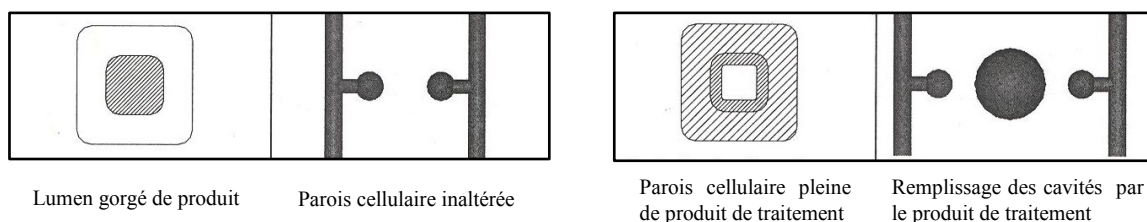


Figure 1. 10 Illustration d'une imprégnation en absence de liaisons chimiques (adapté de Homan *et al.* 1997)

1.5.4.4 Produits chimiques et les traitements

Depuis, les années 1830, avec le développement par M. Bethell de la méthode d'imprégnation sous pression, de nombreux procédés de traitement du bois ont vu le jour. Comme ci-dessus mentionné, le choix ou l'identification d'un produit ou d'une solution de traitement est fonction des objectifs préfixés et des résultats attendus. Pour des produits en bois massif (lambris), mis en service dans des conditions extérieures, les produits de traitement sont variés.

La modification du bois avec des résines formaldéhyde (PF, MF, MMF, UF), mène à une réduction d'humidité d'équilibre (HE) importante même à un faible niveau de gain en masse (GM) (Minato, 1993; Stamm and Seborg, 1936; Goldstein *et al.*, 1959; Inoue *et al.*, 1993b). Pour un GM de l'ordre de 3.5 %, les auteurs ont obtenu une réduction de près de 50 % d'HE des échantillons traités (Yasuda *et al.*, 1995). Malgré les résultats intéressants qu'offre ce produit en termes de stabilité

dimensionnelle et de résistance aux pourritures (Stamm and Baechler, 1960; Hill, 2006), ces produits de traitement connaissent une baisse d'utilisation en raison des Composés Organiques Volatils (COV) cancérigènes qu'ils libèrent dans l'environnement. Pour limiter cet effet, des aldéhydes autres que le formaldéhyde (glyoxal, trichloroacétaldéhyde, phthaldéhyde, glutaraldéhyde, benzaldéhyde) ont été utilisés en laboratoire malgré le coût de produit élevé (Yasuda *et al.*, 1995; Weaver *et al.*, 1960). Xie *et al.*, (2010), ont effectués un traitement du bois par imprégnation, avec des solutions de glutaraldéhyde en présence du catalyseur chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) sur les échantillons d'aubier du *Pinus sylvestris L.* Après essais de sorption, les résultats d'HE varient en fonction du gain en masse des échantillons. Une réduction décroissante d'HE des échantillons traités (20.4 % -16.6 % - 13.6 %) pour un gain en masse croissant respectivement (0.5 % – 8.6 % – 20.9 %) a été observée.

Les époxydes sont des produits utilisés dans la modification du bois qui forment des liaisons éthers avec les alcools (hydroxyles du bois). Utilisés sous une forme liquide plus ou moins visqueuse (les résines) ou gazeuse (oxyde de propylène, d'éthylène ou de butylène), les traitements présentent des effets positifs en terme de stabilité dimensionnelle et de résistance aux pourritures à partir d'un gain de masse de l'ordre de 23 % (Lui and McMillin, 1965; Rowell *et al.*, 1979; Ibach and Rowell, 2000). Les traitements à base de furfural, de composés de silice (organo-silicone) avec des solvants aminés (éthylamine), de cétones (Isocyanate) et de composés halogènes (Cl, Br) ont aussi été investigués (Martins and Banks, 1991; Forster *et al.*, 1997; Sèbe and De Jéso, 2000; Cardias and Hale, 2003; Hill, 2006).

Dans cette partie de la section modification chimique, l'attention sera focalisée sur des solutions de traitement à base d'acide et/ou d'anhydride carboxylique. Ensuite, le champ d'analyse sera réduit et porté uniquement sur le traitement à base d'anhydride maléique et celui à base d'acide citrique et glycérol cru, qui constituent les deux traitements analysés au cours de ces travaux de thèse. La réaction chimique de ces produits avec les macromolécules du bois porte à la formation de liaisons dites esters. Elles découlent de la réaction entre un groupement fonctionnel carboxyle ($R-COOH$) des acides ou anhydrides et un alcool ($-OH$), groupes hydroxyles du bois (Figure 1.11). De cette réaction, pour chaque liaison ester qui se forme, une molécule d'eau est produite comme coproduit. En fonction du nombre de groupements fonctionnels de l'acide utilisé, des liaisons mono (acide acétique), di (acide succinique) ou pluri esters (acide citrique) peuvent se former.

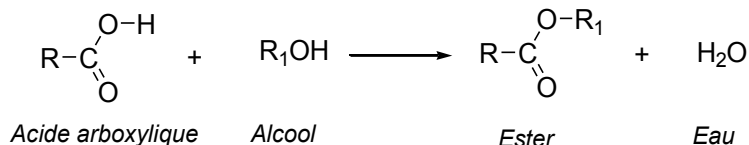


Figure 1. 11 Réaction entre un acide carboxylique et un alcool

1.5.4.5 Traitement avec les anhydrides et les acides carboxyliques

Les composés carboxyliques sont très fréquemment utilisés comme produits de modification du bois. Utilisés en solution, greffés ou combinés à d'autres produits, ils permettent de modifier les propriétés du bois. L'acétylation est l'un des procédés de modification les plus étudiés des 60 dernières années (Hill, 2006). La réaction entre une molécule d'anhydride acétique et un hydroxyle du bois produit une molécule d'acide acétique comme coproduit (Figure 1.12). Les performances techniques du bois acétylé sont le résultats de deux mécanismes : (i) remplissage des cavités cellulaires et (ii) formation des liaisons esters (Stamm and Tarkow, 1947; Li *et al.*, 2000b; Hill, 2006). Les performances en termes de stabilité dimensionnelle peuvent être estimées entre 65 % et 95 % en fonction du procédé de traitement et de l'espèce de bois traité. La résistance à la pourriture fongique est accrue par rapport aux bois non traités. Les essais de vieillissement accélérés démontrent une nette amélioration de la résistance à l'action des rayons ultraviolets (UV) du soleil, des échantillons traités versus échantillons non traités (Vick *et al.*, 1991).

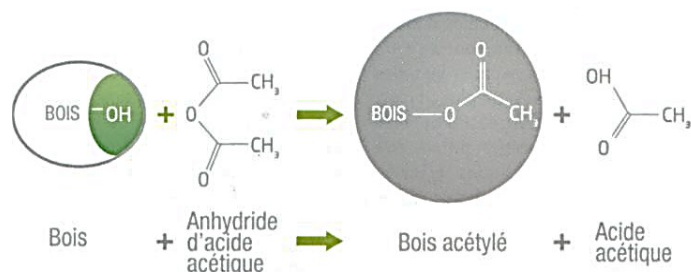


Figure 1. 12 Réaction d'acétylation du bois (Homan *et al.* 1997)

L'utilisation d'un autre anhydride comme l'anhydride maléique combiné à d'autres produits chimiques (acide phtalique et ses dérivés, les méthacrylates, polypropylène (PP), allyle glycidyle éther, les époxydes, glycérol) permet d'obtenir des composés (oligo-esters) à chaîne de carbones plus longues, capables de réagir avec les groupes fonctionnels OH de la matrice bois (Rozman *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2012, Sombatsompop *et al.*, 2004; Matsuda *et al.*, 1988; Matsuda and Ueda, 1985a-f; Ueda *et al.*, 1994; Fujimoto *et al.*, 1987). Avec une réduction d'absorption d'eau et de

gonflement en épaisseur, de plus de 50 % par rapport aux échantillons non traités (Rozman *et al.*, 2006), ces traitements restent cloisonnés dans les laboratoires en raison de la complexité du procédé. Ces résultats sont obtenus sur des échantillons extraits à l'éthanol/toluène ou acétone. Les traitements à base d'acides (thiacétique, citrique, maléique, succinique) ont aussi été investigués. Les échantillons traités présentent une bonne résistance à la dégradation fongique lorsque le GM est supérieur à 18 % (Hasan *et al.*, 2012; Kumar and Agarwal, 1983).

1.5.5 Traitement du bois avec l'anhydride maléique

Depuis les années 80, de nombreux travaux de recherche ont été faits sur l'utilisation de l'anhydride maléique pour le traitement du bois. Utilisé en phase liquide ou gazeuse (Matsuda *et al.*, 1984a; Iwamoto et Itoh., 2006), elle peut réagir avec les hydroxyles de la matrice bois sans générer de sous-produits néfastes pour l'environnement (Hill, 2006; Li *et al.*, 2012). Le traitement en phase liquide sans catalyseur ni solvant nécessite une quantité de produit supérieure à égal volume de bois traité par rapport à une solution liquide en présence de solvant (Nishino *et al.*, 1991). Les résultats en termes de stabilité dimensionnelle (SD) sont fonction du GM. Lorsque le GM augmente (de 5 % à 25 %), la SD augmente (de 12 % à 55 %) respectivement et le GM augmente en fonction de la température d'imprégnation.

Les traitements en phase vapeur effectués par Iwamoto and Itoh (2006) indiquent les mêmes résultats. Cependant, ils mettent en évidence l'effet de l'extraction au toluène sur les valeurs de stabilité dimensionnelle obtenues. Celles-ci diminuent lorsque les échantillons sont extraits. Le remplissage des cavités cellulaires par le produit de traitement présente un effet sur les résultats obtenus. La stabilité dimensionnelle et la résistance à la dégradation fongique augmente lorsque le taux de remplissage augmente (Iwamoto and Itoh, 2006). Selon Otera and Nishikido (2010), la réaction d'estérification avec les anhydrides débute à 90 °C. Les meilleurs résultats de stabilité dimensionnelle et de biodégradation sont obtenus dans les échantillons estérifiés à haute température (180 °C) (Iwamoto et Itoh, 2006). Dans ces différents travaux, l'absence d'une étape de séchage après imprégnation des échantillons dans les procédés de traitement, pourrait apporter des éléments nouveaux à ce traitement et enrichir ainsi la littérature.

1.5.6 Traitement du bois avec une solution d'acide citrique et glycérol

1.5.6.1 Réaction chimique entre acide citrique et glycérol (AC-G)

Dans la recherche de nouvelle solution aux problématiques du produit lambris à usage extérieur, différents domaines, loin de celui de la modification du bois, ont été explorés. Parmi ceux-ci, le domaine de la pharmacologie. L'acide citrique et le glycérol sont deux produits biosourcés qui réagissent ensemble par le biais de leurs groupements fonctionnels (-COOH et -OH) formant ainsi des liaisons esters (Figure 1.13).

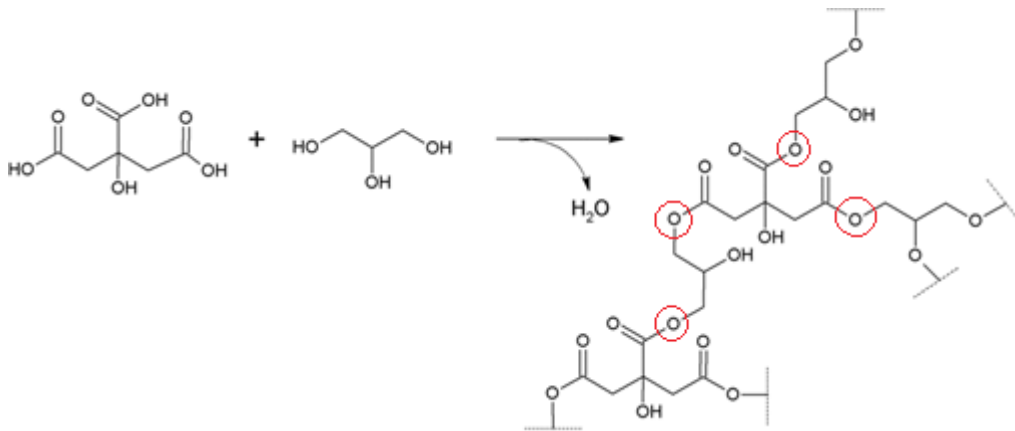


Figure 1. 13 Réaction d'estérification entre acide citrique et glycérol

1.5.6.2 Production d'un polymère à base d'AC-G

Dans les années 60, d'importants travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la pharmacologie, sur la solution AC-G dans le but de produit un polymère lentement hydrolysable, utile pour la production et la consommation des drogues thérapeutiques (Figure 1.14). Depuis les années 1980, avec l'avancée de la chimie verte, de nombreux travaux de recherche ont été faits dans le but de produire des polymères à base de ressources renouvelables. La réaction chimique entre l'acide citrique et le glycérol en présence ou en absence de catalyseur (acide para-toluène sulfonique, chlorure de zinc II, acide de Lewis, acide de Bronsted, enzymes et acide solide), est une réaction d'estérification. En 1988, Pramanick et Ray, ont réalisé des réactions d'estérification en considérant différents ratios molaires d'acide citrique/glycérol (0.75; 0.83; 0.88; 0.90; 0.95; 1.10 et 1.50) en présence du catalyseur acide para-toluène sulfonique (APTS). Le mélange a été chauffé à

une température de 170 °C sous azote pendant une durée de 12 heures. Après caractérisation du polymère formé par spectroscopie IRTF, les ratios 0.83 et 0.88 présentaient le réseau le plus dense de liaisons esters et les températures de transition vitreuse (Tg) étaient les plus élevées.

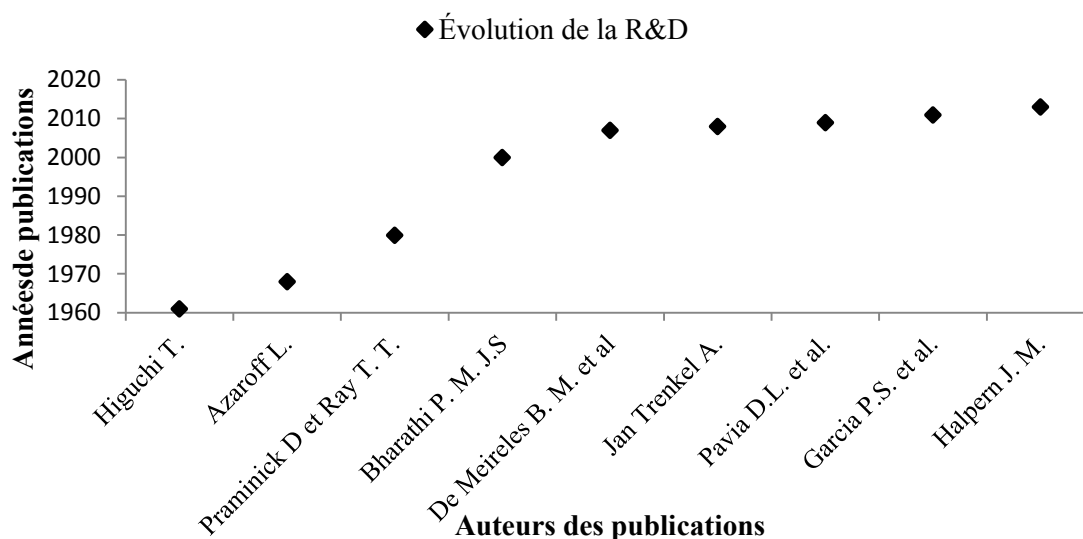


Figure 1. 14 Évolution des travaux de recherche et développement sur la solution AC-G

De par la géométrie des différentes molécules ci-dessous indiquées, il existe une portion de groupements carboxyliques (-COOH) et alcool (CH₂OH) qui ne réagissent pas. La spectroscopie présente non seulement des pics à 1730 cm⁻¹ qui indiquent des liaisons esters mais aussi des pics à 3400 cm⁻¹ qui indiquent la présence de groupements hydroxyyles de l'acide et alcool qui n'ont pas réagi. Après immersion dans l'eau pendant 8 à 10 jours, les auteurs ont assistés à une hydrolyse partielle du polymère. En considérant la même réaction d'estérification AC-G en ratio 1/1, sans catalyseur, chauffée à 110 °C mais à différentes durées (24 h, 12 h et 8 h), l'immersion du polymère obtenu dans l'eau à 37 °C, démontre une solubilité respectivement après 50 jours, 34 jours et 12 jours (Trenkel-Amoroso, 2008).

1.5.6.3 La valeur ajoutée du glycérol cru

L'utilisation du glycérol pure ou du glycérol cru dans la réaction d'estérification présente une différence de réactivité. Selon une étude sponsorisée par la société américaine d'ingénierie agricole et biologique (ASABE), le glycérol cru est plus réactif que le glycérol pur (Budhavaram and Barone, 2008). L'utilisation du glycérol cru présente aussi un grand avantage économique.

Une étude a montré que, du point de vue économique et environnemental, les polyesters obtenus à base de produits pétroliers coûtent 1.826 \$/kg et ceux à base d'acide polylactique (PLA) coûte 4.4 \$/kg. En 2008, le glycérol cru coûtait 0.088 \$/kg et l'acide citrique, 0.66 \$/kg. Les polyesters issus de la réaction d'estérification entre acide citrique et glycérol cru ont un coût de l'ordre de 0.924 \$/kg, donc la moitié du prix du polymère produit à base de produits pétroliers et moins du quart du prix de ceux produits à base d'acide polylactique (Budhavaram and Barone, 2008). L'utilisation de ces produits d'origine végétale (source renouvelable) permet donc de produire à moindre coût un polymère biodégradable tout en respectant l'environnement.

Les essais physiques et mécaniques suivis d'analyses qualitatives (spectroscopie IRTF et MEB) auxquels sont soumis les échantillons de bois traités et non traités, nous permettent de vérifier et d'expliquer les effets d'un traitement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des échantillons traités. L'amélioration des propriétés du bois dans l'objectif premier de le rendre moins hydrophile et plus durable, peut être analysé sous différents plans. Dans la considération de développement durable, le matériau bois joue un rôle très important.

Dans la définition du développement durable, l'utilisation des ressources sans compromettre la capacité des générations futures de subvenir à leurs besoins est la clé de ce modèle de développement. Sa pratique se base sur trois objectifs : (i) l'efficacité économique, (ii) l'équité sociale et (iii) la préservation de l'environnement. Selon Jolliet *et al.*, (2010), un élément indispensable et fondamental à l'heure actuelle, contributive au développement durable, est la réduction effective des impacts environnementaux. Le contrôle des impacts de l'activité humaine sur l'environnement est un enjeu central, autant pour la société que pour les entreprises (Vivien *et al.*, 2013). Les conditions à remplir pour y arriver de manière efficace sont : (i) la disponibilité des technologies adéquates et satisfaisantes pour l'utilisateur, (ii) la détermination des priorités d'action parmi l'ensemble des mesures possibles, en tenant à la fois compte de leur efficacité environnementale, de leurs coûts et des contraintes qu'elles impliquent sur le plan économique (Jolliet *et al.*, 2010). Selon Guinée *et al.*, (2002), pour la seconde condition, l'analyse de cycle de vie (ACV) se présente comme étant l'une des réponses possibles car elle permet d'évaluer une panoplie de catégories d'impacts.

Le cycle de vie, concept originaire du domaine de la biologie, décrit l'évolution naturelle d'un organisme. Elle commence par une naissance et se termine par une mort en passant progressivement par les étapes de développement, de maturité et de vieillissement. Cette progression est inhérente à tout être-vivant (Cobut, 2013). La différence se trouve alors dans l'interaction avec l'environnement

lors de cette progression (Ashby, 2009). Pour un produit en bois comme le lambris, la considération des étapes qui constituent son cycle de vie commence par (i) extraction des ressources, (ii) transformation, (iii) transport, (iv) construction, (v) utilisation et entretien, (vi) démolition, (vii) fin de vie (Figure 1.15).

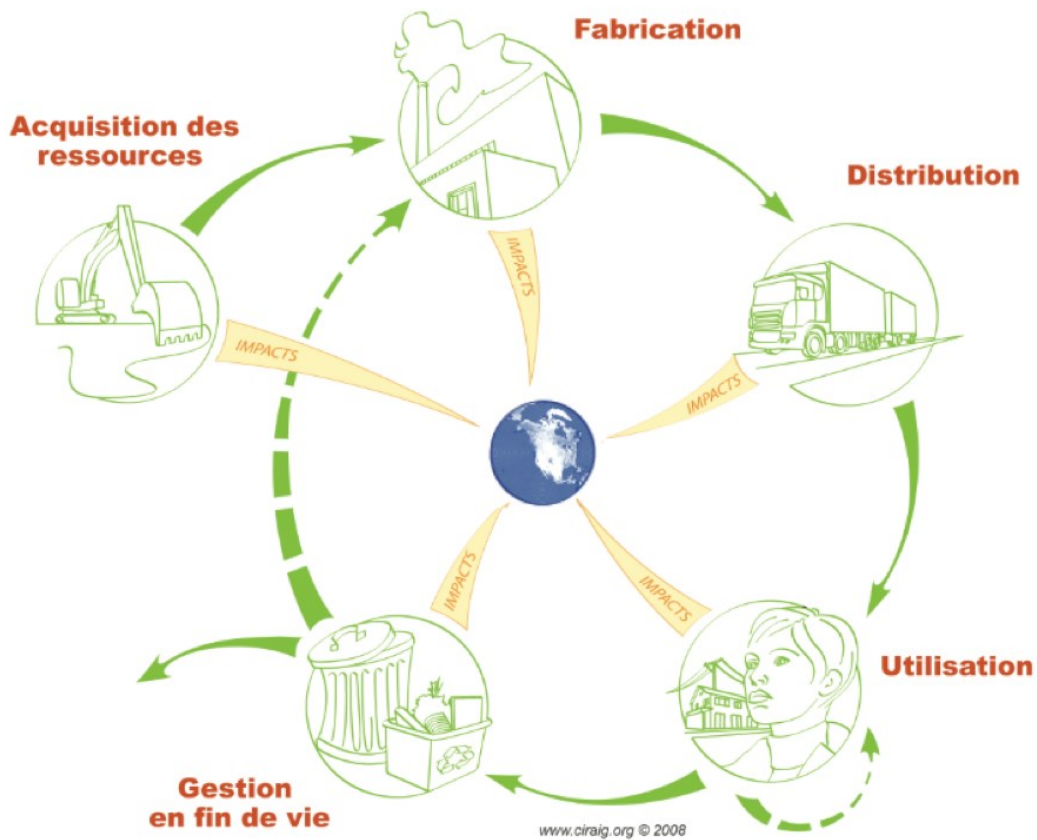


Figure 1. 15 Le cycle de vie d'un produit bois (CIRAIG, 2005)

Dans la littérature, il existe plusieurs concepts de vie d'un produit traduit par une fin de vie spécifique. Elle peut être : (i) une vie physique lorsque le produit se brise et qu'aucune réparation n'est possible, (ii) une vie fonctionnelle, lorsque le produit a cessé d'être utile, (iii) une vie technologique, lorsque le produit possède un technologie obsolète, (iv) vie économique, lorsque le produit est moins rentable car la technologie utilisée existe à moindre cout, (v) vie légale, si les

normes et règlements rendent le produit illégal et (vi) la perte de désidérabilité lorsque l'intérêt esthétique est dépassé (Cobut , 2013; Ashby, 2009).

1.6 Analyse du cycle de vie (ACV)

Du club de Rome avec la notion de «limite des ressources» et la crise énergétique aux États-Unis et dans l'Union Européenne des années 1970, en passant par vulgarisation de la première base de données en 1995 par la SETAC (Société de Toxicologie et de Chimie Environnementales) et la reconnaissance scientifique de l'ACV, en 2000, nait la série de normes internationales ISO 14040/14044 qui régit la réalisation d'une ACV. A partir des années 2000, l'ACV connaît un fort développement et une très large vulgarisation (Vargas, 2008; Tereza, 2013).

Aujourd'hui, l'ACV occupe une place de plus en plus importante dans les politiques environnementales. L'ACV peut être défini comme étant un outil d'aide à la décision (Guinée *et al.*, 2002; Jolliet *et al.*, 2010). Un outil critique qui fourni aux décideurs des informations nécessaires et utiles pour une prise de décision de nature environnementale et socio-économique (Grisel et Osset, 2004; Frankl et Rubik, 2001). Le terme méthodologie plus souvent rencontré dans la littérature met en évidence le substrat technique de l'outil ACV (Jolliet *et al.*, 2010). Selon Jolliet *et al.*, (2010), l'ACV est un outil qui évalue l'impact environnemental d'un produit, d'un service ou d'un système en relation à une fonction particulière et ceci en considérant toutes les étapes de son cycle de vie. Cet outil est avant tout employé pour comparer les charges environnementales de différents produits, processus ou systèmes entre eux, ainsi que les différentes étapes du cycle de vie d'un produit. Selon la norme ISO 14040 version 2010 (ISO 2006), un ACV se réalise en quatre étapes principales : (i) la définition des objectifs et du système, (ii) l'inventaire des émissions et des extractions, (iii) l'analyse de l'impact environnemental et (iv) l'interprétation des données (Figure 1.16).

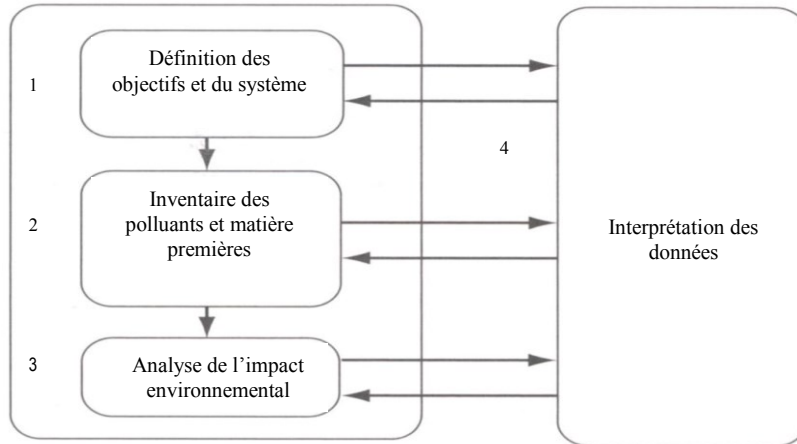


Figure 1. 16 Principales étapes d'une analyse de cycle de vie (Jolliet *et al.*, 2005)

La définition de la fonction et ensuite de l'unité fonctionnelle (UF) est le début d'une ACV, car il est l'élément central à travers lequel tout les flux de matière et d'énergie sont établis. La fonction du système quant à elle, sert de référence à laquelle, tous les flux d'inventaire sont rapportés et permet de comparer différents systèmes (Jolliet *et al.*, 2010).

Dans la réalisation d'un ACV, la rareté des données tangibles dans le cadre d'un inventaire, reste dans certains domaines d'activité, une difficulté majeure (Subramanian *et al.*, 2012). Tereza (2013), dans son travail de thèse, met en évidence le rôle important que peuvent jouer les entreprises dans la réalisation d'un ACV. Ce projet de thèse définit, comme détaillé au chapitre 2 (section contexte de la thèse), nous permet de travailler sur des données de terrain provenant de l'industrie partenaire du projet et des données de laboratoire. Les données d'ACV peuvent être de deux types : (i) données d'entreprise et (ii) données scientifiques (Weidema *et al.*, 2011, Jolliet *et al.*, 2010).

La mise en évidence des étapes d'un processus de production ayant le plus d'impact sur l'environnement permet ainsi aux opérateurs d'agir à des niveaux précis du processus de production et de manière judicieuse pour améliorer ou réduire les impacts environnementaux du système ou du produit (Cobut, 2013)

1.7 La problématique environnementale

La capacité limitée de l'environnement à fournir et à absorber les effets de l'activité humaine, pose un frein au développement inconditionné de la société. La conquête de matériaux toujours plus performants capables d'être à la hauteur de nouveaux défis dans le secteur de la construction, amènent les intervenants et chercheurs du domaine bois à développer et à innover. Pour une même espèce, le matériau bois utilisé à l'extérieur présente des limites de durée de vie en service contrairement à celui destiné à un usage intérieur comme énoncé dans l'introduction générale de ce travail de thèse. Dans le but d'améliorer sa durée de vie en service, différents traitements de modification du bois ont été mis sur pied depuis les années 1800 (voir section modification du bois). Ceci se met en œuvre par le biais de (i) produits chimiques (cas de la modification chimique) et de (ii) procédés.

1.7.1 Produits chimiques

Les produits chimiques font partie intégrante du développement de notre société. Leur utilisation nécessite une connaissance des produits et des mécanismes réactionnaires. En fonction du type de produit chimique utilisé, une réaction chimique peut produire ou non des coproduits. La bonne gestion de ces derniers est très importante et nécessaire surtout au niveau industriel où les volumes de produits utilisés sont considérables (Roos, 2015; Fransson, 2012; Charter and Clark, 2008). Le rejet de ces coproduits/déchets dans l'environnement (air, sol, eau) a des impacts plus ou moins importants (Roos, 2015, Joliet *et al.*, 2010). L'importance de considérer les produits chimiques dans une analyse de cycle de vie a été longtemps étudiée (Larsen *et al.*, 2009; Panko and Hichcock, 2011).

De l'extraction de la matière première à la fin de vie d'un produit chimique en passant par la production et l'utilisation, chaque étape a des impacts sur l'environnement. Les différentes catégories d'impacts sont regroupées en deux grands groupées : (i) catégorie intermédiaire (ou Midpoint en anglais) et (ii) catégories de dommage (ou Endpoint en anglais) (Fig. 1.17). L'analyse du cycle de vie, du berceau au tombeau, des acides carboxyliques tels que l'acide succinique, lactique, propionique et formique, produits par fermentation des sucres, indique un impact majeur au niveau du changement climatique par rapport aux autres catégories d'impact de manière générale (EC – JRC, 2014). L'étape de production présente une majeure consommation d'énergie,

d'utilisation des sols et impact sur la catégorie de dommage « changement climatique » (EC – JRC, 2014).

Aujourd'hui avec l'avancée de la chimie verte, l'utilisation de produits chimiques issus de matières premières biosourcées se fait au détriment de ceux d'origine fossile. Dans un contexte environnemental, l'ACV de produits chimiques biosourcés (acide succinique, chlorure de polyvinyle) démontre qu'ils sont plus écoresponsables que les produits chimiques provenant de matière fossile (acide adipique, chlorure de polyvinyle) (Dewulf *et al.*, 2016)

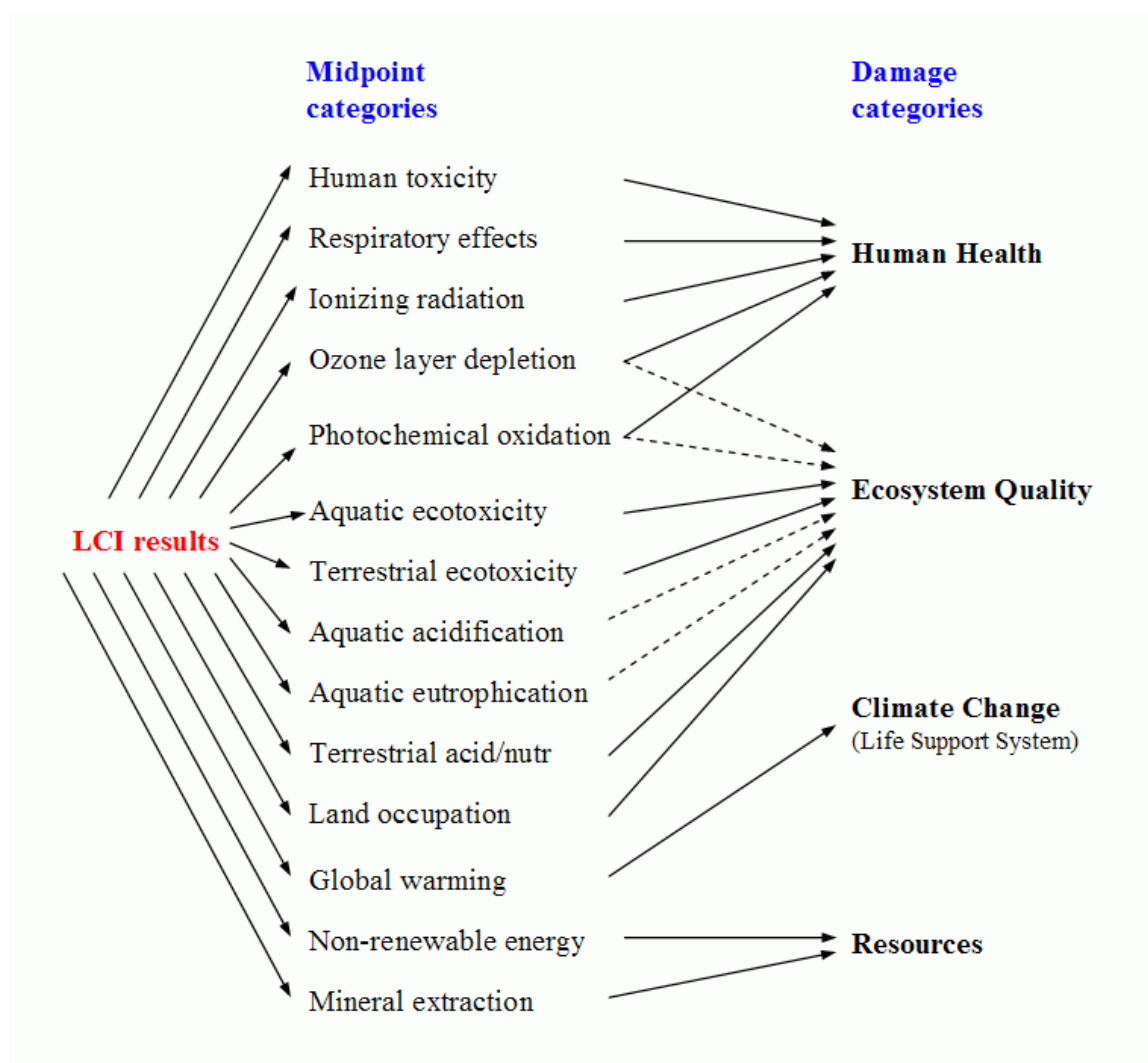


Figure 1. 17 Structure générale du cadre d'analyse d'impact du cycle de vie d'un produit (Jolliet *et al.*, 2010).

1.7.2 Les Procédés

La croissance dans la prise de conscience sur les questions environnementales a poussé l'industrie manufacturière à devenir proactive dans l'amélioration des produits existants, dans la conception de nouveaux produits et dans le développement de procédés de fabrication plus propres (Harold and Ogunnaike, 2000). Les années suivantes, le développement de deux concepts importants comme l'Écologie Industrielle et l'Ingénierie du Système de Processus ont considéré les aspects environnementaux afin de rendre l'industrie plus durable (Grossmann *et al.*, 2004; Grossmann and Westerberg, 2000). Dans l'industrie de la chimie par exemple, la création de 12 principes de la chimie verte a été faite de manière à redessiner des procédés et produits qui réduisent ou éliminent l'usage ou la génération de polluants.

1.8 ACV d'un produit en bois (Lambris)

En général, l'analyse du cycle de vie (du berceau à la tombe) du produit lambris en bois massif présente le bois comme un matériau plus écoresponsable en comparaison avec d'autres matériaux de construction comme les polymères (vinyle), le ciment, l'acier ou l'aluminium (Athéna, 2002; Simard, 2009). En terme de consommation, la production d'un mètre carré de lambris en polymère (vinyle) consomme environ 39.5 fois plus d'énergie et 39 fois plus d'eau que le bois (Athena, 1999a). Selon une étude menée par Athéna (1998b), l'analyse d'impact environnemental de différents matériaux, présente le bois comme le matériau ayant moins d'impact dans la catégorie de dommage « changement climatique » par rapport aux polymères et à l'acier.

L'ACV du lambris en bois massif modifié nécessite la considération de l'étape de traitement à l'intérieur des limites du système. La considération du traitement thermique dans l'ACV (du berceau à la tombe) du lambris en bois massif en comparaison au lambris en bois non traité, positionne le lambris thermiquement modifié comme plus respectueux de l'environnement (Ferreira *et al.*, 2014). Dans une ACV, chaque étape est importante. La considération de différents scénarios permet de vérifier les hypothèses posées préalablement. Dans le cadre de la fin de vie par exemple, la considération de différents scénarios de fin de vie influence de manière considérable les impacts environnementaux d'un produit (Glew *et al.*, 2012). L'expression fin de vie, plus souvent rencontrée dans la littérature est inappropriée pour plusieurs auteurs. Pour la plupart des produits, la fin de vie indique la fin d'une première vie (Ashby, 2009). Selon le même auteur, les différentes options que peut entreprendre un produit à la fin de sa première vie sont multiples (Figure 1.18).

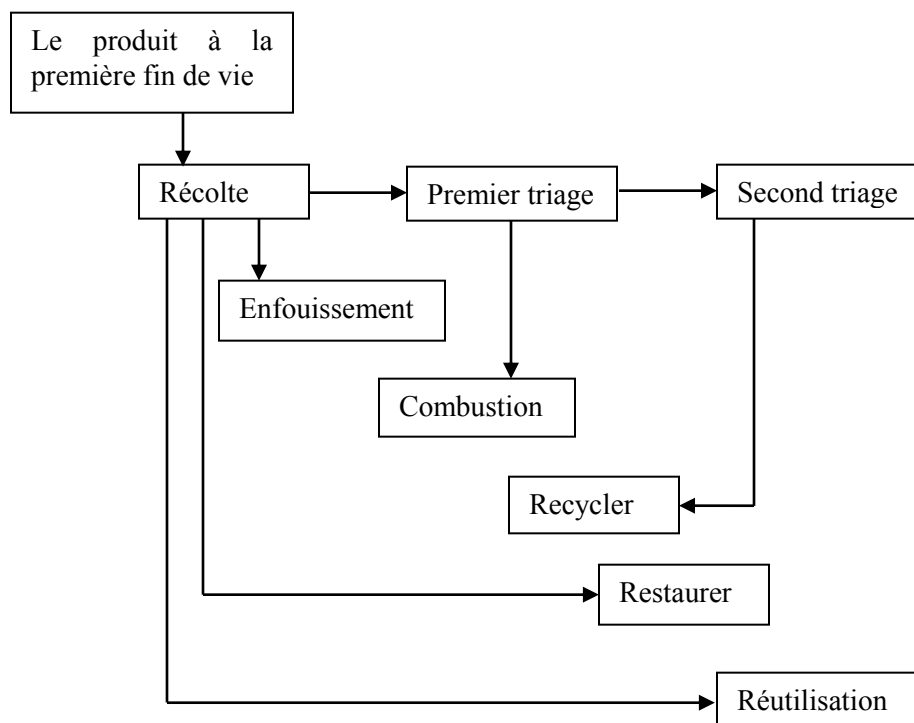


Figure 1. 18 Différents scénarios de fin de vie envisageables pour un produit : disposition, valorisation énergétique, recyclage, rénovation et réutilisation (Ashby 2009, Cobut, 2013)

Dans le cas du bois en général ou du produit lambris en particulier, la fin de la première vie constitue le début d'une nouvelle vie. Lorsque les constructions sont détruites ou les parements extérieurs en bois changés, le bois de déconstruction peut être (i) réutilisé tel quel par des artisans du secteur bois pour des dépannages courants, (ii) utilisé dans l'industrie des panneaux de particules, (iii) dans la production de la granule à bois et/ou brulé tel quel (incinération) pour la production de l'énergie thermique destinée au chauffage des industries ou des habitations (Kim and Song, 2014).

1.9 Sommaire

Dans le but d'offrir une vue d'ensemble sur les travaux déjà faits et existants dans la littérature, ce chapitre introduit différents aspects de ce travail de thèse. La connaissance du matériau bois, les travaux antérieurs de modification et l'aspect environnemental du matériau et de sa modification sont les éléments qui ont été développés tout au long de ce premier chapitre.

Le bois, biocomposite utilisé dans le domaine de la construction, présente des avantages et des inconvénients. Les inconvénients ci-dessus énumérés sont liés aux propriétés intrinsèques du matériau. De nombreux travaux de modification du bois ont été réalisés dans le but d'améliorer ces performances une fois mis en service dans un environnement extérieur. Pour des raisons aujourd'hui connues (toxicité des produits), certains traitements efficaces sont interdits et éliminés des solutions applicables. Avec les questions environnementales et l'avenue de la chimie verte, le choix des produits et des procédés de traitement est de plus en plus important dans la détermination de potentielles solutions adaptables à une réalité industrielle.

Chapitre 2 Contexte et objectifs du travail de recherche

2.1 Contexte de la thèse

Dans la littérature, la recherche peut être divisée en deux grands groupes : (i) la recherche fondamentale et (ii) la recherche appliquée. La présente étude est du second groupe.

De la relation de partenariat entre Universités et Industries, le travail collaboratif entre l'Université Laval et Maibec a porté à la définition de ce sujet de thèse. La réalisation des travaux de recherche d'une thèse nécessite bien plus que la définition du sujet. Différents partenaires et collaborateurs ont œuvrés afin que ces travaux de recherche soient possibles.

Depuis quelques années, la question du respect de l'environnement est au centre de tout débat de développement socio-économique et industriel. L'intérêt et la sensibilité du consommateur face à cette thématique portent les acteurs du système politique et industriel à adopter un comportement plus respectueux de l'environnement. Les différents facteurs intrinsèques du matériau bois et extrinsèques (environnement), constituent des éléments à l'origine de la définition de ce sujet de thèse en collaboration avec Maibec, producteur de bardages (lambris et bardeaux) pour revêtement extérieur pour les constructions de type résidentiel au Canada.

Dans une approche purement pratique, ce travail de thèse a pour but de répondre à une problématique industrielle. Au début de ce travail, n'ayant pas de piste réelle de traitement, il était extrêmement difficile de faire des hypothèses de recherche. La définition ci-dessous des objectifs de recherche permettent de mieux comprendre les orientations de ce travail de thèse.

2.2 Objectifs du projet de recherche

2.2.1 Objectif général

L'objectif général de ce travail de recherche est de développer un nouveau traitement dans le but d'améliorer principalement la stabilité dimensionnelle et la résistance à la biodégradation fongiques du produit lambris en bois massif dans un contexte écoresponsable.

2.2.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques poursuivis dans cette étude sont les suivants :

1. Mise au point des traitements et évaluation des performances sur les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du matériau bois pris en examen.
2. Analyse de cycle de vie du produit lambris et mise en évidence d'une compensation des impacts environnementaux du traitement par le gain en durée de vie du produit.

Ce deuxième objectif peut être fractionné en trois parties :

- ✓ Analyse de cycle de vie comparative du lambris non traité versus lambris traité
- ✓ Estimation de la durabilité du produit lambris traité
- ✓ Modélisation de différents scénarios alternatifs

Partie 2 : Cadre rétrospectif de l'étude
Démarche scientifique et structure des travaux de recherche

Chapitre 3 Cadre rétrospectif de l'étude

Dans la planification d'un plan de travail cohérent avec les objectifs ci-dessus énoncés, ce chapitre a été écrit dans le but de faciliter la compréhension et de renforcer la cohérence des travaux présentés sous forme d'articles scientifiques dans les chapitres 4, 5 et 6. Dans la recherche d'un traitement fonctionnel, applicable au niveau industriel, différents traitements ont été développés. Les essais finaux effectués découlent des résultats et des observations faites pendant les travaux préliminaires tel que:

1. La définition des paramètres d'imprégnation à cœur des échantillons de différentes dimensions espèces de bois.
2. La détermination des différents ratios d'acide citrique et glycérol dans la solution de traitement.
3. Le choix du meilleur catalyseur et de la température d'estérification.

Les premiers essais effectués après un traitement étaient ceux de gonflement et retrait comparativement à ceux de biodégradation. Ceci parce qu'ils permettent d'avoir rapidement des résultats de la performance du traitement. Les résultats des essais préliminaires présentés dans ce chapitre, sont donc inhérents aux essais de gonflement et retrait et calcul de la stabilité dimensionnelle des deux traitements développés dans les chapitres 4 et 5 (cas 1 et cas 2).

3.1 Cas 1 : Traitement à l'anhydride maléique

La préparation de la solution d'anhydride maléique (AM) consistait à écraser les granules d'anhydride dans un mortier jusqu'à réduction en poudre. Ceci est versé dans un bécher pour liquéfaction. Le bécher est disposé dans un bain chaud (Isotemp 220) à une température de 70 °C. Cet anhydride liquide est conservé à la même température dans des ballons à l'intérieur d'une étuve positionnée sous une hotte d'aspiration.

Pendant que l'AM fond, la préparation du réacteur et sa connection au régulateur afin de régler la température maximale à 80 °C s'effectue. Une fois la température atteinte, les échantillons sont

disposés dans le b cher et le tout, sur le grillage (support) disposé dans la partie basse du cylindre du réacteur. Ensuite, le réacteur est boulonné et les valves fermées. Une des deux valves du réacteur est connectée à la bouteille d'azote via un tuyau. Lorsque la sonde indique une température stable de 80 C comme programmé, nous ouvrons la valve de la bouteille d'azote et libérons progressivement une quantité telle, à exercer une pression de 200 Kpa (1,9738 atm) dans le cylindre du réacteur. Les valves sont par la suite fermées et le réacteur laissé ainsi pendant quatre heures.

Au terme de cette imprégnation dans le réacteur, les échantillons sont enlevés et séchés dans une étuve (Isotemp)   une température de 103 ± 2  C pour deux périodes de temps différentes, à savoir 12 h et 24 h. Au terme de chaque période de séchage, les échantillons sont par la suite emballés dans du papier aluminium et estérifiés dans l'étuve à une température de 180  C pendant deux heures.   la fin des deux heures, les échantillons sont refroidis dans un dessiccateur contenant du peroxyde de phosphate (P_2O_5) pendant trente minutes. D ball s par la suite, les échantillons sont pesés et ensuite mesurés à l'aide d'un micromètre (instrument de mesure). Avant la phase d'essais, les échantillons sont conditionnés à une teneur en humidité de 8 %. Les échantillons traités et ceux non traités sont soumis à des essais de gonflement dans différentes conditions. Les essais de gonflement se sont effectués soit par immersion (trempage) dans un bassin d'eau à température ambiante (20-22  C) ou par sorption dans une cabine de conditionnement à 25  C de température et 90 % d'humidité relative. A partir des données de gonflement, la stabilité dimensionnelle au gonflement des échantillons à été déterminée sur la base des équations 4.7 (voir chapitre 4). Ce traitement est répété une dizaine de fois pour valider son fonctionnement à l'attribution d'une stabilité dimensionnelle aux échantillons (Hasan *et al.* 2012). Les échantillons traités présentent une couleur marron et quelques cristaux d'anhydride maléique sur les surfaces ce qui pourra nécessiter une opération de balayage au pinceau en laboratoire avant l'application des couches de finition (Figure 3.1).

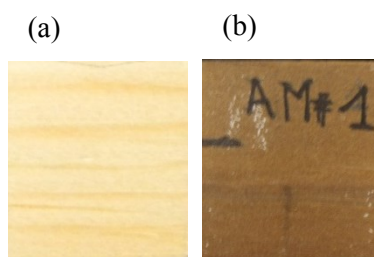


Figure 3. 1 Couleur des échantillons de pin blanc après usinage (a) et après traitement (b)   l'anhydride maléique

Les données de stabilité dimensionnelle obtenues au gonflement dans les deux conditions d'essais sont représentées aux Figures 3.2 et 3.3.

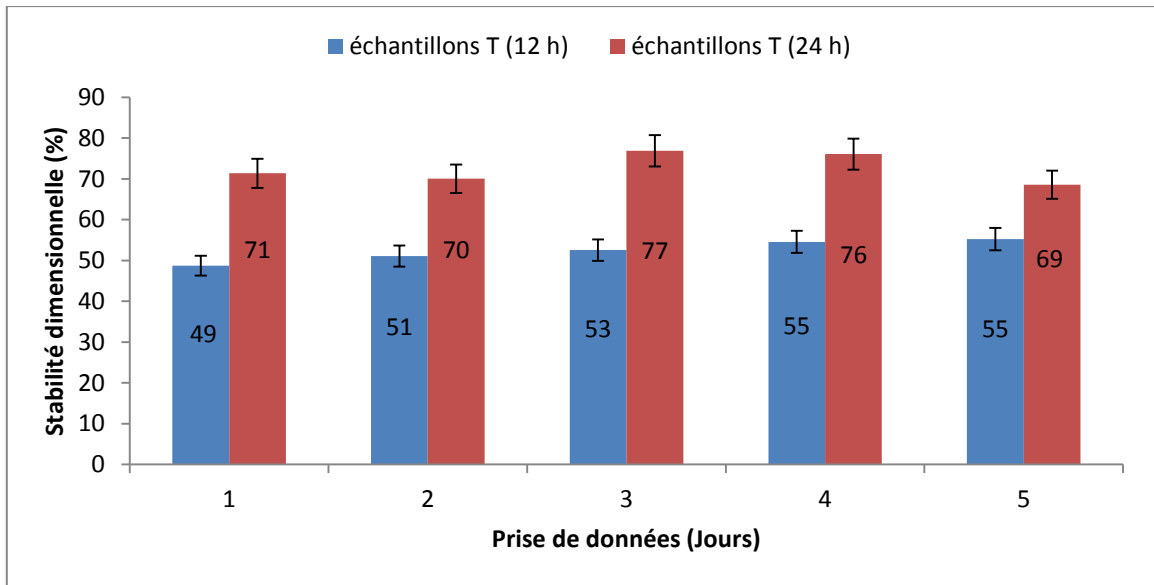


Figure 3. 2 Stabilité dimensionnelle moyenne des échantillons trempés (T) (temps de séchage 12 h et 24 h)

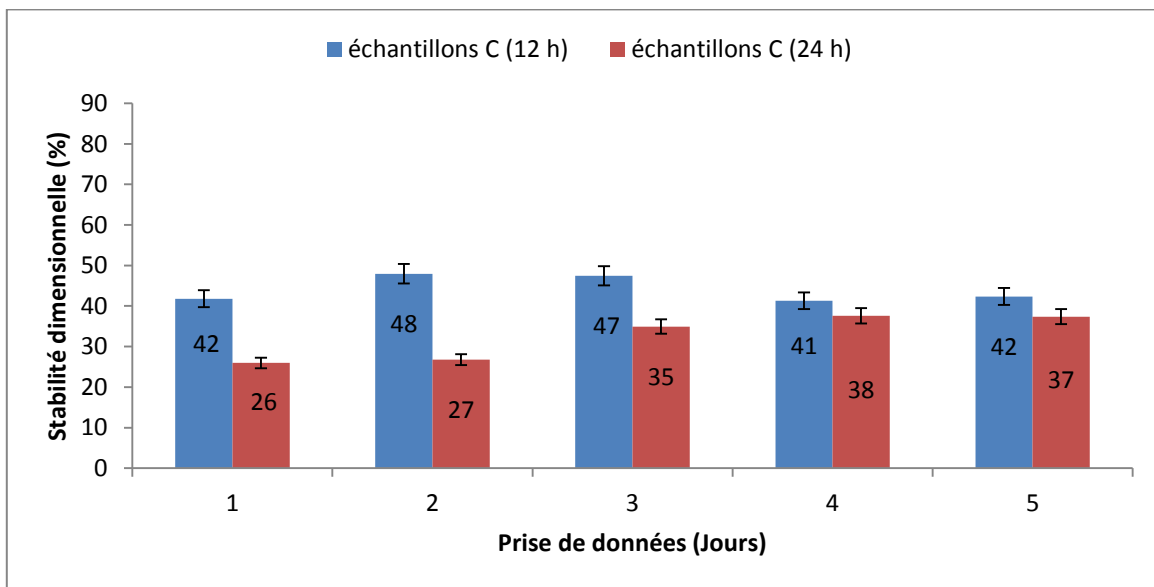


Figure 3. 3 Stabilité dimensionnelle moyenne des échantillons conditionnés (C) (temps de séchage 12 h et 24 h)

Une analyse par spectroscopie IRTF des échantillons traités et non traités a été faite pour identifier la présence des liaisons esters formées entre les groupements hydroxyles (OH) du bois et les groupements carboxyliques de l'AM. Ceci afin de mieux comprendre les mécanismes qui ont porté à une stabilité dimensionnelle du bois traité versus bois non traités. La Figure 3.4 présente les spectres IR représentatifs des échantillons traités et non traités. Il est possible d'observer clairement la présence d'un pic à la longueur d'onde 1732 cm^{-1} . Ce pic indique la présence de liaisons esters dans le bois. La formation de ces liaisons chimiques avec les -OH du bois réduisent l'hygroscopicité du bois et par conséquent sa variation dimensionnelle.

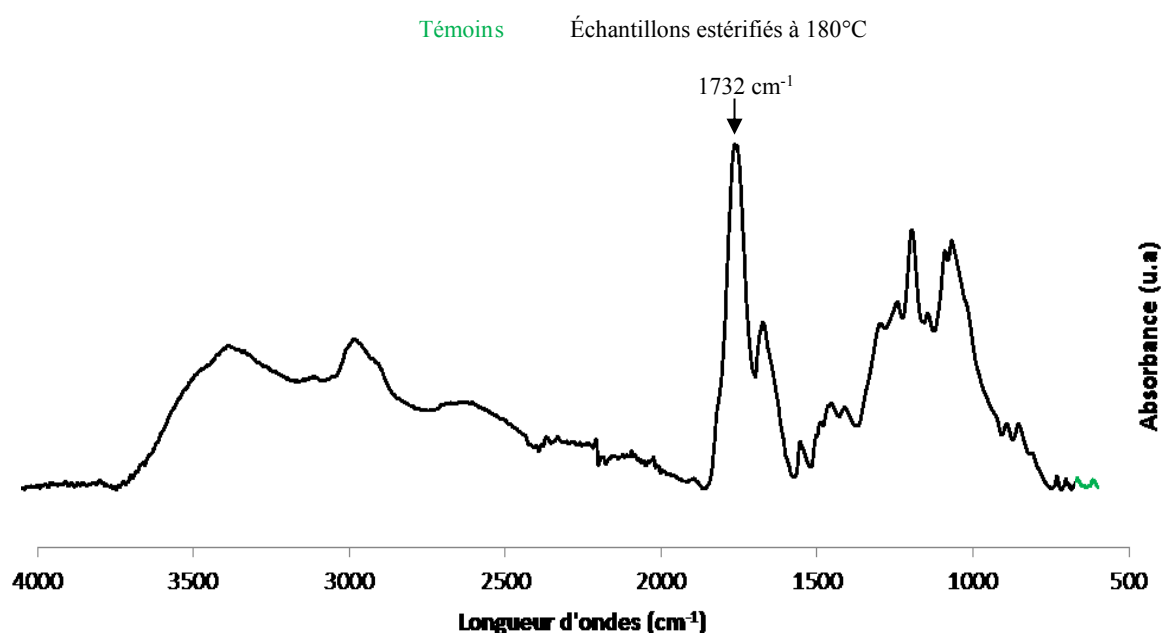


Figure 3. 4 Spectres IR des échantillons de Pin blanc traité et non traité

3.2 Cas 2 : Traitement à l'acide citrique-glycérol

Dans le cas du traitement à la solution acide citrique – glycérol brute, différents ratios et différents catalyseurs ont été utilisés. Tout d'abord, la production du polymère en absence de bois. Le profil de formation de liaisons esters du mélange acide citrique/glycérol advient en deux étapes. La formation des groupements carbonyles C(O) O-R dans l'acide citrique et la formation de liaisons esters avec la glycérine. Dans le but d'identifier le polymère avec le plus dense réseau de liaisons esters, les travaux des auteurs Halpern *et al.*, (2013) indiquent le ratio 1/1 comme celui qui fournit le réseau de liaisons esters le plus dense par rapport aux ratios dont le quotient est supérieur à 1. La

détermination du pourcentage de groupements hydroxyles (OH) qui réagissent dans cette réaction se fait à travers la formule suivante:

$$[(\text{Masse d'eau perdue (g)}) \times (1/18.015 \text{ (g/mol)}) \times (1/\text{maximum de mol d'eau})] \times 100. \quad (3.1)$$

Le **maximum de moles d'eau** qui devrait se produire pendant la réaction d'estérification est égal au rapport entre la quantité d'acide citrique (g) et 192.12 g/mol (masse molaire de l'acide citrique), le tout multiplié par trois (Halpern *et al.* 2013).

La chaleur (température) et la forte acidité de l'acide citrique (pKa = 3.13) par rapport à l'acide sébacique (pKa = 4.72) et l'acide acétique (pKa = 4.75), sont des catalyseurs de cette réaction d'estérification (Halpern *et al.* 2013). L'étude de l'influence de la polymérisation, la température et l'usage du catalyseur sur les propriétés physiques du polymère montre que le catalyseur acide para-toluène sulfonique (APTS) améliore la stabilité thermique du polymère lorsque la température de réaction est basse et la réduit lorsque la température de réaction est haute. À une température de réaction élevée (≥ 140 °C), il se produit une réaction de décarboxylation de l'acide citrique. Cette dernière se note avec la formation des bulles d'air et CO₂ dans la structure du polymère. Une analyse par spectroscopie IRTF indique une perte d'absorbance correspondante aux groupements carbonyles (Halpern *et al.* 2013). Lorsque la portion d'acide dans la solution est élevée, l'excès de groupements carboxyliques (COOH) attribue au polymère une structure cristalline (Brioude *et al.* 2007). L'analyse par microscopie électronique à balayage montre une structure rugueuse et uniformément distribuée dans le polymère (Brioude *et al.* 2007).

Pour le traitement du bois, les procédés de modification par imprégnation analysés sont des procédés de nature chimico-thermique. Au début, quatre espèces de bois avaient été prises en examen (le pin blanc, le sapin baumier, l'épinette blanche et le pin tordu). En raison de leur bonne imprégnabilité, les espèces pin blanc et pin tordu ont été choisies. La détermination des paramètres d'imprégnation à cœur des échantillons de bois passe par une série d'essais préliminaires. Différents paramètres ont été analysés. Le vide et la pression à différentes durées ont été appliqués dans le cylindre d'imprégnation. Dans le but de mettre en évidence le niveau de pénétration de la solution de traitement dans la structure du bois, la colorante rhodamine B (colorant organique) y a été ajoutée. Les différents paramètres et leurs proportions considérés dans ce traitement, pendant les essais préliminaires sont présentés au Tableau 3.1 ci-dessous.

Tableau 3. 1 Différents paramètres du traitement AC-G (ratios, températures et catalyseurs)

Ratio massique AC-G (g)	Températures d'estérification (°C)	Catalyseurs	
		Organique : Acide para-toluène sulfonique (APTS) (%)	Inorganique : Acide chlorhydrique (HCl) (%)
0.80/1	140 °C	10	10
0.88/1		5	5
1/1		4	4
3/2		2	2
2/1		1.5	1.5
3/1		1	1
0.80/1	180 °C	10	10
0.88/1		5	5
1/1		4	4
3/2		2	2
2/1		1.5	1.5
3/1		1	1

La viscosité de la solution de traitement est de 17.87 cP, mesurée à 24.5 °C avec un piston de 5-100 cP (0.302 pouce de diamètre) à l'aide du viscosimètre de Cambridge. Après imprégnation dans les mêmes conditions et séchage, les échantillons sont sciés de manière à obtenir des épaisseurs de un quart de centimètre et un demi-centimètre par rapport à l'épaisseur initiale de un centimètre. Ces échantillons ont été analysés à l'aide du logiciel WinDendro et le scanner (LA 1600⁺), les images obtenues sont ci-dessous indiquées (Figure 3.5).



Épinette blanche

Pin Blanc

Pin tordu

Sapin baumier

Figure 3. 5 Images des échantillons imprégnés

Après détermination des paramètres d'imprégnation et le choix des espèces de bois à utiliser, les échantillons de bois ont été traités et soumis aux essais de gonflement et retrait selon les normes ISO 4859 (1982) et ISO 4469 (1981). Le gonflement est fait par immersion dans de l'eau à température ambiante pendant 3 jours suivie du séchage à 103 ±2 °C pendant 24 h. Comme mentionné dans le tableau 3.1 ci-dessus, deux catalyseurs ont été testés (i) APTS et (ii) HCl et deux niveaux de température (i) 180 °C et (ii) 140 °C. Différents pourcentage de catalyseur et ratio

d'acide citrique-glycérol ont été pris en examen au cours de ce travail mais dans les résultats présentés aux Figures 3.6 et 3.7, les taux de 1 % et 2 % de catalyseur ont été retenus, car il représente une synthèse des essais préliminaires avec le ratio 3/1 (g/g).

La séquence de lecture de la légende des figures 3.6 et 3.7 est la suivante : (i) le type de catalyseur, (ii) le pourcentage de catalyseur, (iii) la température d'estérification, (iv) le ratio acide citrique/glycérol.

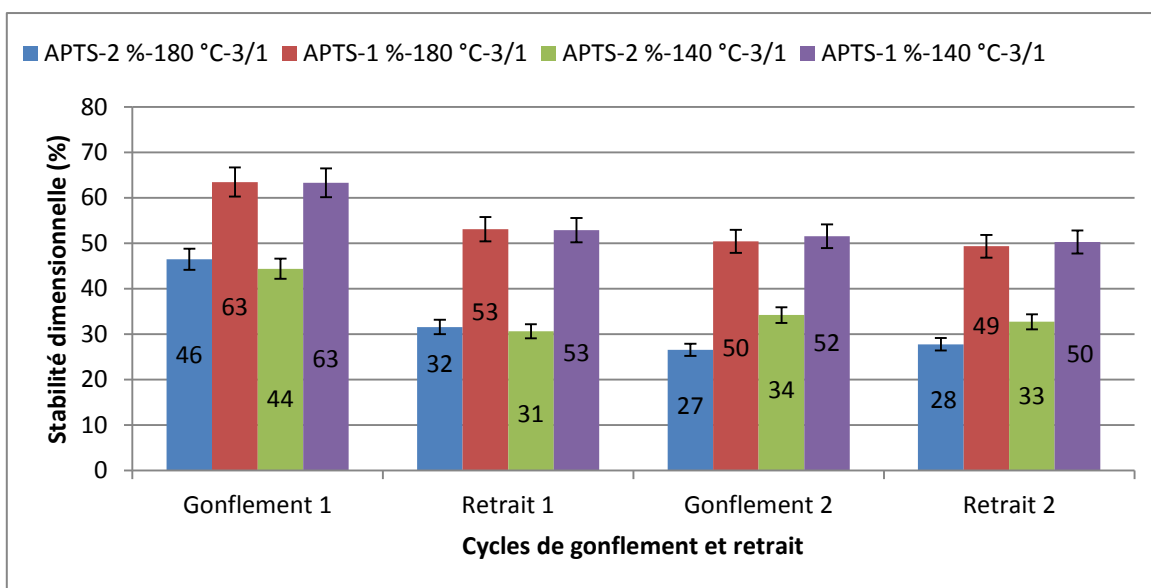


Figure 3. 6 Cycles de gonflement et retrait des échantillons de pin blanc traités avec la solution AC-G dans un ratio 3/1 en présence du catalyseur APTS

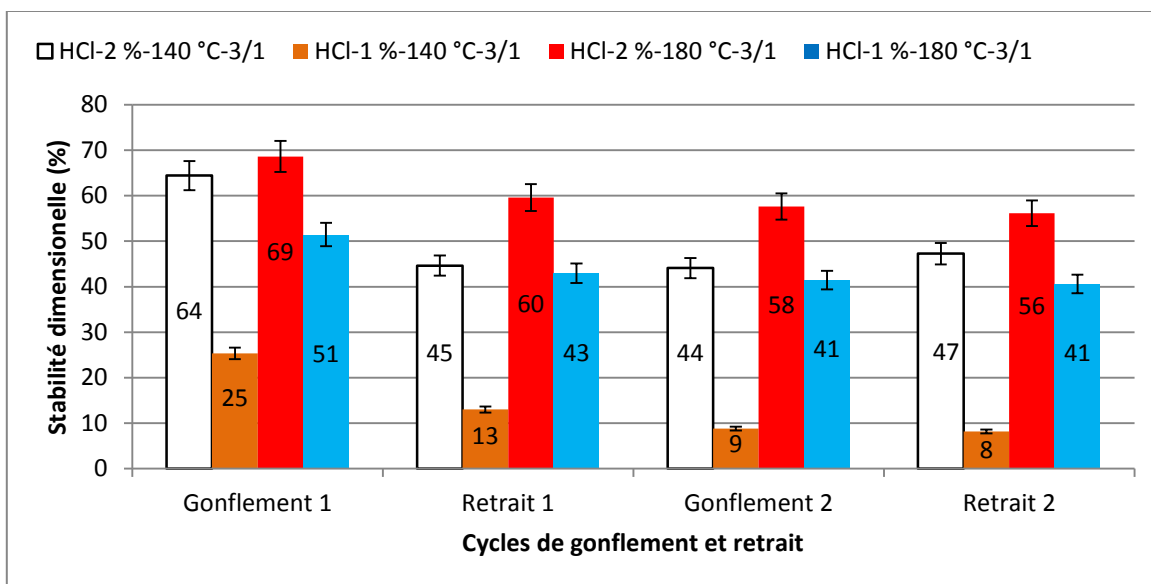


Figure 3. 7 Cycles de gonflement et retrait des échantillons de pin blanc traités avec la solution AC-G dans un ratio 3/1 en présence du catalyseur HCl

En analysant les deux graphiques, à ratio acide citrique/glycérol égal, il est possible de constater qu'à la fin du deuxième cycle d'essais de gonflement et retrait, les meilleurs résultats de stabilité dimensionnelle sont obtenus pour les échantillons estérifiés à la température de 180 °C avec un pourcentage de catalyseur (HCl) de 2 %. La température d'estérification de 140 °C est moins performante que celle de 180 °C. Le catalyseur inorganique (HCl) est aussi meilleur que celui organique (APTS).

Sur la base des objectifs de thèse, les essais obligatoires à effectuer pour chaque traitement développé sont ceux de stabilité dimensionnelle et de biodégradation fongique. Les essais supplémentaires effectués de manière discordante entre l'article 1 et l'article 2 présentés dans les chapitres 3 et 4, découlent des intérêts et des conclusions des nombreuses rencontres eues avec le partenaire industrielle tout au long de ce projet de recherche.

Les essais ont été réalisés sur la base des normes nationales ou internationales (Tableau 3.2). Pour l'essai de dureté de surface, la norme indiquée dans le tableau ci-dessous a été considérée comme point de départ car une importante modification a été effectuée.

Tableau 3. 2 Liste des normes de références utilisées dans ce travail de thèse

Type d'essais	Norme de référence	Années
Gonflement	ISO 4859	(1982)
Retrait	ISO 4469	(1981)
Biodégradation	AWPA : E10	(2012)
Vieillessement accéléré	ASTM G155	(2013)
Lessivage	AWPA : E11	(2006)
Adhérence	ASTM D4541 - ISO 4624	(2009) - (2002)
Dureté de surface	ISO EN 1534	(2000)

3.3 Essais de dureté de surface

3.3.1 Généralité

La dureté de surface peut être définie comme la résistance qu'oppose la surface d'un matériau à la pénétration d'un poinçon (bille en acier trempé ou pyramide en diamant). Elle est une propriété mécanique importante car elle permet d'évaluer l'effet des mécanismes réactionnels (bois-produit de traitement) dans le cadre du bois modifié chimiquement. La dureté est d'autant plus importante dans une réaction de remplissage des lumens et espaces intracellulaires (résine, polymères) que dans celle caractérisée principalement par la formation des liaisons chimiques (les acides). La dureté de surface varie selon les sens des fibres du bois et elle est directement corrélée à la densité (Hirata *et al.*, 2001; Rautkari *et al.*, 2011; Lykidis *et al.*, 2015). Cette dernière est liée à son tour au volume de vide contenue dans le bois. À égal teneur en humidité, plus le volume de vide est important, moins le matériau est dense. Ce volume de vide confère au bois la capacité de se déformer sous l'action d'une force. Cette déformation peut être (i) élastique (temporaire) ou (ii) plastique (permanente).

3.3.2 Méthode d'évaluation

La méthode de Brinell est une méthode très utilisée en Europe. Comme mentionné par les auteurs Niemz and Stubi, (2000), cette méthode présente des inconvénients. L'inconvénient principal est celui de la mesure visuelle du diamètre de la marque laissée par la bille après l'essai. Celle-ci ne peut être précise (Laine *et al.*, 2013) car selon Doyle and Walker (1985), un effet d'affaissement des fibres de bois autour de la marque par rapport à la surface de l'échantillon est bien présent (Figure 3.8). Ceci rend incertaine la précision de la mesure de la marque laissée par la bille (Lykidis *et al.*, 2015). En plus, la durée de prise visuelle de la mesure après essai influence aussi la valeur de "d" car la portion de déformation élastique aura tendance à s'annuler avec le temps. Elle peut être

importante dans le bois modifié. Rautkari et al., (2009), présente une augmentation de la déformation élastique au de là de 33 % dans le bois modifié par friction linéaire.

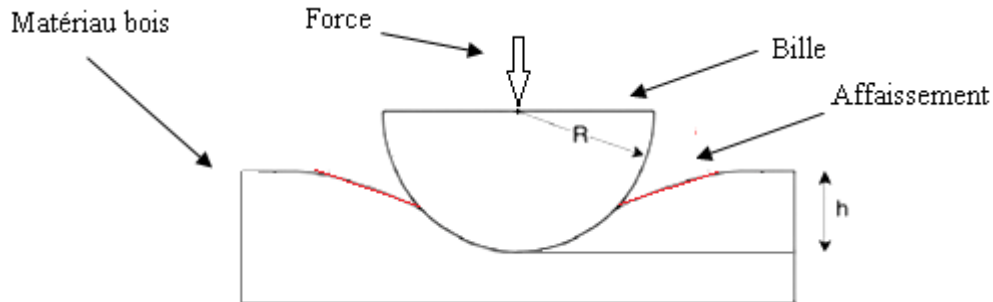


Figure 3. 8 Affaissement des fibres autour de la marque après l’essai de Brinell(Doyle and Walker, 1985)

Dans la littérature, différents auteurs présentent des solutions pour remédier au désavantage de la méthode Brinell. Rautkari *et al.*, (2009) recommande la fixation de la charge appliquée et la mesure de profondeur (h) de la marque laissée par la bille après l’essai. Elle est plus facile à mesurer par rapport au diamètre compte tenu aussi de l’influence que la direction des fibres a sur la déformation. Les auteurs Laine *et al.*, (2013) et Niemz and Stubi, (2000), considèrent aussi la profondeur " h " au lieu de " d " pour la détermination de la dureté de surface selon la méthode de Brinell (Équation 3.2).

$$HB = F/\pi Dh \quad (3.2)$$

avec h , profondeur de la marque après essai

Dans le cas des essais d’un grand nombre d’échantillons, la prise de mesure du diamètre " d " ou de la profondeur " h " par un opérateur pendant plusieurs heures représente une autre source d’erreurs. En ce qui concerne les travaux présentés dans cette thèse, l’évaluation de la dureté de surface des échantillons traités et non traités à été faite de manière plus simplifiée sur la base de la méthode de Brinell (section 6.4.2.4, chapitre 5).

3.4 Choix du traitement analysé dans le second volet de la thèse

Des deux traitements développés dans le premier volet de la thèse, un seul sera analysé dans le second volet de la thèse. Le choix de ce traitement a été effectué sur la base d'un nombre de justificatifs comme indiqué dans le tableau 3.3 ci-dessous.

Tableau 3. 3 Justificatifs du choix du traitement

Justificatifs	Traitements	
	Anhydride maléique	Acide citrique-glycérol brute
Résultats en termes de performance techniques	Moins bons	Meilleurs
Temps de traitement	Plus long	Plus court
Toxicité des produits chimiques	Plus toxique	Moins toxique
Coût de la solution de traitement	Plus couteux	Moins couteux
Intérêt du partenaire industrielle	Moins intéressé	Plus intéressé

Après essais finaux, les résultats de stabilité dimensionnelle et ceux de biodégradation fongique obtenus dans les deux traitements indiquent une meilleure performance du traitement à la solution acide citrique glycérol comparativement au traitement à l'anhydride maléique. Dans le traitement à l'anhydride maléique, la durée de séchage après imprégnation constitue une étape importante. Comme mentionné dans les conclusions du chapitre 4 ci-dessous, les meilleures performances en termes de stabilité dimensionnelle sont obtenues de la combinaison 24 h – 180 °C qui sont respectivement la durée de séchage et température d'estérification. La durée de séchage ne pouvant être soustrait au procédé, elle constitue l'étape qui augmente le temps de traitement de ce procédé. Selon le système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT), le produit chimique 'anhydride maléique présente une toxicité plus élevée pour la santé humaine en comparaison à celle causé par l'acide citrique et le glycérol. L'anhydride maléique a des effets toxiques immédiats et graves sur la santé humaine et est corrosif tandis que l'acide citrique présente seulement l'effet corrosif. Dans l'estimation uniquement des coûts des différentes solutions de traitement, à égal volume les coûts des produits constituant la solution acide citrique-glycérol sont moins élevés que ceux de l'anhydride maléique en raison du coût du glycérol brute qui s'estime à 0.02 \$/kg.

3.5 Conclusions

Dans ces essais préliminaires, deux traitements ont été appliqués aux échantillons de bois et différents paramètres ont été analysés. Le traitement du bois avec une solution d'anhydride maléique améliore la stabilité dimensionnelle du bois. Le paramètre "durée de séchage" après imprégnation, influence les résultats de stabilité dimensionnelle obtenus. Dans le cas du traitement à l'acide citrique - glycérol, différents paramètres ont aussi été analysés. La température de 180 °C offre de meilleurs résultats que celle de 140 °C. Cependant, le catalyseur inorganique offre lui aussi de meilleurs résultats que celui organique. En termes de pourcentage de catalyseur utilisé et de température d'estérification, les paramètres qui offrent la meilleure stabilité dimensionnelle des échantillons traités sont respectivement 2 % et 180 °C. Les modifications apportées aux essais de Brinell pour la mesure de dureté de surface, permettent de limiter les erreurs liées à la prise de mesure par un opérateur. Les travaux développés dans cette partie de la thèse ont permis de : (i) définir les paramètres à analyser, (ii) établir les protocoles et plans expérimentaux des travaux successifs qui ont portés à la production des différents articles scientifiques.

Partie 3: Articles scientifiques

Chapitre 4 Maleic Anhydride Treated Wood: Effects of Drying Time and Esterification Temperature on Properties

4.1 Résumé

Pour améliorer les performances des revêtements extérieurs en bois (lambris), un traitement à l'anhydride maléique a été effectué. Les effets sur les performances techniques de la durée de séchage et la température d'estérification ont été analysés. Les échantillons de pin toré et de pin blanc ont été traités et testés. Les résultats indiquent une amélioration de performance technique des échantillons traités (stabilité dimensionnelle, biodégradation et vieillissement accéléré). L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) montre des spectres avec des pics entre $1750 - 1730 \text{ cm}^{-1}$. Ceux-ci correspondent à des liaisons esters formées entre les groupements hydroxyles (-OH) du bois et les groupements carboxyliques (-COOH) de l'anhydride maléique. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons traités, indique que la quantité d'anhydride maléique présent dans les cavités de la structure du bois augmente lorsque décroît la température d'estérification. Le gain en masse due au traitement, augmente aussi lorsque décroît la température d'estérification. Les essais de vieillissement accéléré et de biodégradation ont été analysés par spectroscopie IRTF. Le paramètre température d'estérification ne présente pas d'effet significatif sur la biodégradation. La perte de masse des échantillons traités, après exposition ne dérive pas seulement de l'action des champignons, mais aussi de l'évaporation de l'anhydride maléique pendant la phase de séchage. En ce qui concerne le vieillissement accéléré, la dégradation des macromolécules du bois et des liaisons esters est faible dans le cas des échantillons estérifiés à $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ par rapport à ceux estérifiés à la température de $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2 Abstract

To improve technical performance of wood siding, treatment with maleic anhydride was applied. The effects on technical performance of drying time and esterification temperature parameters were analyzed. Wood samples of lodgepole pine and white pine were treated and tested. Results indicated that treatment improves technical performance of wood (dimensional stability, fungal degradation resistance, and accelerated aging). FTIR spectroscopy analysis showed spectra with peaks at 1750 to 1730 cm^{-1} . These correspond to ester bonds formed between wood hydroxyl groups and MA carboxylic groups. SEM images indicate that the MA quantity in wood cavities was increased with decreasing esterification temperature. Weight percent gain (WPG) increased with decreasing time and temperature of esterification. Artificial aging and fungal degradation performances were monitored using FTIR analysis. Esterification temperature had no important effect on fungal degradation. Weight loss after fungal exposure of treated samples was not only due to fungal action but also due to evaporation of MA during the drying step. Regarding artificial aging, degradation of wood components and ester bonds were less for samples esterified at 180 °C than those esterified at 160 °C or 140 °C.

4.3 Introduction

Used as a material for building and heating, wood is highly presents in our societies. In buildings, wood siding is used for interior and exterior walls. Like other materials (synthetic polymers, wood polymers, stone, cement, concrete, bricks, *etc.*) solid wood exterior siding for residential and non-residential buildings is subjected to weathering (rain, wind, UV, *etc.*) and attack by decay agents. These factors cause wood to undergo physical and chemical changes that reduce its service life. It is thus important to improve the performance of solid wood exterior siding products. Exterior wood siding competes with other materials such as polymers (vinyl), wood polymer, stone, steel, concrete, brick, fiber cement panels, *etc.* There are a number of reasons to choose solid wood for siding: price, aesthetics, appearance, environmental friendliness, and insulation.

Nowadays, the increasing sensitivity of consumers to environmental concerns influences producer and political decisions. As a renewable resource, solid wood is a responsible, biodegradable, and environmentally friendly material compared to steel and concrete materials (Perez-Garcia *et al.* 2005). Over the last few decades, the siding industry has encountered various issues related to the intrinsic properties of wood material. Dimensional variations, resistance to fungal attack, photo-degradation, and warping are some issues which the siding industry has to face (Siau 1984; Chang and Chang 2001; Teaca *et al.* 2013).

Several studies have already been undertaken in order to solve problems for the wood siding industry. One way is the impregnation of wood with a chemical solution. Three basic criteria must be satisfied to have good impregnation with monomer chemical solution (Stamm and Seborg 1936). The first is that the solution should be sufficiently polar to exhibit a high affinity with wood hydroxyl groups; second, molecules must be soluble in a polar solvent; and third, a molecule's weight should be small enough to facilitate the penetration into the wood cell wall structure. The sizes of wood micropores are especially important (Mantanis *et al.* 1994; Hill 2006). According to a study conducted by Hill (2006), the maximum size of wood cell wall micro pores should be between 2 and 4 nanometers (nm). The apparent porosity of Canadian wood species (*Acer saccharum* Marshall, *Betula alleghaniensis* Britt., and *Picea glauca* Voss) presents a mean diameter between 1.27 and 1.61 nm, as calculated with the Gibbs-Thomson equation (Nkeuwa 2010). The molecules size of the treatment solution are important for easy penetration in wood structure. When greater or equal to 0.63 nm, penetration is difficult (Mantanis *et al.* 1994).

Since the 1930's, different wood treatments by impregnation have been performed. Treatment with formaldehyde resins has been found to provide 70% higher dimensional stability, even after repeated treatments in aqueous solution containing 20 to 30% resin (Stamm and Seborg 1936). However, release of formaldehyde, a carcinogenic volatile organic compound (VOC), in the atmosphere is an environmental and human health issue. Treatments with dimethylol dihydroxy ethylene urea (DMDHEU), furfuryl alcohol, organo-silane, maleic acid, and glycerol have been the subject of several studies (Goldstein *et al.* 1959; Weaver *et al.* 1960; Inoue *et al.* 1993b; Uraki *et al.* 1994; Van Acker *et al.* 1999; Sèbe and De Jéso 2000; Lukowsky, 2002; Sèbe *et al.* 2004; Westin *et al.* 2004). Wood treatment with carboxylic acids is based on the same principle as that for the anhydrides, which is a nucleophilic substitution on the acyl carbon. The difference is only the low reactivity of the acyl carbon carboxylic acids compared to carboxylic anhydrides (Bender 1960). Wood treatment with maleic anhydride has been investigated by many authors. As a cyclic anhydride, wood reactions with maleic anhydride do not yield a by-product (Hill 2006). Molecule of maleic anhydride reacts with hydroxyl group of wood to forms ester bonds. For each ester bond formed, there is one water molecule produced. In this reaction, there are possibility to form monoester or diesters bonds. A monoesters bond is formed firstly because the energy required to open the anhydride cycle is less than that required to form the diester bonds (Hill 2006; Matsuda 1987; Matsuda *et al.* 1984). Generally, the proportion of monoester bonds is greater than diester at low esterification temperature. Otera and Nishikido (2010) indicate that at 90 °C, 95 % of monoester bonds are formed.

Wood treatment with maleic anhydride has been performed in the vapor state. Improvements of technical performances (dimensional stability, fungal degradation) have been observed, but the cited studies used sapwood as samples (Yang *et al.* 2014; Iwamoto and Itoh 2005; Iwamoto and Itoh 2006; Iwamoto *et al.* 2005). Chang and Chang (2001) also used sapwood samples, but they carried out extraction before treatment to remove extractible fraction and after to remove unreacted anhydride. In the siding industry, the use of sapwood is not the current practice, and solvent is less and less used. The process complexity, toxicity, and cost of the chemical products used for wood treatment are factors that limit the industrial applicability of processes developed in laboratories. Wood treatment with conventional liquid phase of maleic anhydride was investigated in the years 1970 through 1980. However, very few studies have taken into account the reusing of reagent.

The objective of this study was to determine the technical performances of samples treated with a maleic anhydride liquid phase. The particularity of this work is the continuous reusing of maleic

anhydride liquid phase and the analyses of the influence of two parameters on wood technical performances: drying time after impregnation and esterification temperature. Can these two parameters have an influence on the technical performance of treated wood?

Regarding technical performances, the work in this paper is divided into three parts. The aim of the first part is to demonstrate the improvement in dimensional stability. Many analyses are performed to evaluate effects of different parameters on dimensional stability, along with FTIR spectroscopy analysis and SEM analysis. Mono- and diester bonds formed between the hydroxyl groups of the wood structure and the carboxylic groups of maleic anhydride identified and quantified by titration. The unreacted quantity of maleic anhydride present in wood structure was determined by a leaching test. The aim of the second part was to evaluate the decay resistance to fungi through a biodegradation test. Sample degradation was analyzed by FTIR spectroscopy, and weight loss was calculated. In the third part, the chemical changes occurring on the surface of treated and untreated wood samples after artificial aging was evaluated. The progressive degradation was followed by FTIR spectroscopy analysis. All data were analyzed using the Statistical Analysis Software (SAS 9.3) program. Statistical analysis consisted of computing an analysis of variance (ANOVA) of ASE. Probability (P-value) was computed at the 0.01 confidence level. Multiple comparison tests were performed according to the Tukey method to determine significant differences between different treatments.

4.4 Experimental

4.4.1 Materials

Furan-2,5 dione ($C_4H_2O_3$), commonly named maleic anhydride (MA), with 99% purity was used to treat wood samples. The material was obtained from Sigma-Aldrich Co. (USA). Nitrogen (N_2) used to apply pressure at the impregnation step was obtained from Praxair Canada Inc., Canada. Malt and Agar were obtained from EMD chemical Inc., an affiliate of Merck KGaA (Germany).

Samples used were from two different wood species: white pine (*Pinus strobus* L.) and lodgepole pine (*Pinus contorta* D.). Wood species were firstly conditioned in a conditioning room at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % of relative humidity (RH). At constant mass, wood was planed, sawed, and cut to produce samples of different dimensions. Sample dimensions depend of the test to be performed. After cutting, all samples were placed in the room at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % of RH conditions until

they reached the equilibrium moisture content around 8%. All samples were free of knots, visible resin, stain, or fungi. Table 4.1 shows the dimensions of all samples used for each test. For the decay test, fungi strains were obtained from the fungi collection of FPInnovations, Canada.

Treatment solution and wood used in this experience were labeled as follows: (MA) for maleic anhydride, (Lp) for lodgepole pine, and (Wp) for white pine. Fungal strains were *Irpex lacteus* (IL) and *Postia placenta* (PP). Weight loss was indicated by (WL).

Table 4. 1 Samples dimensions

Test	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)
Swelling and shrinkage	20	20	10
Infrared spectroscopy	25	25	10
Scanning electron microscopy	10	10	10
Mono- and di-esters determination		Mesh (40-60)	
Leaching	20	20	10
Biodegradation	25	25	10
Artificial aging	60	60	10

4.4.2 Methods

4.4.2.1 Impregnation parameters

Wood samples were impregnated with MA solution inside a pressure reactor (model 4522, Parr Instrument, USA). The reactor was connected to a vacuum pump and to N₂ to apply pressure. To determine the ideal parameters for impregnation of wood samples, different pressure values at different times were tested. A vacuum was applied (for less than 10 seconds at 720 mbar) to remove the air inside the reactor before applying pressure. Optimal parameters were determined for Wp and Lp impregnation (Table 4.2).

Table 4. 2 Impregnation parameters for White pine and Lodgepole pine wood samples

Dimensions (mm)	Pressure (Psi)	Impregnation times of White pine (h)	Impregnation times of Lodgepole pine (h)
20 x 20 x 10	200	2	3
25 x 25 x 10	200	2	3
60 x 60 x 10	300	3	4

4.4.2.2 Wood treatment

The dimensions of wood samples to be tested were selected according to the ASTM and AWPA standards of each test performed in this work. All samples were placed on the shell inside the reactor in fiber direction for impregnation. The inherent variability of the material was taken into account by carefully selecting (visually checking for no sapwood or apparent anomalies like nodes, pocket of resin, *etc.*) and matching the samples. All treatments were performed under the same conditions. The wood samples were first impregnated with MA solution using a vacuum/pressure process. MA solution after each impregnation was recovered and reused. A part (around 1/5 of the total volume of solution) of this was added to a new MA solution used for the next impregnation. Pressure was applied using N₂ (Figure 4.1), using parameters listed in Table 4.2. After the impregnation step, the drying step was performed in an oven at 103 ± 2 °C. During the oven drying step, the esterification reaction starts and some of the water evaporates (Otera and Nishikido, 2010). Based on the entirely random experiment plan, impregnated samples were divided in three groups for three different drying times (12 h, 18 h, and 24 h). At the end of the oven drying step, each sample was wrapped in aluminum foil. Three samples bath was been formed. Each bath was formed by samples the same number of samples dried at the three different time. Each bath was placed in the oven for esterification at one of these temperatures 140 °C, 160 °C, and 180 °C for 2 h. The term *esterification temperature* indicates the oven temperature used for the third step.

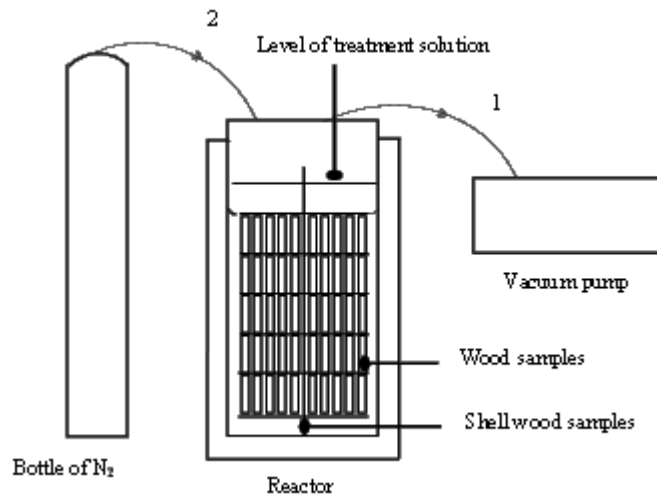


Figure 4. 1 Schematic representation of impregnation process

Impregnation increases the width and thickness of the treated samples. During the drying and esterification reaction in the oven, treated samples lost a part of the solution absorbed, reducing

their weight. After the esterification reaction, all samples were immediately placed in a desiccator containing phosphorus pentoxide (P_2O_5) for cooling. After 30 minutes, samples were unwrapped and put inside a conditioning room at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % RH. Exposed to these conditions, three treated and untreated samples were randomly chosen to monitor the weight. The samples were weighed every 6 h. The weighing was stopped when the sample weight was stable. Samples were weighed at the moisture content of 8% and weight percent gain (WPG) was calculated.

4.4.2.3 Swelling (α), shrinkage (β), anti-swelling efficiency and anti-shrinkage efficiency (ASE)

All impregnated samples were divided into two groups for two condition tests. Swelling and shrinkage tests on the first sample group was performed using 20 ± 2 °C and 90 ± 4 % RH, followed by 50 ± 2 °C and 15 ± 4 % RH. The second group was tested by water immersion for 10 days (water temperature was 20 ± 2 °C), and then oven dried at 103 ± 2 °C for 24 h. The swelling (α) of wood samples treated was measured in the radial and tangential directions, using a digital micrometer with a precision of 0.001 mm. The radial (α_R) and tangential swelling (α_T) were calculated following Equations 4.1 and 4.2 as defined ISO 4859 (1982). The swelling coefficient (α) of each sample was calculated by summing radial and tangential swellings as follows (Equatio 4.3):

$$\alpha_R (\%) = [(R_1 - R_0) / R_0] \times 100 \quad (4.1)$$

$$\alpha_T (\%) = [(T_1 - T_0) / T_0] \times 100 \quad (4.2)$$

$$\alpha (\%) = (\alpha_R + \alpha_T) \quad (4.3)$$

In these equations, R_1 and R_0 are the radial dimensions of the samples, respectively, after and before the swelling test, while T_1 and T_0 are the tangential dimensions after and before the swelling test.

Shrinkage (β) of samples was measured in radial and tangential directions. Radial (β_R) and tangential shrinkage (β_T) were measured with the same device and calculated following Equations 4.4 and 4.5 as defined ISO 4859 (1981). The shrinkage coefficient (β) of each sample was calculated by summing radial and tangential shrinkages as follows (Equatio 4.6):

$$\beta_R (\%) = [(R_1 - R_0) / R_1] \times 100 \quad (4.4)$$

$$\beta_T (\%) = [(R_1 - R_0) / R_1] \times 100 \quad (4.5)$$

$$\beta (\%) = (\beta_R + \beta_T) \quad (4.6)$$

Anti-swelling efficiency (ASE-a) and anti-shrinkage efficiency (ASE-b) was calculated following Equations 4.7 and 4.8 as defined by different authors (Sèbe and De Jéso, 2000; Hill, 2006; Yong *et al.* 2010). In the literature, several authors confirm that longitudinal swelling and shrinkage can be neglected because it is small compared to that in that radial and tangential directions (Panshin *et al.* 1964; Norimoto *et al.* 1992; Sèbe and De Jéso, 2000).

$$\text{ASE-a} (\%) = [(\alpha_{ut} - \alpha_t) / \alpha_{ut}] \times 100 \quad (4.7)$$

$$\text{ASE-b} (\%) = [(\beta_{ut} - \beta_t) / \beta_{ut}] \times 100 \quad (4.8)$$

In Equations 4.7 and 4.8, α_t / β_t is the swelling/shrinkage coefficient of treated wood sample and the quantity α_{ut} / β_{ut} is the swelling/shrinkage coefficient of untreated wood sample (control).

4.4.2.4 Fourier transform-infrared (FTIR) spectroscopy

Qualitative analysis of treated wood samples compared to untreated samples was performed using a FTIR spectrophotometer. The objective was to illustrate the presence of ester bonds formed between the hydroxyl groups of the wood and maleic anhydride. The FTIR spectrophotometer used was the Spectrum 400 from Perkin Elmer, UK. An attenuated total reflection (ATR) crystal diamond accessory was used to record the spectra. 64 scans were taken at a 4 cm^{-1} resolution and the spectral range was 4000 to 500 cm^{-1} . Only the set of samples oven-dried for 24 h and esterified at $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$, and $180 \text{ }^\circ\text{C}$ were considered.

4.4.2.5 Scanning electron microscopy (SEM)

To investigate the cell wall structure morphology of treated wood samples in comparison with the cell wall structure of untreated wood samples, SEM analysis was performed. This technique illustrates the changes occurring in the cell wall and cell cavity of treated samples. The SEM equipment used was the JSML-6360LV model from JEOL Corporation, Japan. To make this test representative, four treated and untreated samples were chosen for each wood species. Samples of $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (longitudinal-transversal-radial), treated and untreated, were analyzed.

To soften wood samples, they were immersed in distilled water for several days. Then, the surface was planed using a microtome (Leica SM 2400, Germany). At the end of this step, samples were dried and surface was metalized to render the surface electrons conductive. After this, the samples were placed inside a vacuum chamber until SEM analysis. SEM images were taken for each sample, at an accelerating voltage of 15 kV. These images were taken at a magnification between X 650 and X 300 in order to evaluate a large overview of the transversal section sample.

4.4.2.6 Determination of mono and di-ester concentration

The reaction between MA and the wood structure, catalyzed by temperature, can form two different types of ester bonds: mono-ester (I) and di-ester (II) bonds (Figure 4.2). Determination of the proportions of each ester bond provides information about the dimensional stability results according to Matsuda *et al.* (1984). Sample sets considered for this test were the above-mentioned samples, which were oven-dried for 24 h, heated at three different temperatures (180 °C, 160 °C, and 140 °C) and samples oven-dried at 18 h and 12 h were heated at 180 °C. This was performed for each wood species. After conditioning at 20 ±2 °C and 40 ±4 % of RH, the test was subdivided in 3 steps.

The first step involves splitting up, crushing, and sieving (mesh 40 to 60) each set of samples. Each treatment constitutes a sample set. The aim of the second step consists in MA excess removal from the wood solids through an extraction operation. It consists of putting inside a glass beaker 7 g of wood powder and 150 mL of acetone. The mixture was stirred for a few minutes and then filtered. Each wood powder specimen was washed with acetone and subsequently washed with 1 L of distilled water. Further, washed wood powder was subjected to a soxhlet extraction with 150 mL of acetone for 6 h. After extraction, each wood powder specimen was dried for 24 h at 20 ±2 °C under the hood. This process produces esterified wood mesh (Matsuda *et al.* 1984). The third step consisted of determining the acidity (*A*) and saponification (*S*) values of the wood powder (Equations 4.9 and 4.10). The same step includes the determination of mono-ester (*M*) and di-ester (*D*) concentration contained in the wood powder.

$$M (\%) = A_1 - [(A_0 \times Y)/1000] \times (100M_1/Y). \quad (4.9)$$

$$D (\%) = S_1 - 2A_1 - [(S_0 - 2A_0) \times Y)/1000] \times (50 M_2/Y). \quad (4.10)$$

In these equations Y is the wood content (g) in 1000 g of esterified wood with carboxyl groups (calculated as follows: $Y = 1000 \times [100 / (100 + X)]$ where X (g) is the weight increase due to treatment); A_1 is the acid value of esterified wood mesh; A_0 is the acid value of original wood mesh; M_1 is the molecular weight of anhydride; S_1 is the saponification value of esterified wood powder; S_0 is the saponification value of original wood powder; and M_2 is the difference M_1 minus 18.01, where 18.01 is molecular weight of water.

Concentration of “ M ” and “ D ” are expressed in % of the quantity of MA that reacts with the wood structure. The whole process was performed four times for each of wood species for each sample set.

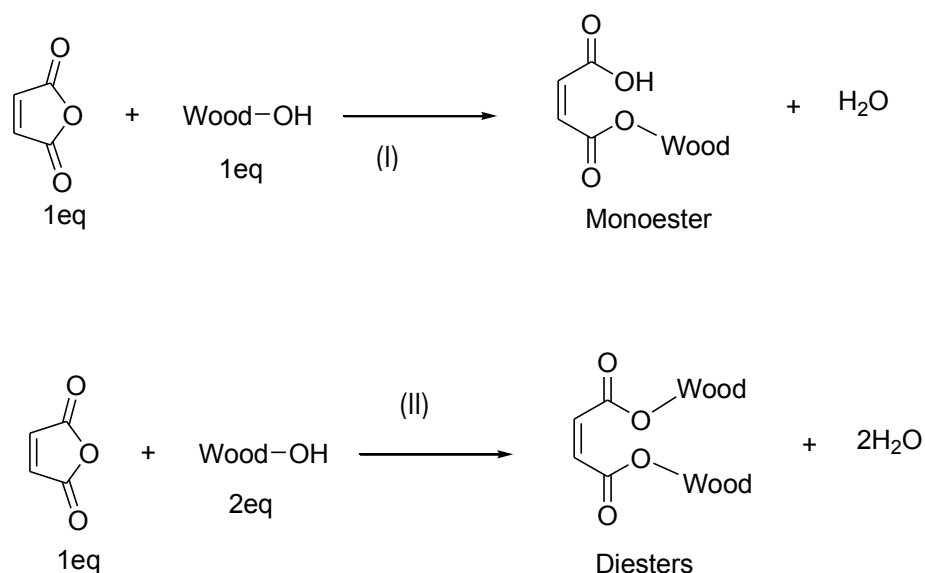


Figure 4. 2 Mono- (I) and di-ester (II) bonds formed between the wood structure and MA

4.4.2.7 Leaching medium test

The aim of this test was to evaluate the leaching of substances from the treated samples. Standard methods used to evaluate leaching preservative products generally require the use of ion-free, de-ionized, or distilled water (Terzi *et al.* 2012). In this study, distilled water was used at a temperature of 20 ± 2 °C. Leaching procedures used for this test came from AWWA E11-12, “Standard Method for Accelerated Evaluation of Preservative Leaching”. For each wood species, all the sample sets were treated one time. Selected samples for each set had similar weight ± 0.01 g. The same criteria were used to select untreated samples for each species. All samples were conditioned at 20 ± 4 °C and 65 ± 5 % of RH until constant mass was reached before starting the leaching test. The most

important parameter in this test is the quantity of water used for leaching preservative product. Accordingly to the preservative product employed, the high volume of distilled water used in wood/water ratio or insufficient replacement of leaching waters may inhibit the diffusion of molecules product into water (Goyette and Brooks, 1997; Breslin and Adler-Ivanbrook, 1998; Hingston *et al.* 2001). Several authors recommend a wood/water volume ratio of 1/5 (v/v) (Van Eetvelde *et al.* 1995a; Van Eetvelde *et al.* 1995b).

MA reacts with water to produce maleic acid. To estimate the quantity of leaching MA, a pH-meter was used to measure the acidity of the leaching waters. For each treatment, three samples were chosen randomly to constitute one set of samples. Each set of samples was placed into a 200 mL beaker and held at the bottom by a piece of stainless steel mesh. A volume of distilled water corresponding to 5 times the volume of wood samples present in the beaker was added. Each beaker was closed with an aluminum sheet to limit water evaporation. All beakers were subjected to mild agitation (speed 100 rpm) with a Barnstead/Labline agitator (model number 4633, USA). Water was changed after 6 h, 24 h, and 48 h, followed by changes every 48 h for a total of 2 weeks (9 leachate collections). At the end of each period, the pH of leaching waters was measured. The beaker was rinsed several times to remove all traces of acid and the same quantity of new distillate water was added. Three repetitions were performed for each sample set.

After 2 weeks, the test was stopped and all samples were conditioned at a temperature of 20 ± 2 °C and a RH of 65 ± 5 % until constant mass was reached. Sample weights were measured and the percentage of maleic anhydride leached was calculated for each sample set following Equation 4.11. Each condition was evaluated with three repetitions, and the average is reported in this paper:

$$\text{Percentage of maleic anhydride leached} = [A / (A+B)] \times 100 \quad (4.11)$$

In Equation 4.11, *A* is the total weight of maleic anhydride in leachate (mg) for each sample set, and *B* is the total weight of maleic anhydride in leached blocks (mg) for each sample set. “*A*” represents the difference of weight percent gain (WPG) of sample set, before and after the leaching test, whereas “*B*” is the WPG of sample set after leaching.

4.4.2.8 Biodegradation test

In wood, macromolecules (polysaccharide and lignin) act as nutrients and substrates for fungi. When conditions (favorable temperature, supply of oxygen, adequate amount of moisture and presence of suitable food supply) are favorable, they settle down and develop (Panshin *et al.* 1964). In wood attacked by fungi, the destruction of cell walls causes breakdown of the wood structure. In the present research, the goal of the decay test was to provide information about the effect of treatment on fungi decay resistance. This test was inspired by the AWPA E10-12 “Standard method of testing wood preservatives by laboratory soil-black cultures”.

The dimensions of white pine and lodgepole pine wood samples were 25 mm x 25 mm x 10 mm (longitudinal x tangential x radial). All samples were oven-dried for 24 h and esterified at different temperatures (180 °C, 160 °C, and 140 °C). The combination between oven-dry time and esterification temperature represents a treatment and constitutes a sample set. Each set was constituted of eight samples (six samples treated and two untreated). Basidiomycete class fungi were used for this test (*Irpex lacteus* and *Postia placenta*). Strain 103 A of *Irpex lacteus* was selected for white rot, and strain 120 AM of *Postia placenta* was selected for brown rot. Six repetitions were performed for each sample set per wood species and per fungi, in the same test conditions.

In this test, samples were weighed three times to obtain W_0 , W_1 , and W_2 values. For W_0 , samples conditioned at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % of RH were dried in an oven under vacuum for 72 h at 40 °C, 30 in Hg of vacuum, and then weighted. At the end, samples were placed in a desiccator containing P_2O_5 until the sterilization and absorption step.

W_1 was obtained by weighting samples directly after fungal growth was removed from the sample surfaces. W_2 was obtained after the oven drying of these samples exposed to fungal decay. The W_1 weight provides sample humidity content, as it can be the reason for low or high fungal activity. Humidity % was calculated according to the following Equation (54.12).

$$\text{Humidity (\%)} = [(W_1 - W_2) / W_2] * 100 \quad (4.12)$$

The weight loss caused by fungal activity is expressed in percentage and calculated according to Equatio 4.13.

$$\text{Weight loss (\%)} = [(W_0 - W_2) / W_0] * 100 \quad (4.13)$$

With the aim of analyzing the wood chemical compound changes, FTIR analysis was performed before and after exposure

4.4.2.9 Artificial aging test

Artificial aging is important when testing the suitability of wood for exterior wood products. The aim is to analyze the chemical composition of the wood (white pine and lodgepole pine samples) before and after the exposition to exterior conditions intensified in the laboratory by an artificial aging machine. This part of work was divided in two steps.

The first step consisted of exposing the surface of treated and untreated samples to exterior conditions (sunlight, moisture, heat, atmospheric pollution, biological attack, and saltwater exposure).

Considering the long amount of time that this test would take if performed in a real environment, we opted for an artificial accelerated aging process that offered similar conditions to exterior environment, and is free from any weather phenomena (atmospheric pollution, biological attack, and saltwater exposure). It was performed using a Ci65/Ci65A Xenon Weather-Ometer Atlas Material Testing Technology LLC (USA).

The artificial weathering test was performed according to ASTM G 155.13, “Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials.” Sample dimensions were 30 mm x 30 mm x 10 mm (longitudinal x tangential x thickness).

Treated and untreated samples were conditioned at 8% humidity (20 ±2 °C of temperature and 40 ±4 % of relative humidity) before artificial weathering exposure. The cycle number one of ASTM G 155.13 was used (Table 4.3). Three replications were prepared for both wood species. The samples tested were selected arbitrarily from a batch of samples of the same species.

Table 4. 3 Parameters of cycle 1 of ASTM G 155-13

Cycle	Filter	Irradiance (W/m ² . nm)	Wavelength (nm)	Exposure cycle	Time
1	Daylight	0.35	340	Step 1: 102 min light at 63± 3 °C black panel temperature Step 2: 18 min light and water spray	2000 h

In the second step, the chemical degradation of esterified samples (140 °C, 160 °C, and 180 °C) exposed to accelerated weathering was evaluated by FTIR spectroscopy. Spectra were obtained from the surface of the samples.

4.5 Results and discussions

4.5.1 Weight Percent Gain (WPG), Swelling (α), Shrinkage (β), Anti-Swelling Efficiency, and Anti-Shrinkage Efficiency (ASE) measurement

The interaction of drying time and esterification temperature influences the weight percent gain (WPG) and the dimensional stability (ASE) of treated wood. WPG of treated samples, after conditioning at 20 ±2 °C and 40 ±4 % of RH, are represented in Figure 4.3. WPG increased with the decrease of drying time and esterification temperature. For the ASE values, the opposite was observed. Average values of ASE decreased when drying time and esterification temperature decreased (Figures 4.4 to 4.11).

Considering swelling and shrinkage, the treatment parameters (drying time, esterification temperature) that performed best in terms of dimensional stability were 24 h and 180 °C. This is confirmed for the two different exposure conditions (high RH and water immersion). For the test realized at high RH conditions (20 ±2 °C and 90 ±3 % RH for swelling and 50 °C with 15 % RH for shrinkage), the best average ASE values, for white pine and lodgepole pine wood samples, were found to be 47.63 % and 33.29 % respectively for the swelling test and 27.00 % and 36.84 % for the shrinkage test (Figures 4.4-5 and 4.6-7). The best average ASE values at swelling test for the white pine and lodgepole pine wood samples were 73.92 % and 59.68 %, respectively, after 10 days of water immersion. However, they were 24.44 % and 43.65 %, respectively, after 24 h of oven-drying at 103 ±2 °C in the shrinkage test (Figures 4.8-9 and 4.10-11). Statistical analysis was performed, and the difference between treatments is indicated by alphabetic letters placed in Figures 4.4 to

4.11. This analysis indicates that in the higher relative humidity conditions test, significant differences between esterification temperatures are observed (Figure 4.5). On the other hand, in Figures 4.8-4.9, there are no significant differences with respect to swelling between drying time parameters and between esterification temperatures parameters in water immersion conditions tests.

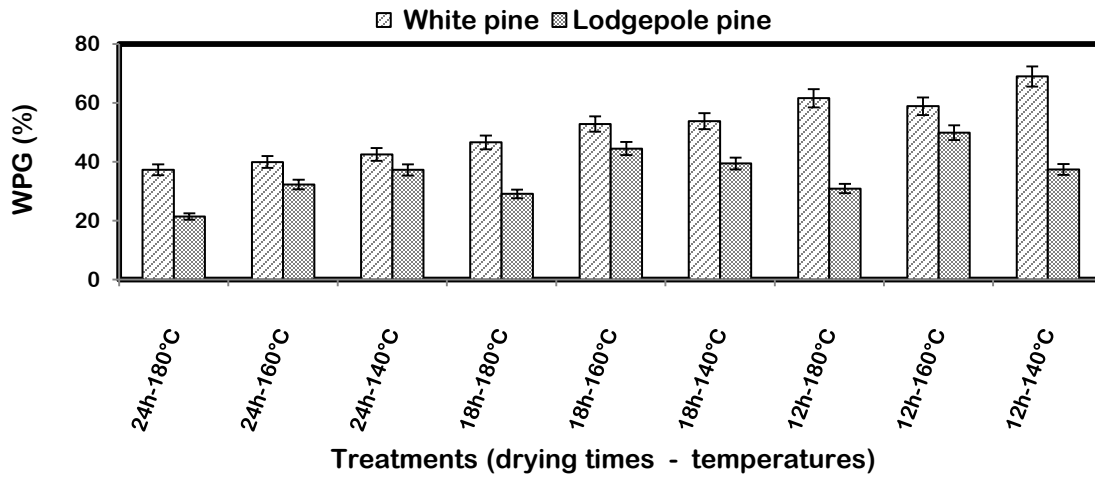


Figure 4. 3 WPG of white pine and lodgepole pine treated samples

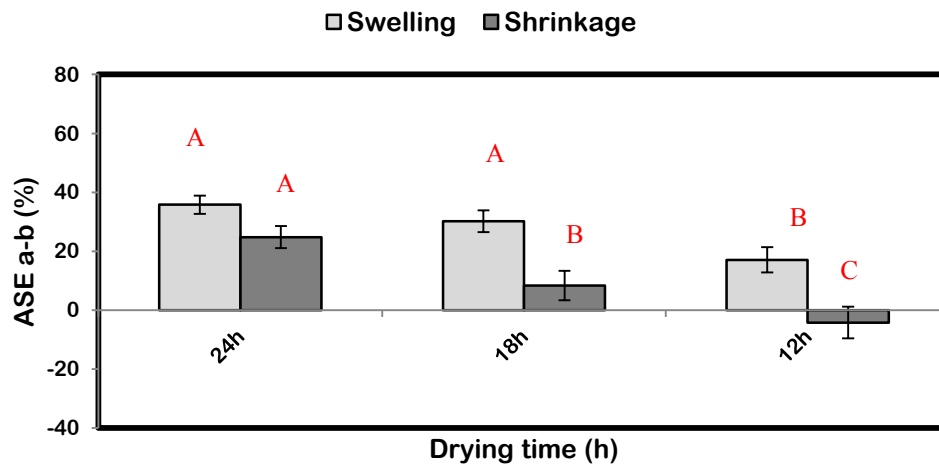


Figure 4. 4 Drying time effect on ASE averages values of white pine wood samples submitted to high Relative Humidity.

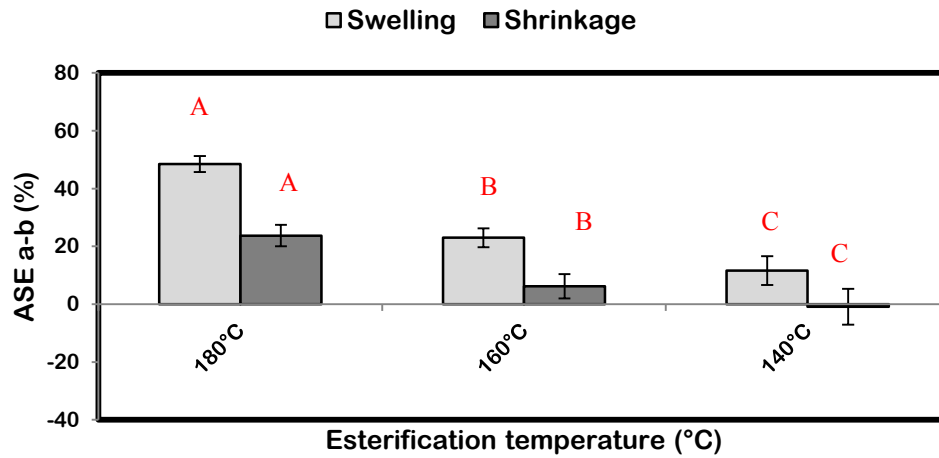


Figure 4. 5 Esterification temperature effect on ASE averages values of white pine wood samples submitted to high Relative Humidity.

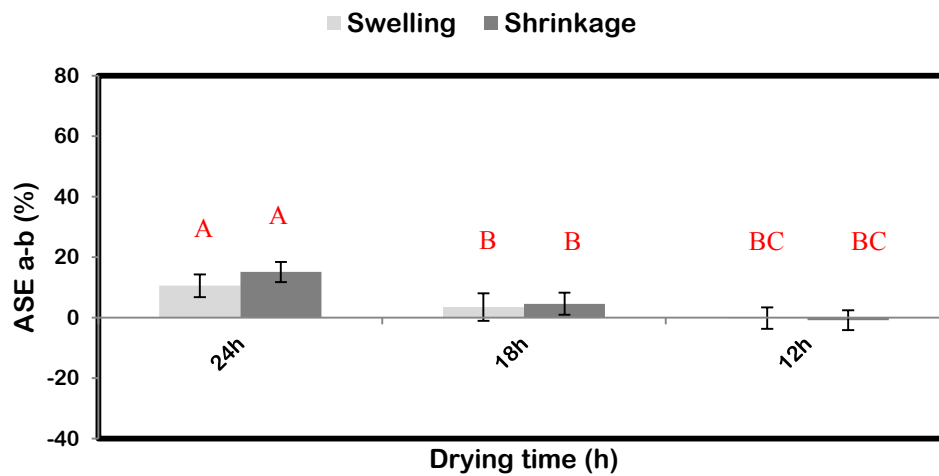


Figure 4. 6 Drying time effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples submitted to high Relative Humidity.

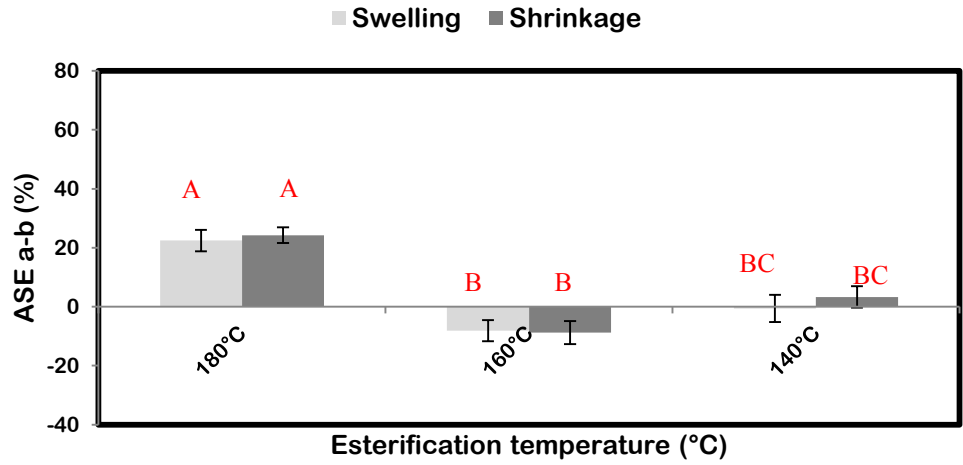


Figure 4. 7 Esterification temperature effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples submitted to high Relative Humidity.

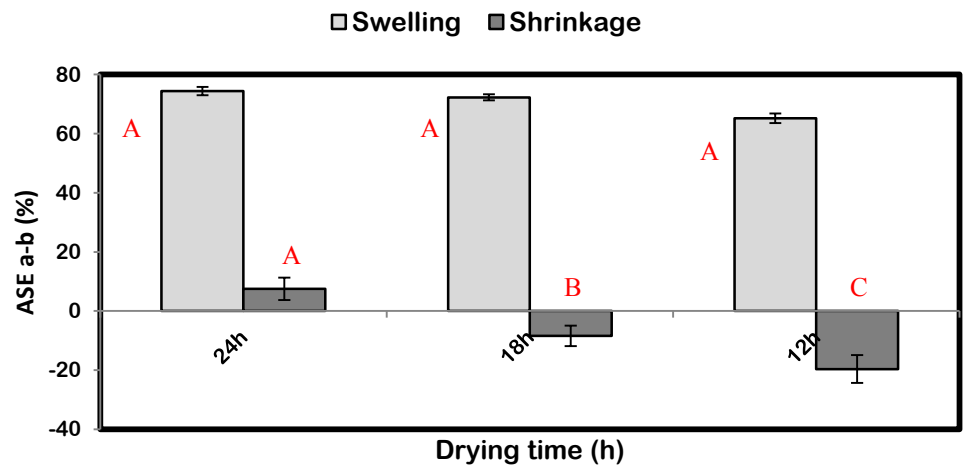


Figure 4. 8 Drying time effect on ASE averages values of white pine wood samples tested by water immersion.

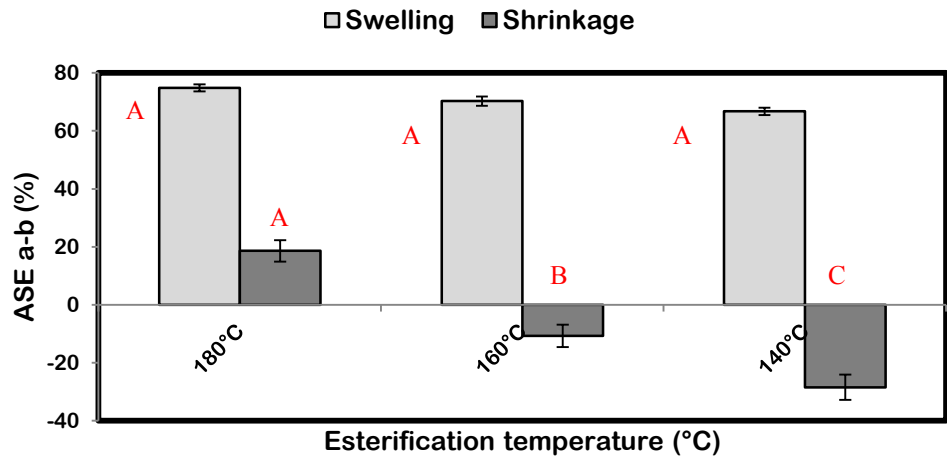


Figure 4. 9 Esterification temperature effect on ASE averages values of white pine wood samples tested by water immersion.

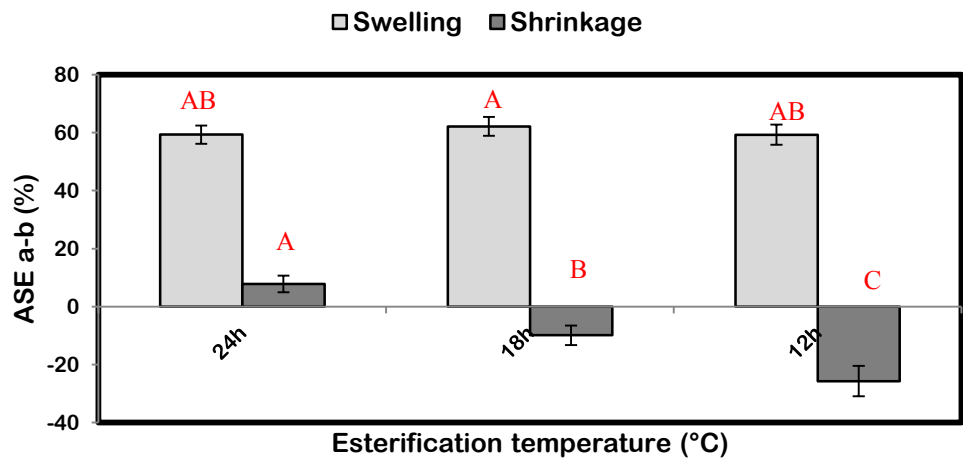


Figure 4. 10 Drying time effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples tested by water immersion.

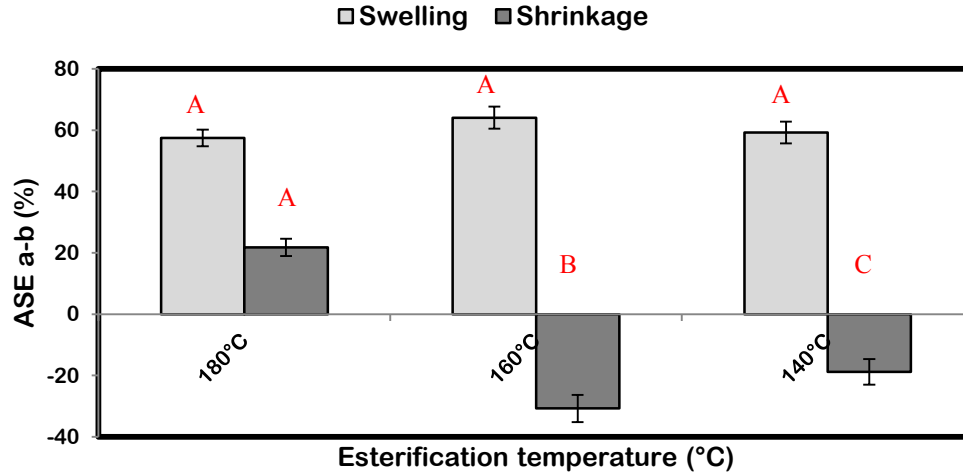


Figure 4. 11 Drying time effect on ASE averages values of lodgepole pine wood samples tested by water immersion.

To explain negative values of ASE obtained for both species at the test conditions 20 ± 2 °C and 90 ± 3 % RH, the equilibrium moisture content of treated and untreated samples was determined. All treatments were considered. Groups of 30 treated samples for each treatment were tested. Sample groups were first conditioned at 25 °C and 90 % RH until weight equilibrium. Sample weight was measured and after, all samples were dried at 103 ± 2 °C until weight was at equilibrium again. Sample weight was measured once more. Equilibrium moisture content was calculated following the Equation 4.14, and values obtained are presented in Figure 4.12. A significant difference was found between treatments for each species. Treatment with 24 h of drying time and 180 °C of esterification temperature presented lower equilibrium humidity than the one with 12 h of drying time and 140 °C of esterification temperature. Considering each drying time (24 h, 18 h, and 12 h), the same tendency was observed when esterification temperature decreases and this happens for both wood species.

$$\text{Equilibrium moisture content} = (M_H - M_0/M_0)*100 \quad (4.14)$$

The equilibrium moisture content of treated samples was found to be greater than that of the untreated samples. This can explain why treated samples (12 h and 160 °C) were observed to swell much more than untreated ones. This produces negative ASE values (Figures 4.4-5 and 4.6-7), caused by MA affinity for water molecules. The negative ASE values are also amplified by the presence of MA, which does not react with the wood structure.

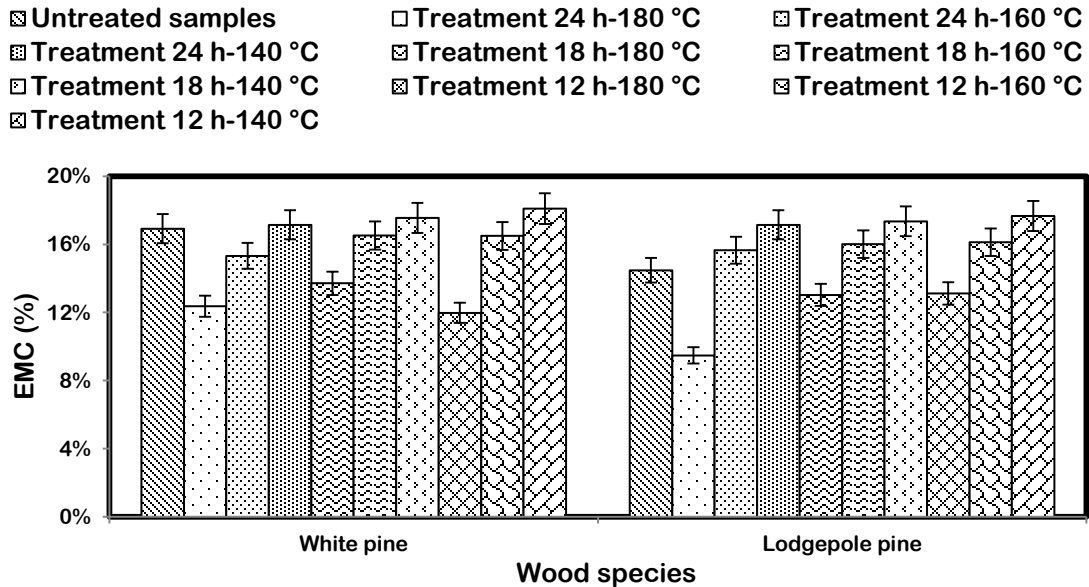


Figure 4. 12 Comparison of average values of equilibrium moisture content (EMC) of treated and untreated samples exposed in the same conditions.

Shrinkage in both test conditions (24 h oven-drying at 103 ± 2 °C and 50 °C with 15% RH), showed negative values of ASE in several treatments. These negatives values were higher in the case of swelling in water immersion for 10 days than in samples conditioned at high RH (Figures 4.4-5 to 4.10-11). This important loss of ASE indicates loss of sample material (wood macromolecules; principally, hemicellulose macromolecules). Liquid or steam water in contact with maleic anhydride forms maleic acid. When wood samples are treated with maleic anhydride, a percentage of MA was transformed in maleic acid. This loss of MA by hydrolysis is estimated to be around 4.7 % for each 1 % of water contained in wood (Bodîrlau and Teaca, 2009).

The maleic acid action in the presence of high temperature can break down wood macromolecules. The instability, from weakest to strongest, starts with hemicelluloses (because of the presence of acetyl groups) followed by the amorphous parts of cellulose and lignin (Bodîrlau *et al.* 2008). According to a study realized by Chuan-Fu *et al.* (2007), a temperature of 101 °C corresponds to the beginning of the first stage of thermal degradation of the wood components. The degradation of hemicellulose to xylose (yield 80 and 90 %) by maleic acid (0.2 M concentration) in the presence of temperature starts at 100 °C and finishes at 150 °C (Lu and Mosier, 2008). This explains the sample mass loss, and is the reason of ASE loss in the shrinkage test considering that hemicellulose represents around 27 ± 2 % of the dry mass of Nord-American softwood (Stevanovic and Perrin

2009). Observing Figures 4.13 and 4.14, it is possible to notice that generally, average values of ASE at shrinkage decreased with the increase of WPG, with the exception of treatments at 18 h and 12 h drying times at different esterification temperatures for lodgepole pine.

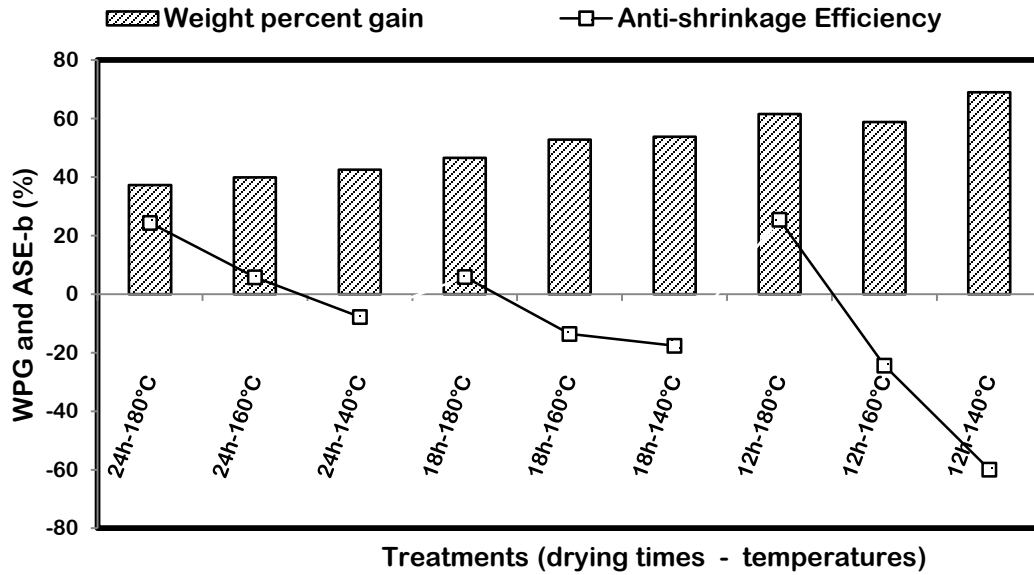


Figure 4. 13 Relation between WPG and ASE in white pine sample treated

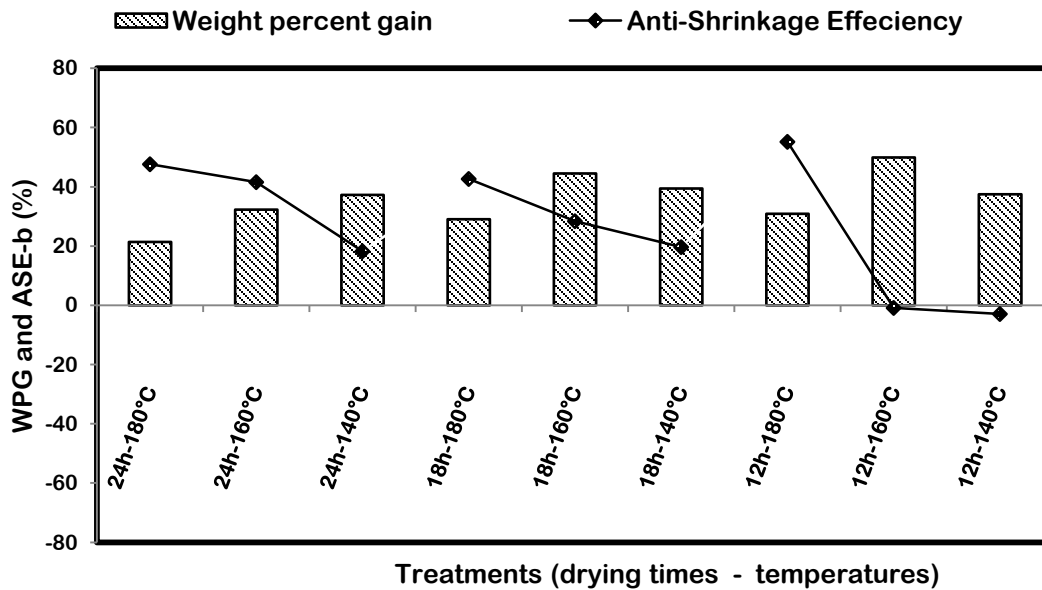


Figure 4. 14 Relation between WPG and ASE in lodgepole pine sample treated

4.5.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis (FTIR)

FTIR spectra taken with an attenuated total reflectance accessory in absorbance mode are presented in Figure 4.15. They show a broad O-H absorption elongation band occurring in the 3500 to 2600 cm^{-1} region (Chang and Chang 2001). There was a clear difference between the spectra for treated and untreated samples in various regions. The absorbance band of hydroxyl groups (OH) in the region of 3340 to 3370 cm^{-1} presented a higher intensity for untreated samples than treated samples as was observed in Yong *et al.* 2010. The intensity of absorbance in this region increased with the decrease of esterification temperature (from 180 °C to 140 °C). All treated samples presented infrared bands between 1730 and 1750 cm^{-1} . This indicates reactions between MA molecules and wood hydroxyl groups to form ester bonds (monoester and/or diester bonds) (Paukszta *et al.* 2014). This contributes to the ASE values obtained. The low intensity band at 1780 cm^{-1} in treated samples confirms the presence of maleic anhydride in the wood structure. This increases when esterification temperature is decreased (De Roover *et al.* 1995). The band between 1627 and 1640 cm^{-1} corresponds to the -CH=CH- vibration of maleic acid or anhydride (Matsuda, 1987). The intensity of this band also increased when esterification temperature decreased.

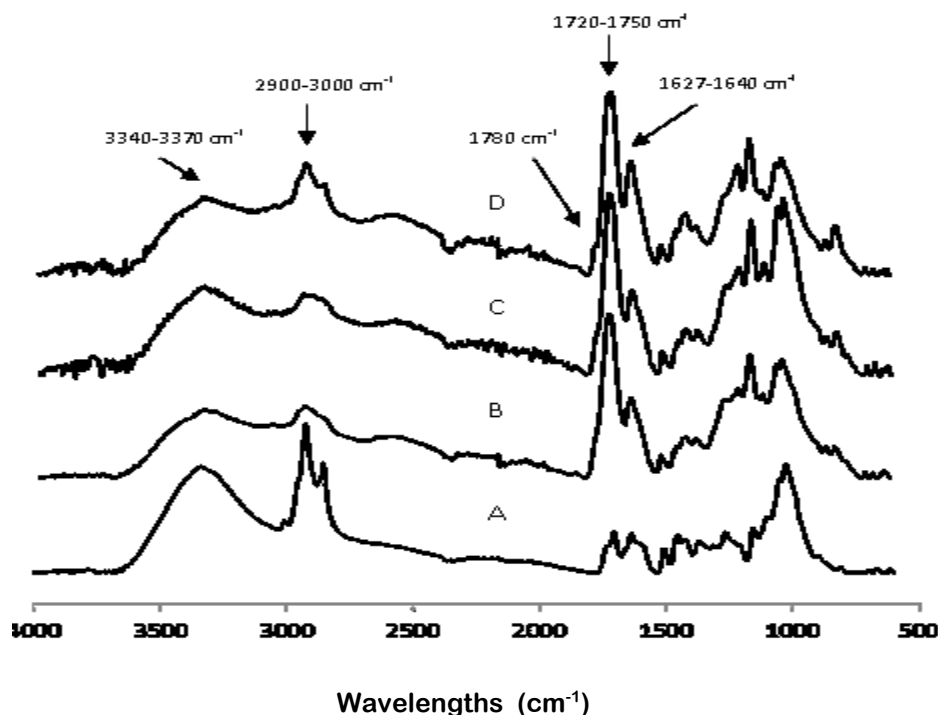


Figure 4. 15 FTIR spectra of untreated and treated samples (Wp and Lp) oven-dried for 24 h at $103\pm 2^\circ\text{C}$. (A) Untreated samples, (B) esterified at 180 °C, (C) esterified at 160 °C, and (D) esterified at 140 °C

4.5.3 Structure Characterization with SEM

After the swelling and the shrinkage tests, treated samples with the best dimensional stability were selected to perform SEM observations. The aim of this analysis was to highlight the temperature effect on the MA remaining in the ring-spaces of the cellular structure. All samples were oven dried for 24 h after impregnation, and esterified at different temperatures. SEM images present similar cell wall structure between untreated and treated samples (Yong *et al.* 2010); however, the images show an important difference between cell lumen spaces. The quantity of MA presents inside the ring-spaces of cellular structure decreased with the increase of esterification temperature at the same drying time (Figure 4.16). This can explain why weight percent gain (WPG) of treated samples decreased when esterification temperature increased. This observation was the same for both wood species.

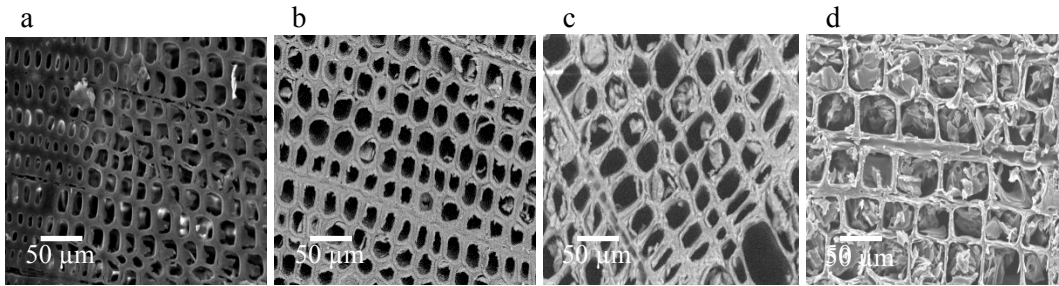


Figure 4. 16 (a) untreated sample (b) treated at 180°C (c) treated at 160°C and (d) treated at 140°C

4.5.4 Mono and Diester Concentration

The proportions of mono and diesters calculated are presented in Table 4.4. The percentage of monoester was higher than the diester. This is because the formation of the monoester bonds starts at 90 °C (Otera and Nishikido, 2010). A higher percentage of monoester in both wood species was observed following the treatment for 24 h at 140 °C. In the case of diester bonds, a higher percentage was found after treatment for 24 h at 180 °C which corresponds to the best ASE performance. For each drying time factor, at an esterification temperature of 180 °C, the sample presented less WPG, less percentage of monoester bonds, and higher percentage of diester bonds than samples esterified at 160 °C or 140 °C. For the better effect on dimensional stability, diester bonds are better than monoester. This is because the monoester presents a free carboxylic acid group, which can form a hydrogen bond with water molecules. So, the monoester bonds increases the weight of samples with less effect on dimensional stability. In fact, monoester bonds increase the complexity of the wood network structure.

Table 4. 4 Results for percentage of mono and diester bonds

Wood species	Treatment		WPG (%)	Monoester (%)	Diester (%)	
	Drying time (h)	T. (°C)				
Lodgepole pine	24	180	21.41	6.55	6.59	
		160	32.31	15.77	3.24	
		140	37.24	18.09	2.33	
	18	180	29.08	16.52	2.56	
		12	180	30.91	10.99	4.41
			180	37.25	12.11	3.26
White pine	24	160	39.91	15.40	2.28	
		140	42.49	21.64	1.79	
		180	46.58	16.29	1.15	
	12	180	61.58	20.14	1.14	

4.5.5 Leaching Medium Test

The results from the leaching test are presented in Table 4.5. The MA leaching medium is expressed in percent of the sample's WPG. It was found that MA loss increased with the decrease of the esterification temperature in the case of Lp wood samples. For the Wp wood samples, higher leaching was obtained from samples esterified at 160 °C than those at 180 °C and 140 °C. For the first pH values of leaching waters of all samples, there was a clear difference between samples of both species, esterified at different temperatures. This can be explained by two reasons. The first is that the loss of MA solution during the esterification process increased with temperature. The second one is that the minor leaching of MA indicated that MA formed more ester bonds with the wood structure. After the sixth day of immersion, the pH of leaching waters of all samples started to become more similar (Figure 4.17).

Table 4. 5 Average percentage values of MA leached in water for samples dried for 24 hours

Species	White pine			Lodgepole pine		
Esterification temperature (°C)	180°C	160°C	140°C	180°C	160°C	140°C
Leaching medium of MA (%)	31.36	44.53	40.92	7.86	39.85	59.77

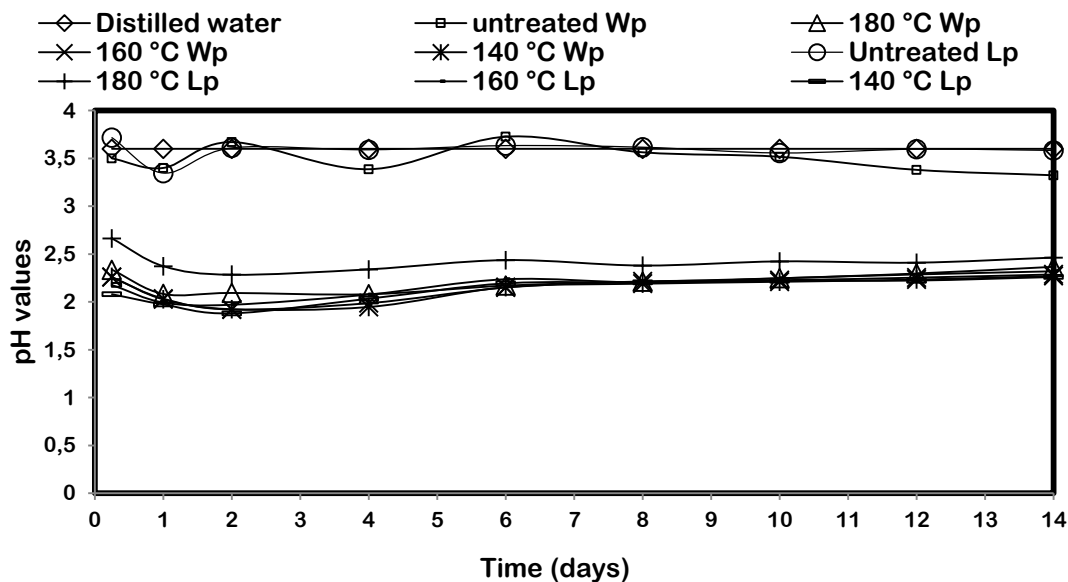


Figure 4. 17 Average values of leaching water pH

4.5.6 Decay Test

At the end of the incubation period, treated and untreated samples were removed from the culture bottles. Mycelium present on the surface of samples was carefully removed. Untreated samples were completely covered with mycelium, whereas the treated samples were lightly covered or not covered at all by mycelium. At the end of fungi exposition, treated samples exhibited a high percentage of moisture content, as shown in Table 4.6. This high moisture content influences and reduces fungal action.

After the drying and the weighing step, the samples were submitted to a visual evaluation. Untreated samples of both wood species presented deformations. The treated samples were free of visual degradation.

A representation of WL versus WPG is presented in Figure 4.18. The results indicate that, when esterification temperature decreased, WPG and WL increased. These results were valid for both wood species and fungi used. The WL observed was not caused only by the fungal action but also by the loss of MA in wood samples structure during the drying step.

Table 4. 6 Average weight loss values for fungi and wood species per treatment

Fungi	Treatment	WPG (%)		Humidity (%)		Weight loss (%)	
		Lp	Wp	Lp	Wp	Lp	Wp
<i>Irpex lacteus</i>	untreated	-	-	53.02	73.50	6.43	-3.29
	24h-180°C	27.36	38.17	102.59	108.00	1.60	1.89
	24h-160°C	36.76	42.14	120.52	119.09	9.78	2.66
	24h-140°C	52.36	52.94	130.09	128.00	17.55	7.03
<i>Postia placenta</i>	untreated	-	-	53.02	51.37	32.49	33.44
	24h-180°C	20.65	37.82	96.82	114.79	1.09	3.84
	24h-160°C	35.53	42.27	114.04	121.78	9.32	8.20
	24h-140°C	46.49	48.99	125.89	127.26	15.74	9.51

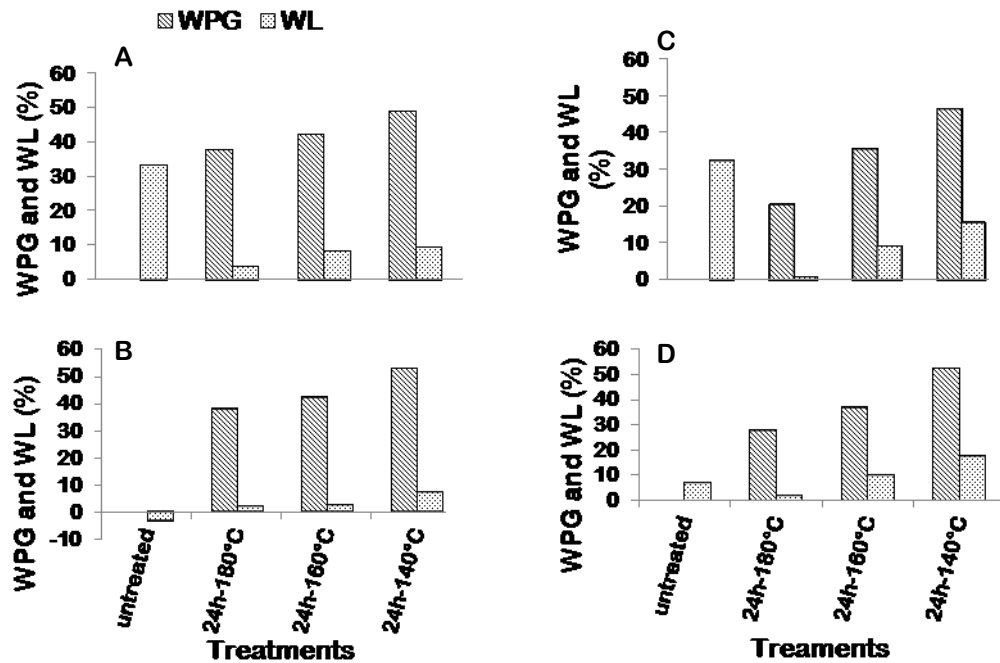


Figure 4. 18 Effects of WPG average values on WL average values for each treatment. Graphics (A), (B), (C), and (D) represent, fungi strain PP in Wp samples, fungi strain IL in Wp samples, fungi strain PP in Lp samples, and fungi strain IL in Lp, respectively.

As shown in Figure 4.19 and Table 4.7, the relative intensities of holocellulose and lignin bands show an important change between exposed and unexposed samples. These changes were observed for both species and both fungi. For the lodgepole pine wood samples, the relative intensities of holocellulose bands decreased with fungal exposure. For the lignin components, the intensity of bands between 1515 and 1504 cm^{-1} increased, while the intensity of the band between 1260 and 1234 cm^{-1} decreased with exposure to fungi. For Wp samples, the intensity of the holocellulose

bands (1740 to 1730 cm^{-1} and 1170 to 1153 cm^{-1}) decreases while that of the lignin band at 1510 cm^{-1} increased with fungal exposure. The relative intensity of holocellulose bands between 1740 and 1730 cm^{-1} presented a rapid reduction for treated samples when compared to the other peaks (Li *et al.* 2011). In the case of Lp, the band between 1260 and 1234 cm^{-1} increased for unexposed samples and decreased for all esterified samples. In Wp samples, lignin components presented an increasing absorbance with fungi exposition, which is in accordance with what was found by Li *et al.* (2011).

Regarding fungi aggressiveness on wood compounds, the strain of *Irpex lacteus* (IL) was more aggressive on the lignin component than *Postia placenta* (PP) at lignin band 1260 to 1234 cm^{-1} for Lp samples (Koyani and Rajput, 2014). This was verified for Wp samples in the case of untreated samples only (Niemenmaa *et al.* 2008; Yelle *et al.* 2008; Wymelenberg *et al.* 2010). On holocellulose, fungus actions were shared (Wymelenberg *et al.* 2010). In the case of holocellulose for both wood species, the fungi strain of PP was more active on untreated samples and samples esterified at 140 °C compared to the other esterification temperatures (160 °C and 180 °C). Absorbance values increase with esterification temperature (140 °C, 160 °C, and 180 °C) in the case of Lp for peaks at 1740 to 1730 cm^{-1} and 910 cm^{-1} and for both fungi strains. For Wp, this was not observed.

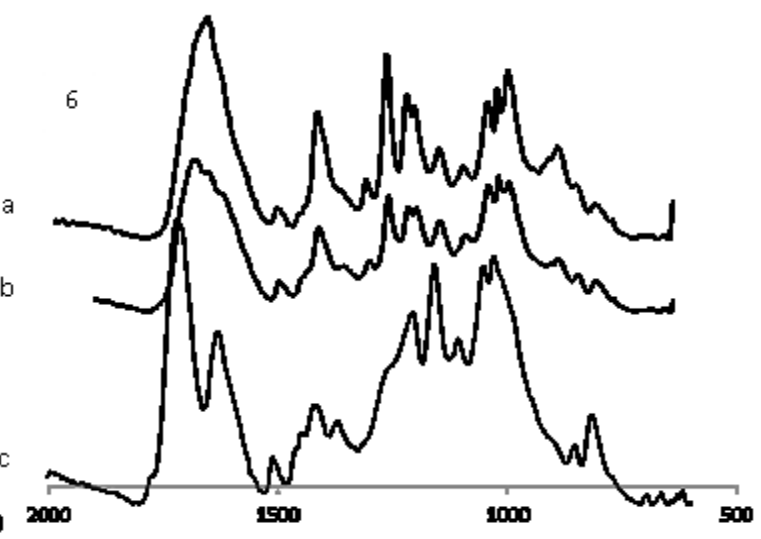
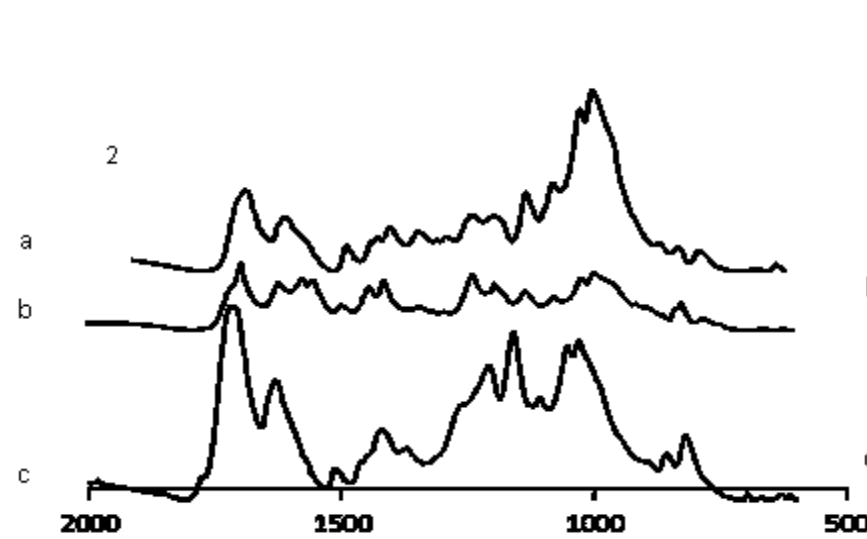
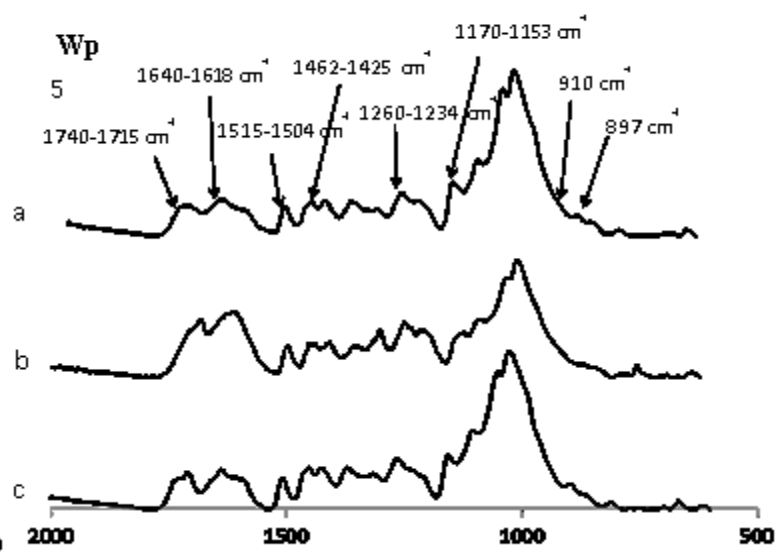
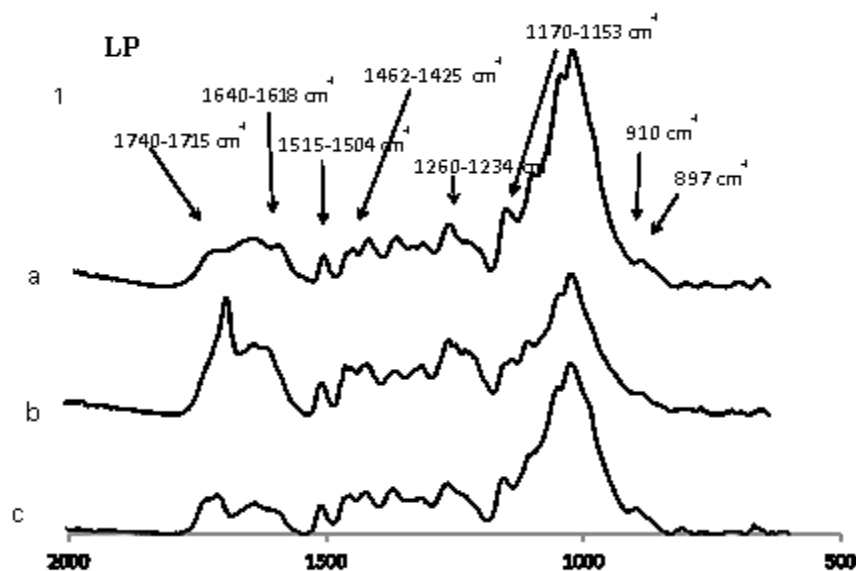
4.5.7 Artificial Aging Test

Before and after exposure for 2000 h, the chemical composition of the exposed surface was analyzed by FTIR. Two different scales of absorbance were used to exhibit the peaks of the spectra. Spectra in Figure 4.15 present an absorbance axis with 1.2 as the maximum value, whereas spectra in Figures 4.19 present an absorbance axes with the maximum value at 10. The FTIR spectra of all treated samples exhibited an increasing intensity absorption in the region of O–H stretching after 2000 h, when compared with spectra of the same samples before exposition. This indicates that treated samples absorbed water molecules, which are represented generally by a band around 1647 to 1600 cm^{-1} . All treated samples presented bands in the range of 1700 to 1750 cm^{-1} . The presence of bands in this wavenumber range indicates an esterification reaction occurring through ester bonds between MA and the wood hydroxyl groups (Carlborn and Matuana, 2005). This range corresponds to carbonyl groups absorption. The range near 1725 to 1750 cm^{-1} is related to ester carbonyl absorption and suggests the formation of diester bonds (Matuana *et al.* 2001). This test indicates that the absorption intensity decreased in the region of 1725 to 1750 cm^{-1} when the

esterification temperature decreased (Figures 4.20 and 4.21). This highlights the effect of high esterification temperature on the quantity of ester bonds formed. These spectra indicate that the surface degradation of esterified samples is more important at 140 °C than 180 °C (esterification temperatures). Treatment improves resistance to ageing and this was better when treatment resulted in a higher quantity of ester bonds.

Table 4. 7 Wavenumber and absorbance values of holocellulose and lignin for untreated and treated samples of both wood species (Lp and Wp)

Wood samples	Incubation time (weeks)	Samples treated and untreated	Fungal strains	Holocellulose							Lignin	
				Wavelengths (cm ⁻¹)							1515.1504	1260-1234
				1740-1730	1462-1425	1384-1346	1170-1153	897	1640-1618	910		
				Absorbance (a.u)								
Lodgepole pine	0	untreated	-	-	1.670	1.802	2.246	1.062	1.146	0.999	1.128	1.973
	10	untreated	IL	-	1.870	1.913	3.132	1.031	1.821	0.999	1.195	2.489
	10	untreated	PP	-	1.768	1.486	1.768	0.757	2.396	0.766	1.110	2.524
	0	140°C	-	8.109	2.814	1.983	7.491	1.351	5.211	1.419	0.839	3.873
	10	140°C	IL	2.759	1.877	1.652	3.358	1.180	2.295	1.107	0.951	2.348
	10	140°C	PP	1.558	1.710	0.876	1.571	0.584	1.900	0.706	0.953	1.989
	0	160°C	-	10.197	2.456	1.959	8.343	1.777	5.003	1.961	0.748	4.828
	10	160°C	IL	3.926	1.717	1.514	3.471	1.196	2.383	1.212	0.890	2.633
	10	160°C	PP	4.186	2.478	1.641	3.773	1.435	3.096	1.541	0.970	3.468
	0	180°C	-	8.988	2.071	2.055	7.609	2.153	3.371	2.328	0.854	4.538
	10	180°C	IL	4.083	1.512	1.427	3.731	1.166	2.093	1.271	0.942	2.819
	10	180°C	PP	5.357	1.891	1.644	4.489	1.639	2.698	1.785	0.900	3.773
White pine	0	untreated	-	-	1.576	1.565	2.098	0.972	1.389	0.941	1.170	1.882
	10	untreated	IL	-	1.374	1.347	2.113	0.821	1.330	0.782	1.139	1.634
	10	untreated	PP	-	1.276	1.109	1.507	0.450	2.440	0.441	1.162	1.975
	0	140°C	-	9.168	2.939	2.414	8.261	1.607	5.805	1.730	0.900	4.116
	10	140°C	IL	3.230	4.663	1.658	3.241	3.262	5.636	3.006	0.934	5.990
	10	140°C	PP	3.750	3.033	1.590	3.276	1.787	4.169	1.692	0.973	3.816
	0	160°C	-	12.414	2.418	2.388	9.805	2.097	5.327	2.167	0.840	5.532
	10	160°C	IL	4.970	2.020	1.722	4.208	1.145	3.350	1.180	0.916	3.225
	10	160°C	PP	4.075	1.839	1.576	3.530	1.078	3.596	1.113	0.892	2.694
	0	180°C	-	9.451	1.836	1.661	7.583	1.582	4.646	1.715	0.840	4.313
	10	180°C	IL	3.616	5.671	1.909	3.327	3.524	5.902	3.389	1.040	7.066
	10	180°C	PP	5.692	1.879	1.690	4.699	1.256	3.172	1.331	0.963	3.568



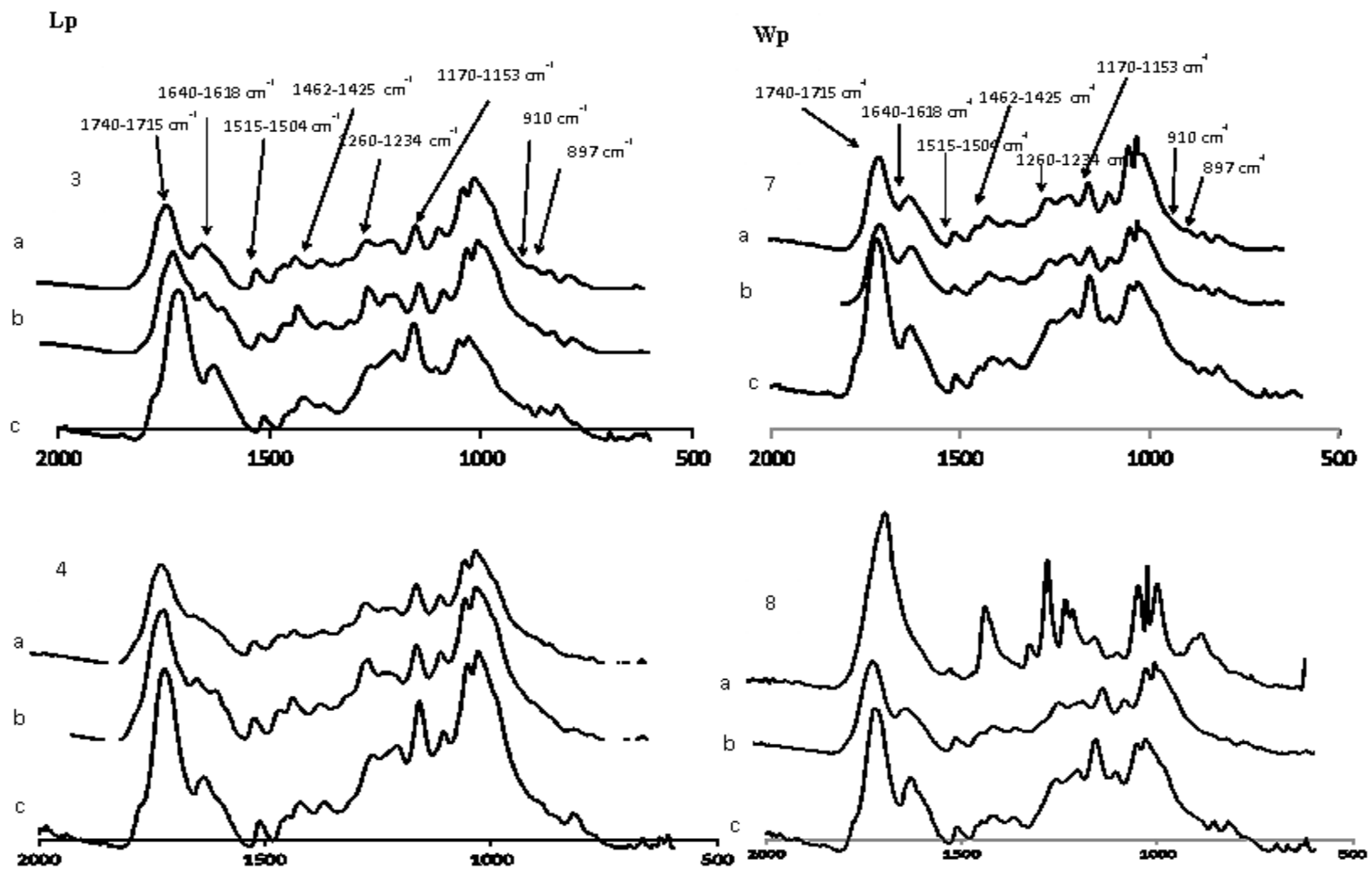


Figure 4. 19 FTIR of unexposed and exposed samples treated and untreated

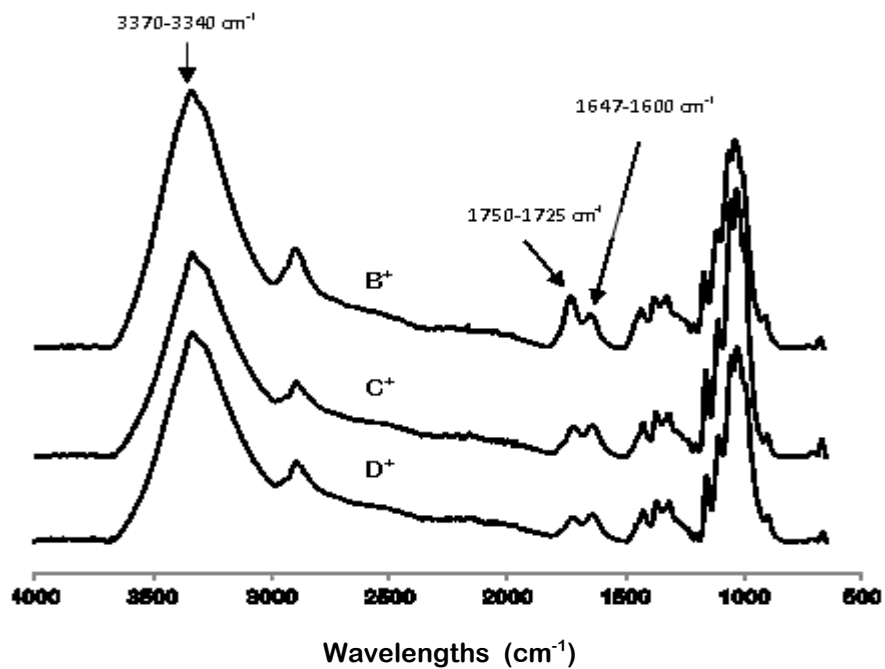


Figure 4. 20 FTIR spectra of lodgepole pine wood-MA after 2000 h of artificial aging exposition. (D+) esterification at 140 °C, (C+) esterification at 160 °C, and (B+) esterification at 180 °C

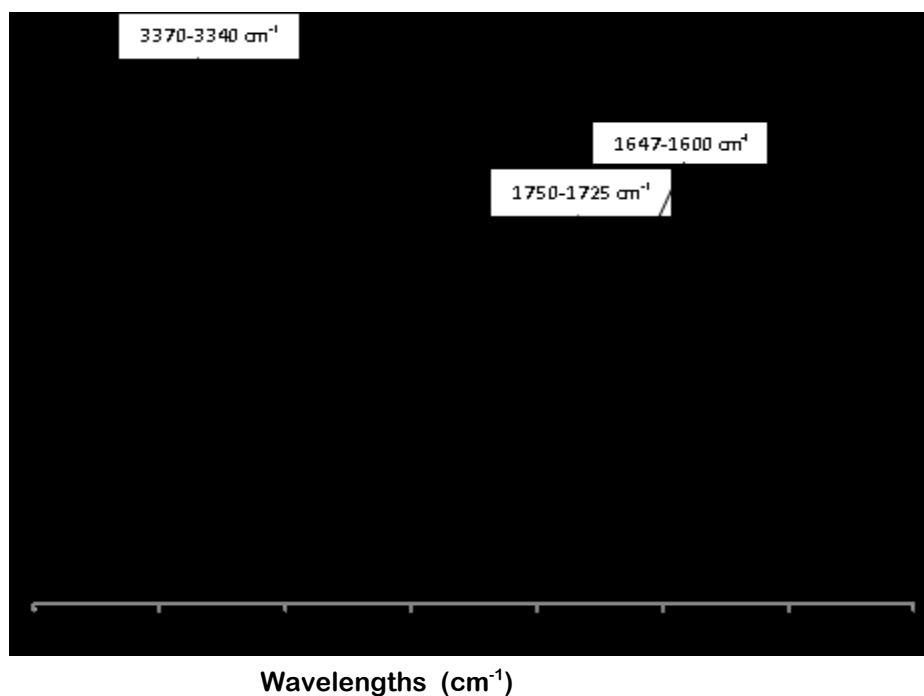


Figure 4. 21 FTIR spectra of white pine wood-MA after 2000 h of artificial aging. (D*) esterification at 140 °C, (C*) esterification at 160 °C and (B*) esterification at 180 °C

4.6 Conclusions

The esterification treatment was found to improve the technical performance of wood (dimensional stability, fungal degradation, and artificial aging). For the dimensional stability, the two parameters studied presented a clear general trend. For the treated samples, weight percent gain decreased with the increase of esterification temperature and drying time. Anti-swelling efficiency and anti-shrinkage efficiency (ASE), values were higher for samples esterified at 180 °C than the one esterified at 160 °C and 140 °C. This was the same for the drying time parameter and for both wood species.

Fourier transform infrared spectroscopy confirmed the formation of ester bonds between maleic anhydride (MA) and the wood structure. This explains the dimensional stability observed in the case of treated samples compared to untreated samples. This performance was higher when the percentage of diester bonds increased. Image obtained by SEM analysis showed the presence of free MA in the wood structure. It was observed that, at the same drying time (24 h), samples esterified at 180 °C presented less free MA in the cell lumen than samples esterified at 140 °C. This free MA contributed to water moisture uptake in comparison to untreated wood.

Regarding the decay test, the MA treatment improved the fungal resistance in comparison to untreated wood. With FTIR spectroscopy analysis, the effect of esterification temperature on wood resistance was not clearly present. However, the weight loss analysis indicated that the weight loss increased with the decreases of esterification temperature. Observation of weight percent gain and weight loss of treated samples presented the same trend. Weight percent gain and weight loss both increased when esterification temperature was decreased. The weight loss obtained after the decay test was the result of fungal action and MA convert to maleic acid. Part of this acid was loosened during the last drying step. This step was performed at the end of the fungal exposure.

Treatment improved the resistance to aging action. A higher quantity of diester bonds was present in wood after treatment at high esterification temperatures, which imparted higher resistance to aging.

Esterification temperature and drying time parameters showed an influence on wood's physical and chemical performance. This performance can be attributed to the complementarity of two reaction mechanisms: bulking cell cavities and the formation of ester bonds. The bulking cell

cavities was due to free MA in the wood structure, which decreased the pH of the wood and reduced the uptake of water. Bulking also limited the fungal action. Diester bonds, formed between wood hydroxyl groups and carboxylic group of MA, reduced the availability of wood hydroxyl groups to uptake of water molecules. In future work, it would be interesting to see the effects on wood performance after the reduction of free MA in wood structure after impregnation through more than 24 h of oven drying time. It would be also interest to perform a LCA to see what is the environmental footprint of this type of treatment.

Chapitre 5 Pine Wood Treated with a Citric Acid and Glycerol Mixture: Biomaterial Performance Improved by a Bio-product

5.1 Résumé

L'utilisation du matériau bois pour les produits extérieurs comme le lambris dans le secteur de la construction, présente des limites. Ces limites sont liées à la nature du matériau bois (propriété hygroscopique et structure anatomique). Ils sont responsables de la variation dimensionnelle associée aux variations de teneur en humidité. La résistance à l'attaque des champignons et la durabilité des couches de revêtement (peinture, vernis) sont d'autres problèmes. Pour améliorer les propriétés techniques du bois, différents traitements ont été développés. Plusieurs d'entre eux utilisent des produits dérivant de la pétrochimie. Cette recherche a pour but de montrer la faisabilité du traitement du bois par imprégnation avec une solution d'acide citrique glycérol (AC-G). Les essais de stabilité dimensionnelle, de dureté de surface, de biodégradation et d'adhérence des couches de revêtement ont été effectués sur les échantillons de bois de résineux (pin tordu et pin blanc). Les résultats de la stabilité dimensionnelle sont supérieurs à 53 %. L'humidité d'équilibre des échantillons traités était moins de la moitié de celle des échantillons non traités. Les spectres de l'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) présente des pics compris entre 17020 et 1750 cm^{-1} , indiquant ainsi la présence des liaisons esters. L'analyse par microscopie électronique à balayage indique que le produit de traitement a polymérisé et c'est condensé dans la structure du bois. La dureté de surface et la résistance à l'attaque des champignons des échantillons traités ont augmentés par rapport aux échantillons non traités, cependant le traitement réduit l'adhérence des couches de revêtement sur la surface des échantillons de bois traités. En conclusion, nous pouvons dire que le mélange AC-G, représente une solution écoresponsable pour améliorer les performances techniques du matériau bois destiné à usage extérieur.

5.2 Abstract

The use of wood material for outdoor products such as siding in the building construction sector presents limits. These limits are bound to the nature of wood material (hygroscopic property and anatomical structure). They are responsible for the dimensional variation associated with moisture content variations. Fungal attacks and coating layers adhesion on wood surface, are other problems. This research investigated the feasibility of impregnation with environmentally friendly chemicals, *i.e.*, a citric acid-glycerol mixture (CA-G). The anti-swelling efficiency (ASE), hardness, biodegradation, and coating adhesion tests were performed on softwood specimens. ASE results were up to 53%. The equilibrium moisture content of the treated specimens was less than half of the untreated ones. FTIR spectroscopy showed bands at 1720 to 1750 cm^{-1} , indicating the presence of ester bonds, and scanning electron microscopy images confirmed the polymerization and condensation of treatment solution inside the wood structure. Hardness and decay resistance were increased; however, treatment reduces coating adhesion. In conclusion, CA-G represents a promising eco-responsible solution for improving the technical performance of outdoor wood products.

5.3 Introduction

Outdoor solid wood siding is one of a number of wood products used in residential and non residential construction. In an exterior environment, wood products are subjected to various conditions that cause durability issues, such as dimensional instability (Chang and Chang 2001; Hill, 2006; Ross, 2010; Teaca *et al.* 2013) warping induced by internal tensions (Siau, 1984), fungal attacks (Panshin *et al.* 1964; Van Acker *et al.* 1999), and photodegradation and pollutants (Hill, 2006; Rosu *et al.* 2015).

In recent decades, various treatments of wood have been demonstrated. Heat treatment and oleo-thermal treatment with air-steam and oil as the thermal vector, respectively, are two of them. Treatments using chemicals are the most frequently investigated. Chemical modification is a very effective way of improving wood properties (Rowell, 1984; Sèbe and De Jéso, 2000; Hill, 2006; Essoua E. *et al.* 2015). Indeed, several studies have focused on etherification and esterification reactions between treatment chemical solutions and wood hydroxyl groups: formaldehyde resins (Goldstein *et al.* 1959; Inoue *et al.* 1993a; Lukowsky, 2002), dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) (Weaver *et al.* 1960; Van Acker *et al.* 1999); furfural alcohol (Westin *et al.* 2004); maleic acid and glycerin (Uraki *et al.* 1994); and citric acid (Hasan *et al.* 2012). In addition to these reactions (etherification and esterification), bulking of the wood cell walls with hydrophobic polymers has been found to improve dimensional stability using organosilicone or alkoxysilane molecules (Sèbe and De Jéso, 2000; Sèbe *et al.* 2004).

Among other factors, the use of petrochemical products, the complexity of the treatment process, the cost of chemical products, and human and environmental toxicity of the treatment solutions have limited the industrialization of these processes conducted in laboratories. Given the weight of environmental issues in current political and industrial decisions, the scientific community has called for environmentally and industrially applicable solutions. The development of new using and valorization of biodiesel industry byproduct is a good beginning (Guerrero *et al.* 2015). Glycerol is a byproduct of the biodiesel refining process based on a vegetal renewable resource. The amount of crude glycerol produced represents 10 % of the biodiesel production (Maminski *et al.* 2011; Yang *et al.* 2012; Wen, 2012). Expansion of biodiesel production in the previous decade has created a surplus of crude glycerol in the market. For example, worldwide crude glycerol from biodiesel production increased from 200,000 tonnes in 2000 (Pagliaro and Rossi, 2008) to 1.224 million tonnes in 2008 (Yang *et al.* 2012). Crude glycerol production in 2016 is estimated to be approximately 12.6 million tonnes (Anand and Saxena, 2011). Therefore, development of

novel and sustainable use and valorization of this raw material is imperative to maintain the sustainability of biodiesel production (Guerrero *et al.* 2015).

Glycerol is a trifunctional compound that can react with carboxylic acids (*i.e.*, citric acid) to form the corresponding ester bonds. Under the effect of heat, with or without a catalyst, the citric acid-glycerol mixture (CA-G) produces resistant polymers. The temperature and reaction time are two parameters that are most important in this process. In the same conditions (without catalyst), at lower temperature (90 °C) the number of OH groups that react to form esters bonds with citric acid is lower than in the high temperature condition as 130 °C (Halpern *et al.* 2013). The reason for this is that, at lower temperature, the water formed in the reaction remains in the mixture for a longer time. In the case of high temperature treatment, this formed water evaporates and the reaction rate increases (Budhavaram and Barone, 2008). At the same temperature, different reaction times produce polymers with different properties. At 110 °C, polymers produced at different reaction times (5 h, 8 h, 12 h, and 24 h) present different hydrolyzation times in water (2 days, 12 days, 34 days, and 50 days), respectively (Trenkel-Amoroso, 2008). The reaction of carboxylic acid groups is a nucleophilic substitution reaction on the acyl carbon. Carboxylic groups of citric acid present lower reactivity to the acyl carbon than anhydride carboxylic groups (Bender, 1960). Esterification of the citric acid and glycerol mixture has been shown to yield polymer networks of varying complexity, depending on the ratio and esterification parameters used (Pramanick and Ray, 1988; Halpern *et al.* 2013). The structure of the acid, the extent of the reaction, and the crosslinking density influence the properties in the resulting material (Holser *et al.* 2008).

As a partial solution, this study explored several technical aspects of the performance of outdoor softwood treatment with a citric acid and glycerol (CA-G) mixture. For a better understanding of the work, this paper has been divided into four sections. The first section focuses on demonstrating that the proposed treatment improved dimensional stability in terms of anti-swelling efficiency, anti-shrinkage efficiency, and water sorption isotherms. The second section discusses the ability of the treatment to improve wood hardness and successively increase density. The third section relates to decay tests, followed by the fourth section, which examines coating adhesion to the wood substrate, comparing treated and untreated specimens. To analyze these results, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and density profiles were performed.

5.4 Material and methods

5.4.1 Materials

White pine (Wp) (*Pinus strobus* L.) and lodgepole pine (Lp) (*Pinus contorta* D.) wood specimens used in this work were supplied by Maibec Inc., Saint-Pamphile, Quebec, Canada.

Chemicals used were anhydrous citric acid (CA_A) and hydrochloric acid (HCl), obtained from Sigma-Aldrich Co., St Louis, MO. Glycerol (G) was obtained from Rothsay Biodiesel, Ville Ste-Catherine, Québec, Canada. For the decay test, the fungi strain 103 A of *Irpex lacteus* (IL), for white rot, and strain 120 AM of *Postia placenta* (PP), for brown rot, were obtained from FPIinnovations, Canada.

5.4.1.1 Specimen preparation

The wood planks selected were free of sapwood, knots, and resin pockets. Planks were planed and specimens were cut to size in the tangential fiber direction. Then they all were conditioned at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % relative humidity (RH). The dimensions of wood specimens were selected considering the standards used in this study. Table 5.1 shows the specimen dimensions used for each test. All specimens were free of any defects.

Table 5. 1 Specimen Dimensions for Various Tests

Test and analysis	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)
Swelling (α) and shrinkage (β)	20	20	10
FTIR	25	25	10
SEM	25	25	10
Hardness	50	20	20
Density profile	50	50	20
Fungal decay	25	25	10
Pull-off	60	60	10

5.4.1.2 Preparation of treatment solution

The total mass of the solution was divided into five parts in a ratio of 3:1:1 by weight: three parts CA_A, one part G, and one part distilled water. The catalyst (HCl) made up 2 % of the total mass of the solution. Figure 5.1 represents schematically the different steps involved in the preparation process and the respective proportions of the ingredients.

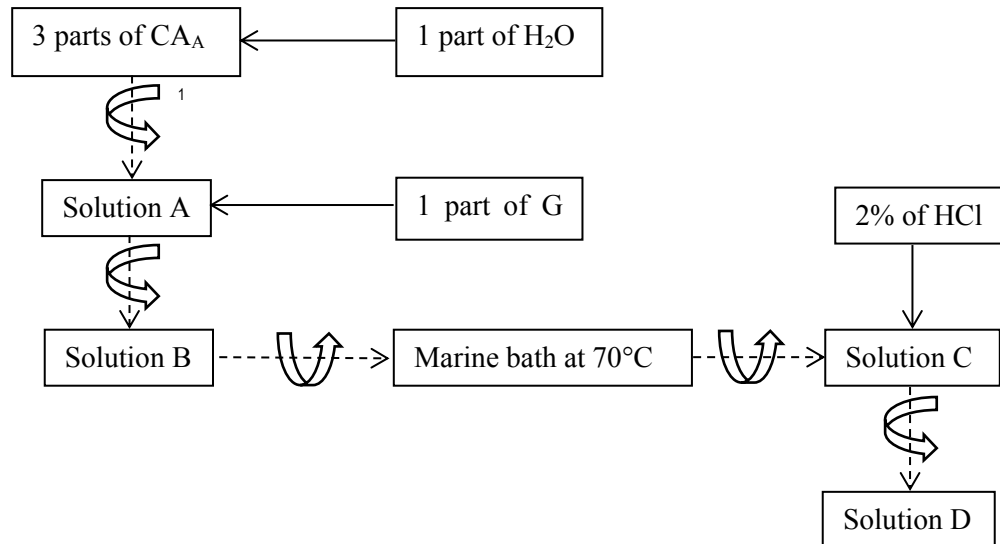


Figure 5. 1 Schematic representation of the solution preparation process

5.4.2 Methods

5.4.2.1 Impregnation parameters

Solution D contained a mixture of CA-G-H₂O plus 2 % catalyst (HCl). The wood specimens were impregnated with Solution D inside a pressure reactor vessel, Model 4522 from Parr Instrument Company, Illinois, USA. The reactor was connected to a vacuum pump and to a bottle of N₂, which was used to apply pressure. The use of different pressure and time values served to determine the effects of these parameters on wood modification at the core of the specimens. Preliminary tests were performed to identify suitable impregnation parameters. These parameters were set according to specimen size and wood species. A vacuum of 72 kPa was applied to the specimens of both species, with the time being 0.5 h for Wp and 0.75 h for Lp specimens. The pressure values that led to the best impregnation results for Wp and Lp wood are presented in Table 5.2.

Table 5. 2 Impregnation Parameters for White Pine and Lodgepole Pine Wood Specimens

Dimensions (mm)	White pine		Lodgepole pine	
	Pressure (kPa)	Time (h)	Pressure (kPa)	Time (h)
20 x 20 x 10	1378.952	2	2068.428	2
25 x 25 x 10	1378.952	2.5	2068.428	3
60 x 60 x 10	2068.428	3	2757.904	3.5
50 x 20 x 20	2068.428	3	2757.904	3.5
50 x 50 x 20	2068.428	4	2757.904	4.5

5.4.2.2 Wood treatment

The wood specimens were sized in accordance with the standards used in the study. The specimens were placed inside the reactor shell in the fiber direction most appropriate for impregnation. Impregnation conditions were as shown in Table 5.2. The specimens were first impregnated with the treatment solution using a vacuum and pressure process. Pressure was applied as described in Figure 5.2. *In-situ* polymerization was achieved in an oven at 180 °C for 2 to 4 h, the time being related to the specific specimen dimensions.

Impregnation to the core increased specimen width and thickness. During the esterification and condensation reactions occurring in the oven, the specimens lost part of the solution as they shrank. Immediately after the reaction, they were placed inside a desiccator containing phosphorus pentoxide (P₂O₅) for cooling. The cooling time varied according to the specimen dimensions, with a minimum of 30 min. Following the cooling step, the layer of polymerized CA-G product remaining on specimen surfaces was removed by sawing to eliminate surface roughness and restore right angles, as required for accurate swelling and shrinkage measurements. Measurement accuracy was 0.001 mm, as determined with a digital micrometer from Insize CO., Ltd., China.

At the end of the cleaning operation, all the specimens were conditioned to a constant mass at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % RH. For each wood species, five treated and five untreated specimens were taken randomly as controls.

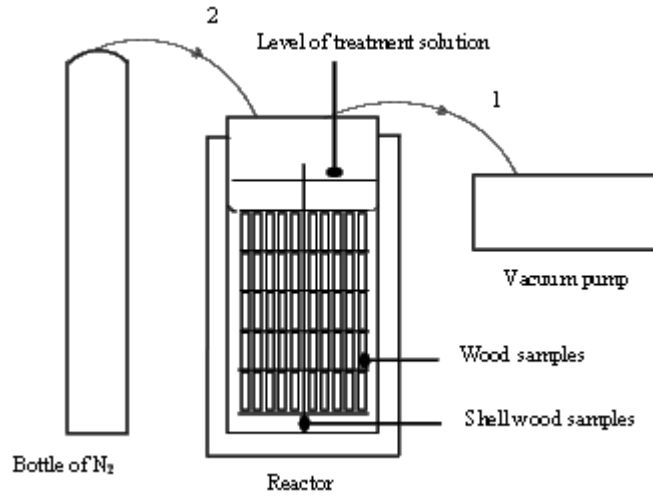


Figure 5. 2 Impregnation process diagram: (1) indicates first step followed by (2) second step (Essoua E. *et al.* 2015)

5.4.2.3 Swelling, shrinkage, anti-swelling, and anti-shrinkage efficiency measurements

The impregnated 20 x 20 x 10-mm specimens were tested through three cycles of water immersion (three days at ambient temperature for each cycle) and oven drying at 103 ± 2 °C for 24 h. Specimen widths and thicknesses were measured before each test. Swelling (α) of treated and untreated specimens was measured in the radial (α_R) and tangential (α_T) directions, and calculated with Eqs. 5.1 and 5.2,

$$\alpha_R (\%) = [(R_1 - R_0) / R_0] \times 100 \quad (5.1)$$

$$\alpha_T (\%) = [(T_1 - T_0) / T_0] \times 100 \quad (5.2)$$

where R_0 and R_1 are the radial dimensions of the specimens respectively, before and after the swelling test, while T_0 and T_1 are the corresponding tangential dimensions. Radial shrinkage (β_R) and tangential shrinkage (β_T) were also measured in the radial and tangential directions with the same device and calculated with Eqs. 5.3 and 5.4:

$$\beta_R (\%) = [(R_1 - R_0) / R_1] \times 100 \quad (5.3)$$

$$\beta_T (\%) = [(R_1 - R_0) / R_1] \times 100 \quad (5.4)$$

The swelling and shrinkage results in the radial and tangential direction coefficients were added up to determine the swelling or shrinkage coefficients (Eqs. 5.5 and 5.6). As confirmed by many authors in the literature, longitudinal swelling and shrinkage before and after immersion in water can be neglected, as they do not vary significantly in that direction (Panshin *et al.* 1964; Norimoto *et al.* 1992; Sèbe and De Jéso, 2000; Hill 2006; Ross, 2010).

$$\alpha (\%) = (\alpha_R + \alpha_T) \quad (5.5)$$

$$\beta (\%) = (\beta_R + \beta_T) \quad (5.6)$$

The specimen swelling (α) and shrinkage (β) coefficients were used to calculate the anti-swelling efficiency (ASE-a) and anti-shrinkage efficiency (ASE-b) (Eqs. 5.7 and 5.8). It is worth noting that the swelling and shrinkage of the regular wood specimens were calculated by reference to the same specimens before and after the test, while the ASE of treated specimens was calculated by reference to the untreated specimens.

$$\text{ASE-a } (\%) = [(\alpha_{\text{ut}} - \alpha_t) / \alpha_{\text{ut}}] \times 100 \quad (5.7)$$

$$\text{ASE-b } (\%) = [(\beta_{\text{ut}} - \beta_t) / \beta_{\text{ut}}] \times 100 \quad (5.8)$$

where α_t and β_t , respectively, represent the swelling and shrinkage coefficients of treated (t) wood specimens, while α_{ut} and β_{ut} , respectively, represent the swelling and shrinkage coefficients of untreated (ut) specimens.

5.4.2.4 Water vapor sorption isotherm test

Studies on the adsorption and desorption of wood examine the relationship between equilibrium moisture content (EMC) and relative humidity (RH) at constant temperatures (isotherm) (Siau, 1984; Hill, 2006). In this research, adsorption and desorption tests served to determine the effect of the impregnation treatment on the EMC of both wood species. Heat treatments at 180 °C without chemical impregnation were used to single out the effect of temperature on the EMC of the specimens. The reduced equilibrium moisture content (EMCr) is generally used as a reference to calculate the effect of a chemical treatment on a treated wood specimen. It was calculated using Eq. 5.9. For the sorption test, the specimens' dimensions were 3 x 3 x 3 mm, and a VTI-SA + vapor sorption analyser was used (TA Instruments, USA). RH was ramped up from 0 % to 95 % at a constant temperature in the environment test,

$$\text{EMCr (\%)} = [(M_2 - M_1) / M_0] \times 100 \quad (5.9)$$

where M_0 is the oven-dry weight of the specimen before modification, M_1 is the oven-dry weight of the specimen after modification, and M_2 is the weight of the modified specimen at equilibrium with the atmosphere at a given RH.

5.4.2.5 Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) analysis

Chemical analyses of the treated and untreated wood specimens were performed with FTIR. The purpose was to confirm the presence of ester bonds in the structure of the treated wood. Such bonds result from chemical reactions between acid carboxylic groups (COOH) in the citric acid and hydroxyl groups (OH) in the glycerol. Ester bonds also result from reactions between acid carboxylic groups (COOH) in the citric acid and hydroxyl groups (OH) in wood macromolecules. Specimen spectra were recorded with a FTIR spectrophotometer equipped with an Attenuated Total Reflectance (ATR) crystal (model spectrum 400, Perkin Elmer, UK). The parameters used for all analyses were: 4 cm^{-1} resolution, 64 scans, wavenumber range 4000 to 500 cm^{-1} , and absorbance mode. Prior to analysis, the treated and untreated specimens were conditioned at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % RH. The treated specimens were analyzed on their external surface and half way through their thickness. After analysis of external surfaces, the specimens were cut half-way through the thickness (Figure 5.3). Four repetitions were performed to confirm the effective presence of ester bonds and a reduction in the presence of wood OH groups.

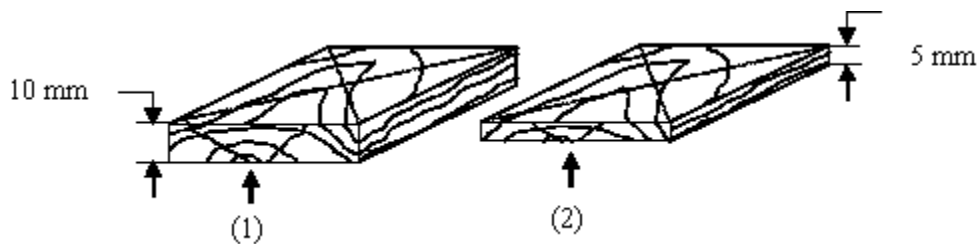


Figure 5. 3 Specimen surfaces analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy: (1) external surface and (2) middle surface half-way through the thickness

5.4.2.6 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM analysis using a JSML-6360LV (JEOL Corporation, Japan) was performed to investigate and compare the morphology of the treated and untreated wood specimens. Four 10 x 10 x 10-mm treated specimens (longitudinal-transversal-radial) and the same number of untreated specimens were selected randomly for each wood species and immersed in distilled water for a

few days to facilitate wood surface preparation with a microtome (Leica SM 2400, Germany). The setting parameters were as follows: acceleration voltage, 30 kV; spot size, 46; vacuum mode, high vacuum (HV); and signal, SEI. Images were obtained from transversal sections at low magnification (x600) to evaluate a broad surface area.

5.4.2.7 Hardness test

This test was performed according to the general guidelines of ISO 1534 (2000). In the Brinell hardness definition the diameter “*d*” (in millimeters) of the residual indentation was measured by the operator with a digital caliper. As this measurement was not very accurate, the Brinell hardness equation was not used. The load Applied on the specimen surface was used to determine the surface hardness of wood specimen.

Instead, three parameters were fixed as follows: surface detection load, 10.000 N; high extension limit, 1.00 mm; and initial speed, 2.00 mm/min. The parameters were the same for treated and untreated specimens of both wood species. The applied load required to produce 1.00 mm of extension at a speed of 2.00 mm/min was deemed to represent the hardness of specimens. The ball diameter (*D*) was 10 mm.

All the specimens were prepared for tangential and radial surface tests. Six 1220 x 140 x 35-mm specimens of each wood species were conditioned at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % RH to a constant mass. They were planed and sawed to 50 x 20 x 20 mm (longitudinal x tangential x radial), and then conditioned under the same conditions. Treated wood specimens were sawed clean and then conditioned again at 20 ± 2 °C and 40 ± 4 % RH. Two indentations were performed per specimen: one on the tangential face and one on the radial face. The load was applied perpendicularly to the specimen surface at the intersection point of the two diagonals. A template was prepared to facilitate specimen positioning in the test machine. The tests involved 40 treated and 20 untreated specimens for each wood species. Testing was performed with a Material Testing System QTest/5KN (MTS, USA). Ambient room conditions during the test were kept at 20.1 ± 0.2 °C and 61.4 ± 0.3 % RH.

5.4.2.8 Density profiles

Density profiles were obtained to determine the effectiveness of the modification treatment at various depths. This test was performed with an X-ray densitometer system, QDP-01X (Quintek Measurement Systems Inc, USA) on the same specimens before and after treatment. Six 50 x 50 x 20-mm (length x width x thickness) specimens of each wood species were analyzed. Before

analysis, all the specimens were identified so that they could be placed in the same position inside the equipment. The test was performed according to the general guidelines of the ASTM D2395 (2014).

5.4.2.9 Decay test

Resistance to the decay was tested through a method inspired by AWWA E10 (2012). Six 25 x 25 x 10-mm (length x width x thickness) treated and two untreated specimens for each species were tested in every repetition, with six repetitions being performed under the same test conditions. In each repetition, the eight specimens were divided into two groups. Each group was exposed to one fungus strain of Basidiomycete, *i.e.*, strain 103 A of *Irpex lacteus* for white rot, and strain 120 AM of *Postia placenta* for brown rot.

Anhydrous specimen weights (W_0) were determined before exposure to the inoculated environment. To prepare the culture environment, a Malt-Agar solution was introduced into a sterilized environment, and V-form glass stalks were placed inside the bottle. After three days, the culture environment was inoculated with the fungal strains. At the end of 14 days, the sterilized specimens at about 20% MC were exposed to a fungal attack for 10 weeks.

At the end of the 10 weeks, the specimens were removed from the bottle, and fungal growth was carefully removed with a brush from the wood surfaces. The specimens were weighed (W_1) and dried for 72 h in a vacuum oven at 40 °C and 30 in Hg. After drying, the specimens were weighed (W_2) one more time. W_1 provided an indication of specimen MC (Eq. 5.10), an important factor in the assessment of fungal activity.

$$\text{MC (\%)} = [(W_1 - W_2) / W_2] \times 100 \quad (5.10)$$

The weight loss caused by fungal activity was calculated using Eq. 5.11:

$$\text{Weight loss (\%)} = [(W_0 - W_2) / W_0] \times 100 \quad (5.11)$$

FTIR analyses were performed before and after fungal exposure to determine whether the chemical composition had changed. This approach has been extensively studied (Pandey and Pitman, 2003; Li *et al.*, 2011; Shang *et al.* 2013). Different spectrum peaks were studied for holocellulose (cellulose and hemicellulose). Peaks were observed at 1734 to 1719 cm^{-1} for unconjugated C=O stretching (hemicellulose) in the case of holocellulose (cellulose and hemicellulose); 1644 to 1638 cm^{-1} for C=C of holocellulose; approximately 1454 cm^{-1} for an H-C-H vibration of cellulose and lignin; and 1170 to 1153 cm^{-1} and 897 cm^{-1} , respectively, for O-H and C-O-C vibrations of cellulose and hemicellulose. For the lignin component, peaks were observed

at 1515 to 1504 cm^{-1} and 1260 to 1234 cm^{-1} for aromatic skeletal vibration and O-H stretching, respectively (Owen and Thomas, 1989; Bodırlau and Teaca, 2009; Li *et al.* 2011).

5.4.3 Adhesion Tests

This part of the paper describes wood surface preparation, coating application and drying, and pull-off strength testing.

5.4.3.1 Wood surface preparation

To eliminate blemishes and produce smooth and uniform surfaces, the treated and untreated specimens were sanded with sandpaper (aluminum oxide type, Sia abrasives Inc., Switzerland) mounted on a Costa belt sander (model 36 CCK 1150 Costa & Grisson Machinery CO Inc., Italy). The feed speed was 8 m/min. A first pass at 80 grit was followed by passes at 120 and 150 grit.

5.4.3.2 Coating application and drying

The white opaque coating used to finish the specimens was a self-crosslinking water-based acrylic for exterior applications manufactured by Cabot (USA).

The coating was applied with a high-volume low-pressure (HVLP) spray gun following supplier instructions. The viscosity of the coating was measured at 23 °C with a Brookfield viscometer (model RVDVI+ Brookfield Eng Labs Inc, USA) and a No. 1 RV spindle set. Viscosity was found to be 951 cP at 27 RPM. Three layers of the 59.1 % solids coating were applied on one wood surface. The wet film thickness was found to be 2 mils (as measured with a comb) for the first and second layers and 3 mils for the third layer. Thickness was measured at three different points in the same diagonal on the wood coating surface. Coated specimens were then air dried in a room at 21.7 °C and 23.7 % RH for 12 h.

5.4.3.3 Pull-off strength test

The finished specimens were tested quantitatively and qualitatively for coating adhesion. The quantitative tests were performed were adapted from ASTM D4541 (2009). This standard recommends using a portable machine, but in this work, a QTest/5kN machine was used. After the coating had dried, the specimens were conditioned to a constant weight at 20 ± 2 °C and 60 ± 4 % RH. All surfaces were manually cleaned with a dry wipe to remove any dust before the aluminum dollies were glued onto the specimens.

The 20-mm aluminum dollies were from DeFelsKo Corporation, Ogdensburg, NY. They were cleaned to remove dust, and a 1-to-2 mm layer of marine epoxy adhesive (from Henkel Canada Corporation, Mississauga, ON) was placed on their surface. Care was taken to ensure that the adhesive components did not affect coating properties. The two components constituting the adhesive, hardener, and epoxy resin, were mixed correctly without air bubbles, and then applied onto the dolly surface with a wood spatula. The dolly was pasted at the center of the specimen surface with low manual pressure applied in a circular movement to remove air bubbles from the adhesive. Each coated specimen had one dolly placed at the center of its surface. The wood specimens with their dollies were cured in a conditioning chamber at 20 ± 2 °C and 60 ± 4 % RH for 24 h.

After curing, the coating and any excess adhesive around each dolly were removed with a cutting tool (20.63-mm internal diameter) mounted on an automatic drill (model 75-150-M1; imported by General International MFG. CO. Ltd) to ensure that the pull-off load was applied to the exact surface of the dolly. The pull-off testing machine (Material Testing System (MTS), QTest/5kN model from MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN) allowed for constant and repeatable tests. This machine was used for the same purpose by Hernandez and Cool (2008) and Nkeuwa *et al.* (2014). The dollies were placed in the machine and a load (F) was applied perpendicularly to the dolly at a specimen displacement rate of 2 mm/min. The maximum load (F_{\max}) was expressed in Newtons (N) and served to calculate adhesion strength as per Eq. 5.12,

$$\text{Adhesion strength (MPa)} = 4 F_{\max} / \pi d^2 \quad (5.12)$$

where “d” is the dolly diameter (mm).

Testing was performed on 30 treated and 30 untreated specimens for each wood species. Laboratory environmental conditions during testing were kept at 20.1 ± 0.2 °C and 61.4 ± 0.3 % RH.

The failures induced by pull-off tests occurred at different levels: 1) at the dolly/coating interface; 2) between two different coating layers; and 3) at the coating/wood interface (Nelson, 1995; Nkeuwa *et al.* 2014). Failure modes were determined according to ISO 4624 (2002), section 9.5.2. For each specimen set (treated and untreated for both species), the failure mode was determined, as was the average percentage of the total dolly surface area covered by material. Cross sections of coated specimens were subjected to SEM analysis to determine the level of coating anchored to the wood structure.

5.5 Results and discussion

The weight percent gain (WPG) resulting from the impregnation treatment was on the order of 30 % to 35 % in both wood species.

5.5.1 Swelling (α), Shrinkage (β), and Anti-Swelling Efficiency and Anti-Shrinkage Efficiency Measurement

ASE (a-b) values, shown in Figure 5.4, were calculated by reference to the untreated specimens. They clearly indicate that polymerization of the treatment solution occurred in the wood structure, with bonds forming between hydroxyl groups in the wood macromolecules and carboxylic groups from the citric acid. In the swelling test, ASE-a loss between the first and third cycles was lower with the Lp wood specimens than with the Wp specimens. The opposite was observed in the shrinkage test. The Lp ASE-b values after the third cycle were 60.17 % for swelling and 59.12 % for shrinkage. For the Wp specimens, they were 53.41 % for swelling and 54.37 % for shrinkage. Yang *et al.* (2013) impregnated European aspen specimens with oxidized carbohydrates to improve their dimensional stability. The anti-swelling efficiency (ASE-a) of this treatment was around 35 % to 45 %. ASE-a results obtained after wood treatment with maleic anhydride and glycerol or maleic anhydride only were also less than those obtained in this section, at approximately 48 % (Roussel *et al.* 2001; Essoua E. *et al.* 2015).

Sorption isotherms illustrated the effect of the treatment on moisture uptake. Treated specimens picked up less water than untreated specimens and specimens heated to 180 °C. The EMC of Lp and Wp treated specimens was only half that of untreated ones at 95 % RH. As indicated by the isotherms of Wp specimens, the EMC of specimens heated to 180 °C was approximately 19 %; this value was 18 % for untreated specimens and 8 % for treated specimens (Figure 5.5). Regarding Lp specimens, nearly the same values were measured. These confirm that dimensional stability does not result from heat exposure but from the chemical reaction between the treatment product and hydroxyl groups from wood. The average values of EMC_r after treatment were 52.39 % and 53.54 % for Lp and Wp, respectively.

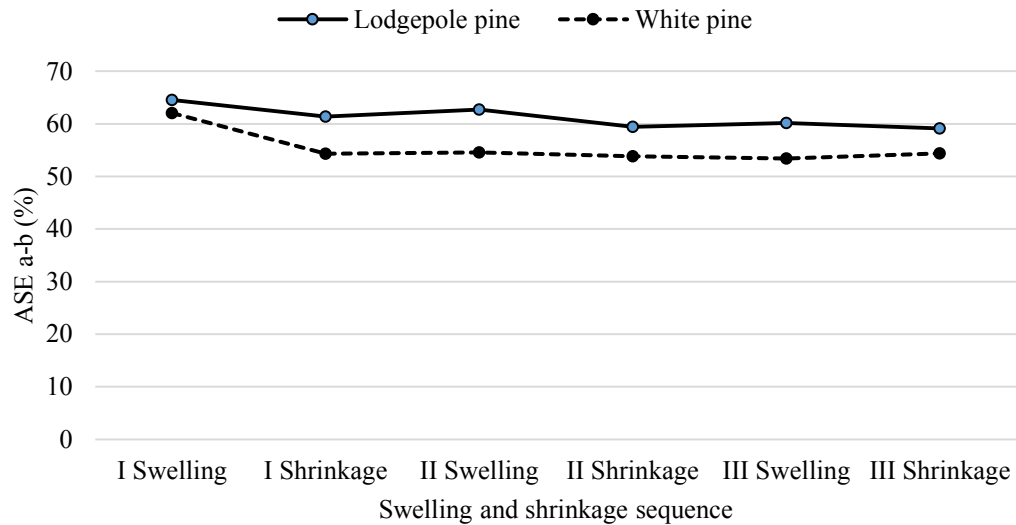


Figure 5. 4 Average ASE a-b values observed after 1, 2 and 3 cycles

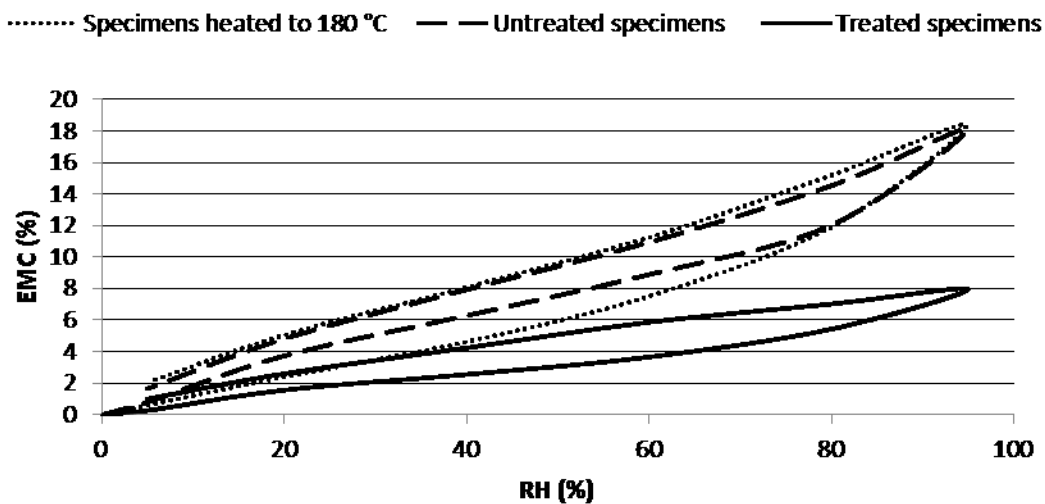


Figure 5. 5 Adsorption and desorption isotherm of Wp specimens

Regarding the chemical analyses by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the spectra of all treated specimens (Figure 5.6) presented peaks between 1720 and 1750 cm^{-1} corresponding to ester bonds (Paukszta *et al.* 2014). Ester groups resulted from polymerization reactions between glycerol and citric acid molecules, and between the carboxylic groups of citric acid and wood hydroxyl (OH) groups (monoester and/or diester linking). A broad O-H absorption elongation vibration occurs in the region of 3600 to 3200 cm^{-1} (Holser *et al.* 2008; Yong *et al.* 2010). This OH group peak is due to glycerol, citric acid, and wood molecules. This wavenumber was characterized by low absorbance intensity in the case of treated specimens. The presence of these ester bonds indicates a reduction in wood hydroxyl groups able to react with water

molecules, which explains why the treated specimens picked up less liquid water or vapor than their untreated counterparts.

FTIR spectra in absorbance mode showed peaks in the 2950 to 2855 cm^{-1} region, indicating C-H elongation vibration of citric acid (Brioude *et al.* 2007). With both wood species, higher intensities were observed in the middle of the specimens (half thickness) than on outer faces. The peak at 1165 cm^{-1} was indicative of (CO) linking, and the peak near 1037 cm^{-1} was attributed to glycerol (Barone and Arikan, 2007). Bands at 1655 cm^{-1} and 1265 cm^{-1} were a sign of higher intensity in the spectrum of the middle faces than those on the outer faces of the treated specimens, which can be explained by incomplete reactions in the middle of Lp specimens.

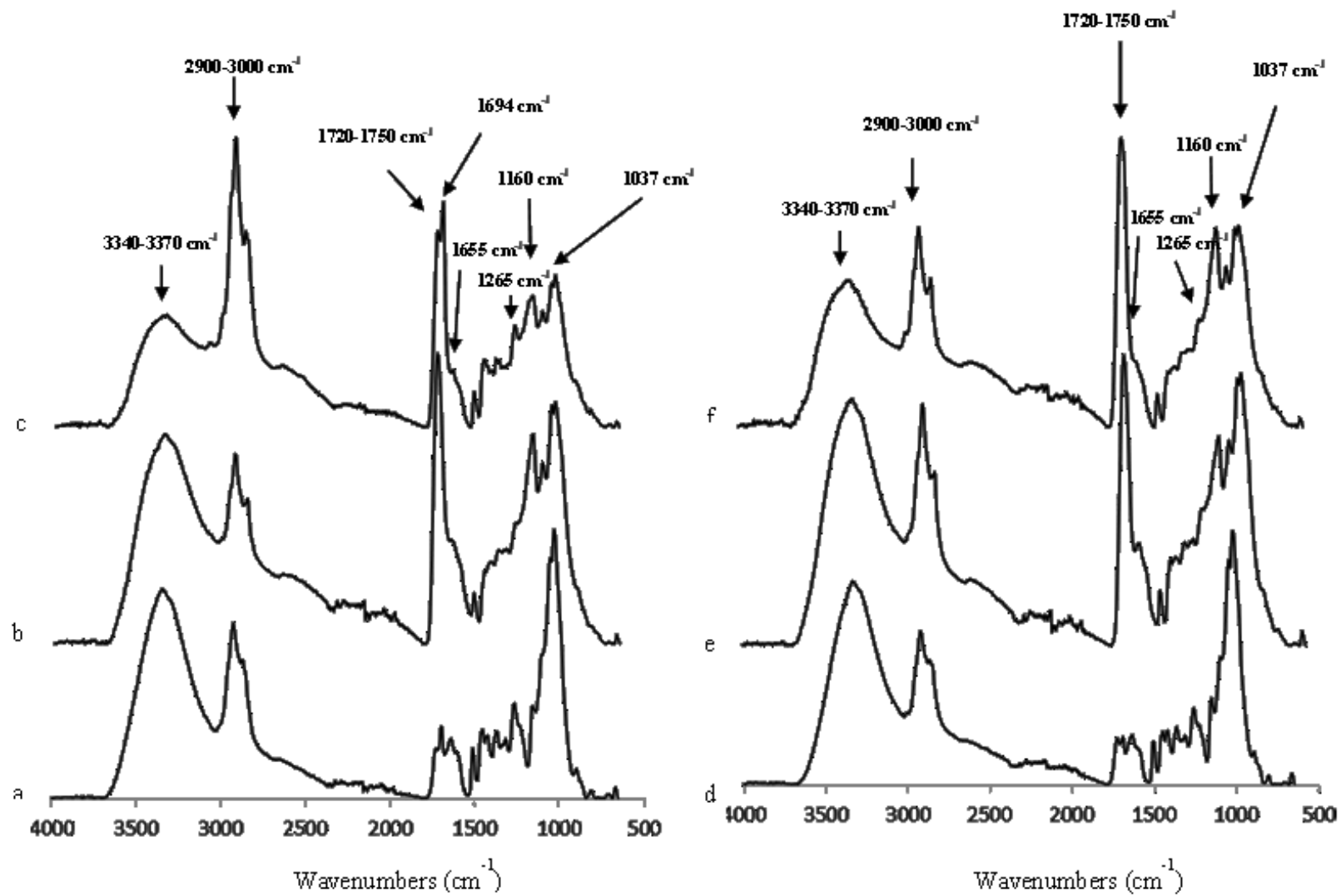


Figure 5. 6 FTIR spectra of untreated and treated Lp and Wp specimens. Letters a, b, and c, respectively represent the spectra of the outer faces of untreated specimens and the outer and middle faces of treated specimens of Lp wood, while d, e, and f represent the same spectra for Wp wood specimens

SEM images of treated wood cross sections present cell lumens and cell walls filled with polymer (Figure 5.7, (b) and (d)), while this was not the case with the untreated specimens (Figure 5.7, (a) and (c)). The presence of polymer inside the wood structure influenced the physical and chemical properties of the wood, one effect being reduced swelling and shrinkage.

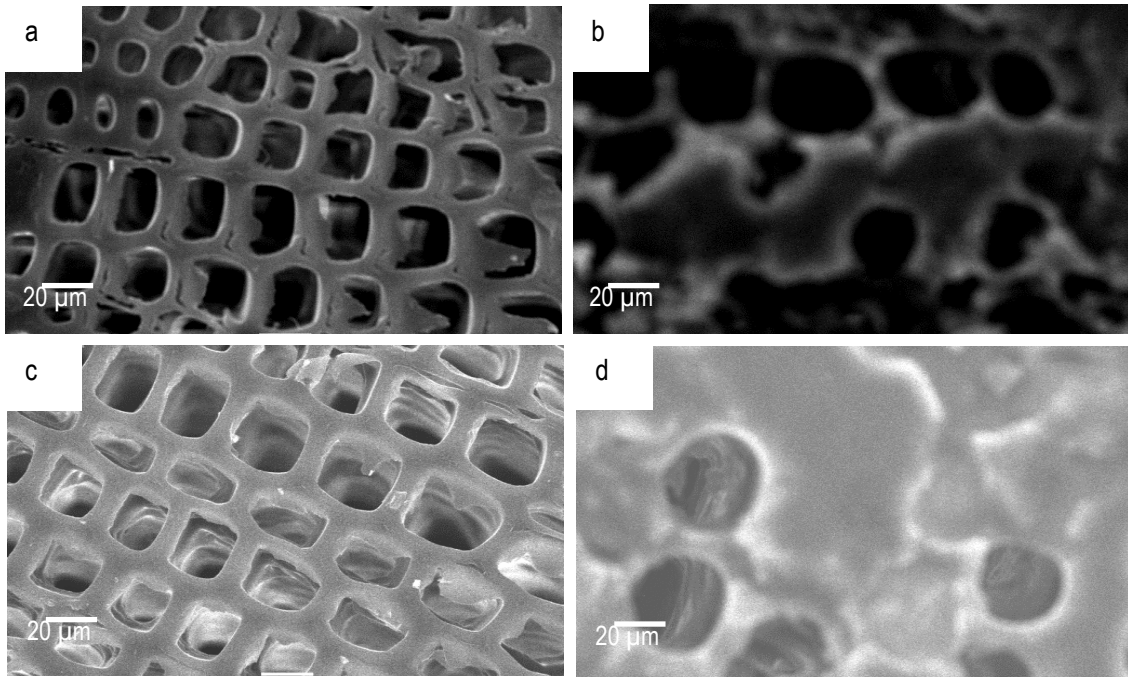


Figure 5. 7 SEM images of wood cross sections. (a) and (b): untreated and treated Lp; (c) and (d): untreated and treated Wp

5.5.2 Hardness

For both studied wood species, the hardness varied with fiber direction. According to Green *et al.* (2006), Lp and Wp woods are harder in the tangential than in the radial direction. This was confirmed by measurements from this study. By filling the empty spaces in the wood structure with a solid material, a polymer treatment increases specimen hardness in both directions (Cai, 2007). The surface hardness of treated specimens was higher in the tangential direction than in the radial direction (Korkut *et al.* 2008). As shown in Figure 5.8, the load applied to produce 1.00 mm of extension on treated Lp specimens was 534.09 N in the radial direction and 742.98 N in the tangential direction, with equivalent values of 500.10 N and 602.29 N for Wp. The average load values applied (average of radial and tangential values) of all specimens, treated and untreated were 406.25 N and 633.61 N for Lp and 352.21 N and 535.35 N respectively.

Treatment solution became solid in wood structure after heating at 180 °C, and this increased specimen surface hardness.

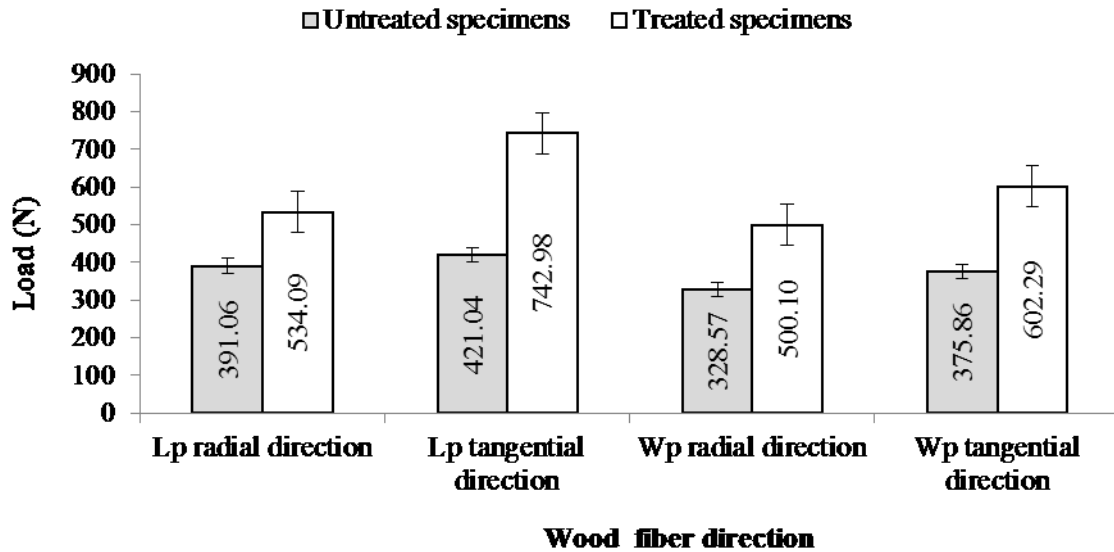


Figure 5. 8 Average load values applied on Lp and Wp specimens in the radial and tangential directions

SEM analyses of treated specimens help to explain why specimens increase density after treatment. Density profiles for Lp and Wp specimens before and after treatment are shown in Figures 5.9 and 5.10.

Regarding the fiber direction, Figure 5.9 presents a specimen profile that is more regular than the one presented in Figure 5.10. This is because, in Figure 5.9, growth rings were parallel to the X-ray emissions of the machine test, while in Figure 5.10, growth rings were perpendicular to the X-rays. The peaks in Figure 5.10 correspond to late wood and provide information about the density variation inside growth rings.

As can be seen from Table 5.3, the density of all specimens of both species was greater after treatment, with average increases of 200 kg/m³ for Lp and 180 kg/m³ for Wp. Filling the empty spaces in the wood structure with solid material increased the specimen density.

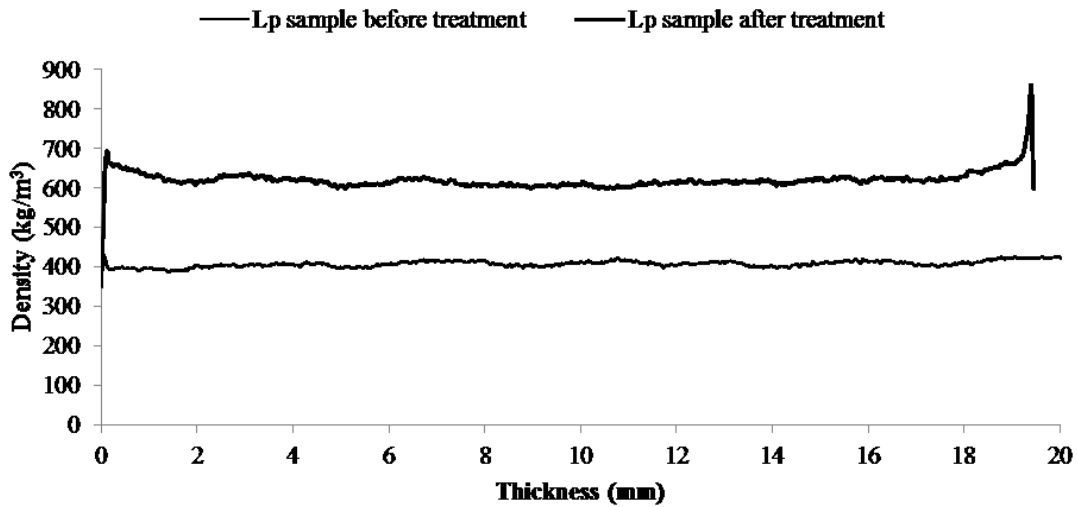


Figure 5. 9 Density profile of Lp specimens in the radial fiber direction

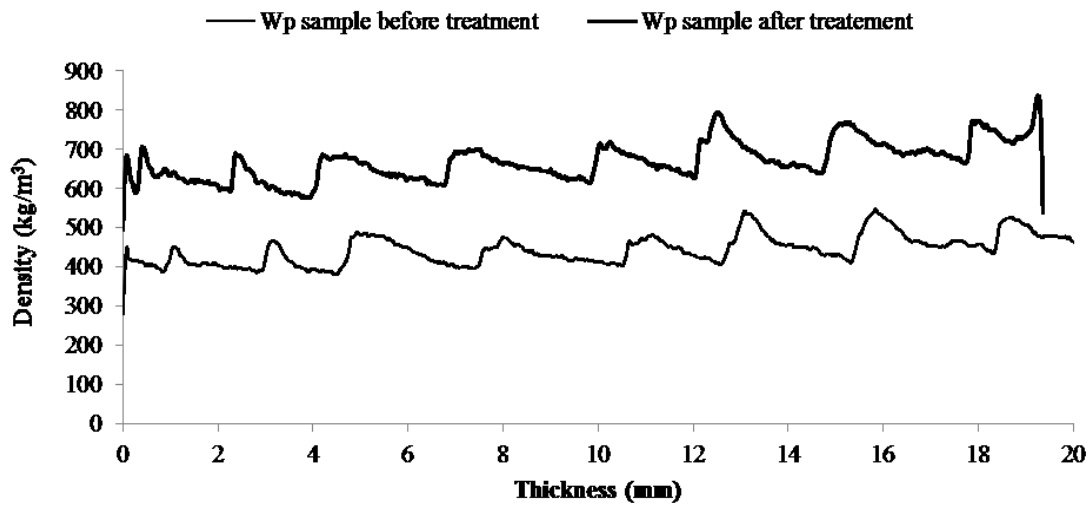


Figure 5. 10 Density profile of Wp specimens in the tangential fiber direction

Table 5. 3 Average Density Values of Specimens Before and After Treatment for Both Wood Species

Specimen N°	Specimen density of Lp before treatment (kg/m ³)	Specimen density of Lp after treatment (kg/m ³)	Specimen density of Wp before treatment (kg/m ³)	Specimen density of Wp after treatment (kg/m ³)
1	436.13	563.13	443.88	670.23
2	506.97	600.56	444.07	669.69
3	511.50	739.36	435.21	663.57
4	433.49	732.62	446.95	589.06
5	439.95	743.57	450.71	581.64
6	407.98	620.60	438.09	592.29
Average values	456.00	666.64	443.15	627.75

5.5.3 Decay Test

The average values of weight loss (WL) resulting from fungal activity, shown in Figure 5.11, demonstrated greater WL in untreated than in treated specimens of both wood species. The PP strain proved more aggressive than the IL strain, with average WLs of 39.67 % and 36.36 % for untreated Lp and Wp specimens, as compared with 3.64 % and 1.74 % for IL. With the treated specimens, WL was much lower with both fungal strains, with average values of 0.72 % and -3.54 % for Lp and Wp, respectively, in the case of PP, and -0.43 % and -4.09 % for IL. A possible explanation for the weight gains observed would be the liberation of sorption water (hydroxyl groups) from the wood or polymer structure because of fungal action. For a better understanding of this phenomenon, fungal resistance tests should be conducted separately on the biopolymer.

Visual observation of the specimens confirmed the superior resistance to decay of the treated wood, which had suffered far less degradation and deformation than the untreated material.

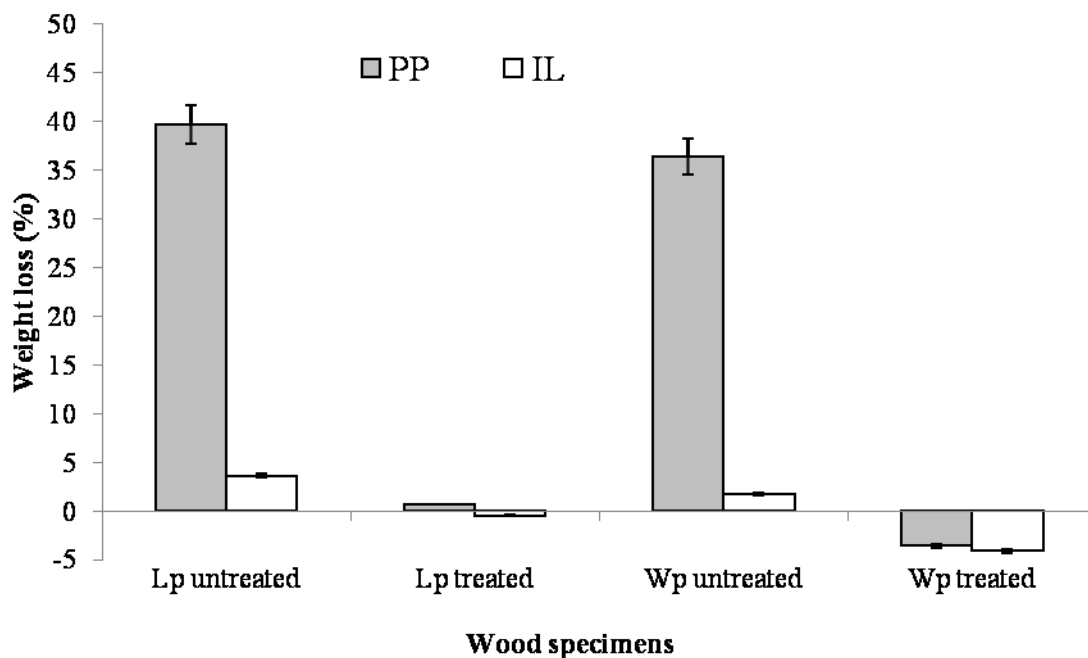


Figure 5. 11 Average WL values following exposure to *Postia placenta* (PP) and *Irpex lacteus* (IL) fungi

The FTIR-ATR spectroscopy results also supported these observations. The relative intensities of the holocellulose (cellulose and hemicellulose) and lignin bands revealed differences between

exposed and unexposed specimens (Figure 5.12) with both species and both fungi. With untreated Lp and Wp, the relative intensities of holocellulose (1740 to 1730, 1454, 1260 to 1234, 1170 to 1153, and 897 cm^{-1}) decreased with fungal exposure, while the lignin bands presented the same intensities before and after exposure. In treated specimens, the holocellulose and lignin bands (1260 to 1234 cm^{-1}) increased in intensity after fungal exposure. For the band 1515 to 1504 cm^{-1} , intensity increased for the treated Wp specimens exposed to the IL strain but decreased with the PP strain.

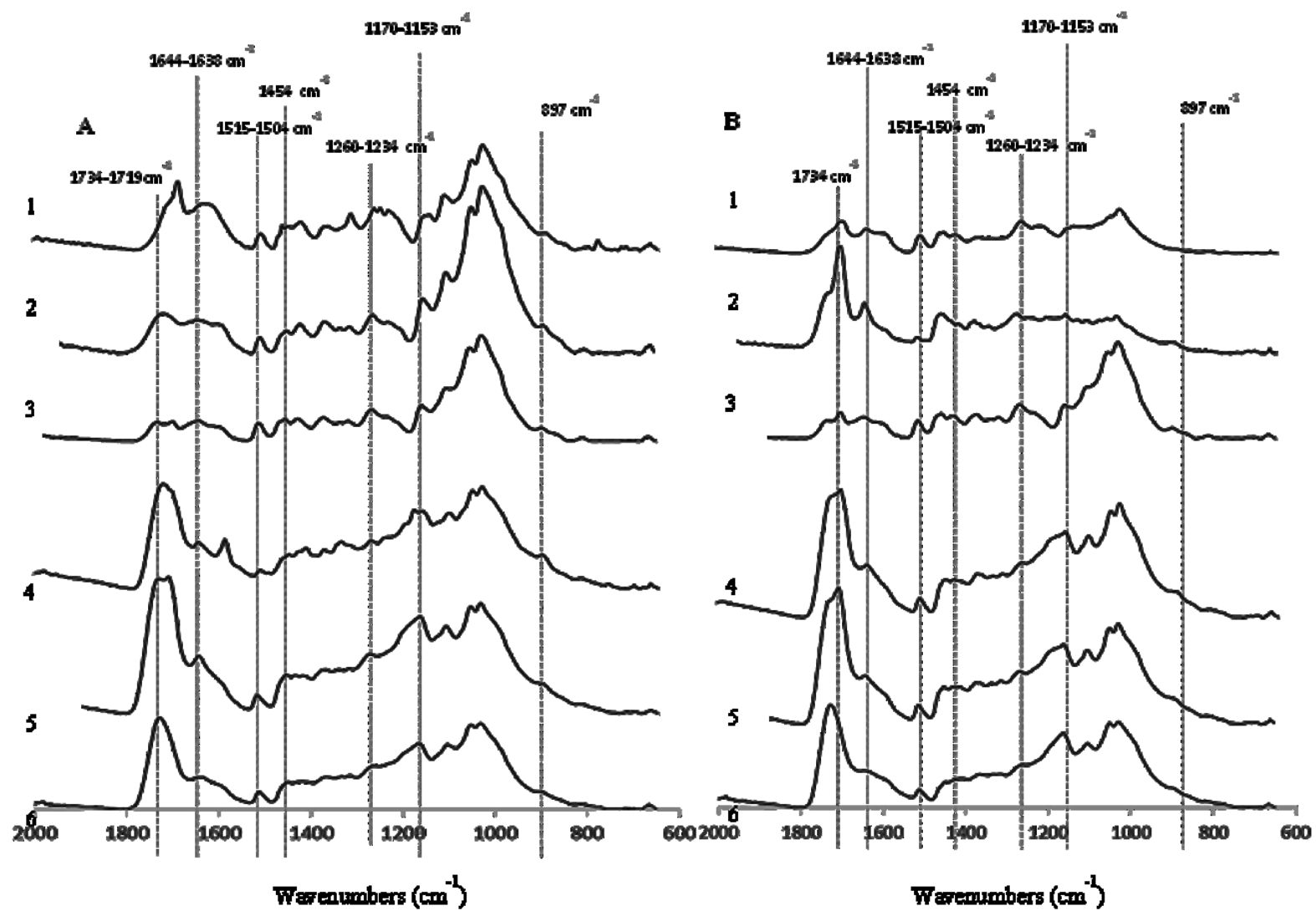


Figure 5. 12 FTIR spectra of Lp and WP specimens exposed to PP and IL fungus strains

These results suggest that the PP strain is more aggressive than the IL in its interaction with the wood macromolecules under testing. The presence of free citric acid in the wood structure has been identified with carbonyl groups (C=O) near 1694 cm^{-1} (Brioude *et al.* 2007; Budhavaram and Barone, 2008) (Figure 5.6), which would limit fungal action.

All the spectra shown in Fig. 5.12 were normalized at the wavelength 1510 cm^{-1} , which corresponds to the lignin (aromatic skeletal) wood component. Columns A and B show the spectra for Wp and Lp, respectively (Figure 5.12). The spectra No. 3 to 1 in each column apply to untreated specimens: spectrum 3 for unexposed specimens, spectrum 2 for specimens exposed to the IL strain, and spectrum 1 for specimens exposed to the PP strain. Spectra 6 to 4 applied to treated specimens in the same order: spectrum 6 for unexposed specimens, spectrum 5 for specimens exposed to the IL strain, and spectrum 4 for specimens exposed to the PP strain.

5.5.4 Pull-off Tests

Pull-off tests provide a measure of the adhesion performance of a coating over a wood substrate. The average results presented in Figure 5.13 showed that the adhesion strength was much greater with untreated specimens than with their treated counterparts, *i.e.*, 3.41 and 3.44 N/mm^2 for untreated Lp and Wp, respectively, as compared with 2.58 and 2.67 N/mm^2 for the corresponding treated specimens. These results can be explained by differences in the morphology of the wood surface as affected by the treatment.

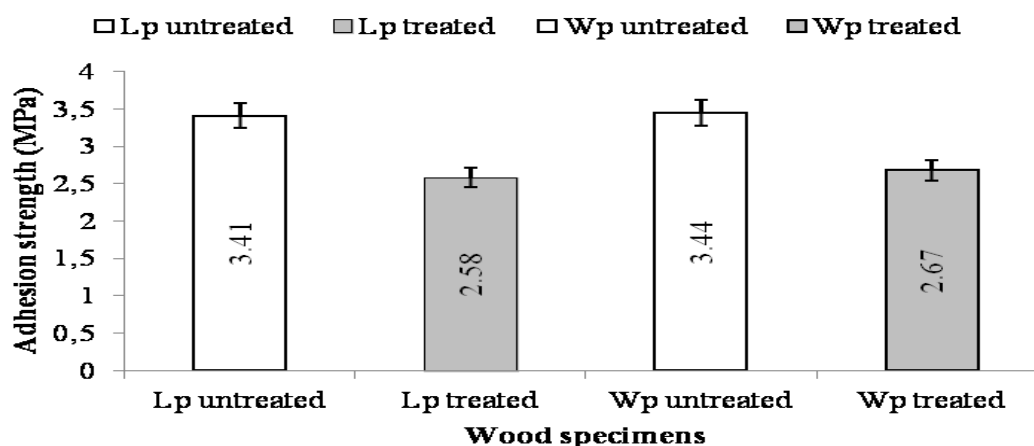


Figure 5. 13 Average adhesion strength of untreated and treated wood (Lp and Wp)

Observation of the wood/coating interface confirmed that the untreated surface offered better mechanical anchoring for the coating (Figure 5.14).

The geometry of the interface line proved more irregular in the case of untreated specimens; it was also thinner, even though the coating was applied at the same rate. This indicates that coating penetration into the wood structure was better with untreated than with treated substrates.

SEM analyses confirm that the cell lumens of the treated wood were filled with polymer deposits. The SEM images of tangential surfaces shown in Figure 5.15 clearly indicate that surfaces were smoother in treated than in untreated specimens. This contributes to a weaker bond for coatings on treated specimens. These observations were also reported by other authors (Hernandez and Cool, 2008; Podgorski *et al.* 2010; Vistosyté *et al.* 2012; Ozdemir *et al.* 2015). The treatment modifies wood surface properties and surface structure, as observed by Arnold (2010).

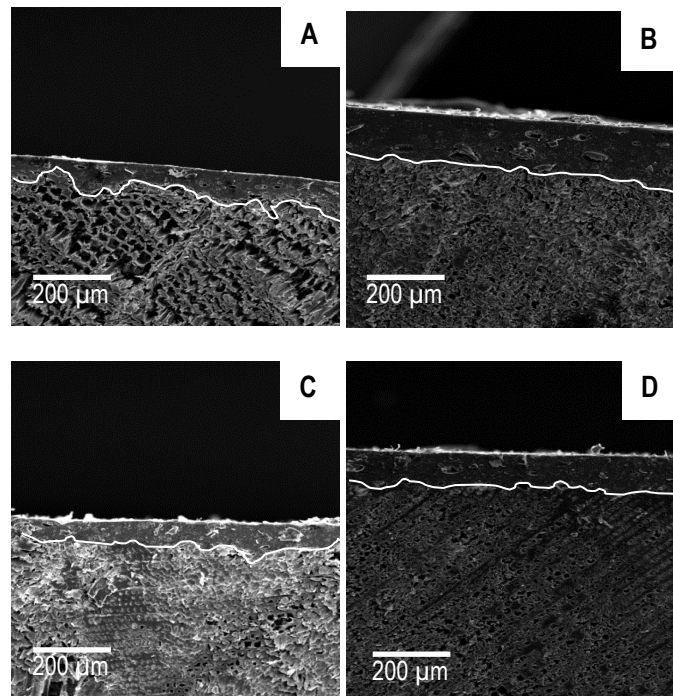


Figure 5. 14 SEM images of wood/coating interfaces for untreated and treated specimens of Wp (A,B) and Lp (C,D)

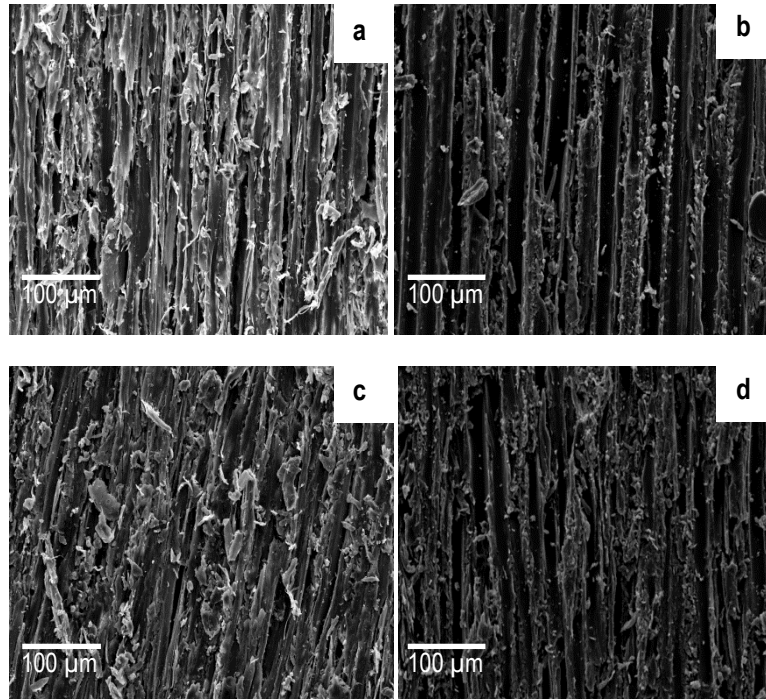


Figure 5. 15 SEM images of untreated and treated specimen surfaces for Wp (a, b) and Lp (c, d) in the tangential direction

Failure modes were assessed through visual observation of the dolly and wood surfaces (Table 5.4). With both Lp and Wp, a greater percentage of torn wood fiber was observed on the dollies with untreated than with treated wood. The treated specimens presented a higher percentage of failures between the wood and the first coating layer than the untreated specimens.

Table 5. 4 Failure Modes between Wood and Dolly Surfaces

Wood specimens	Type of fracture		
	A ¹ (%)	A/B ² (%)	B/C ³ (%)
Lp untreated	79.61	4.44	15.94
Lp treated	73.63	26.36	-
Wp untreated	67.00	11.77	21.22
Wp treated	54.50	45.50	-

1. "A": wood failure;

2. "A/B": failure at the wood/first coating layer interface

3. letters "B/C": failure between the first and second coating layers

As already indicated, these results can be explained by weaker coating anchoring in the wood structure resulting from the increase in wood fiber cohesion and reduced penetration of the coating material into the wood structure caused by the treatment. Future work to solve this problem could include the use of less viscous coating materials.

5.6 Conclusions

Crude glycerol was used to improve the technical performance of outdoor softwood siding as another way to valorize byproducts of the biodiesel industry. Mixture with citric acid was a new wood treatment solution that is also renewable, eco-responsible, and eco-friendly compared with previous petrochemical solutions.

Treatment enhanced the technical performance of outdoor softwood siding except for adhesion test. These improvements come from ester bonds formed between solution components (polymerization that filled wood structure) and between solution and wood structure. Treatment improved dimensional stability, and this result was supported by sorption isotherms. The hardness properties of treated specimens increased, giving them a technical advantage over untreated wood. Decay tests demonstrated that the treatment improved the resistance of wood to fungal degradation. *Irpex lacteus* is not the good testing fungi for softwood.

Adhesion and density tests, however, showed that the treatment had a negative effect. For the first, it was attributed to reduced penetration of the coating into the treated wood structure, combined with a reinforcement of wood fiber internal cohesion. For the second one, increased product density is not a benefit for truck transport.

Future work is needed to solve these problems. An optimization of the impregnation program could be an avenue to explore.

With improving technical performance of softwood outdoor products, it possible to increase wood's service life and keep biogenic carbon sequestered in the building for a long period of time. A life cycle analysis on the impregnated product should be considered to analyze the impact of the mixture, the process itself, and the new lifespan on the environmental footprint of the suggested solution.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the National Science and Engineering Research Council of Canada and FPInnovations for funding this research (RDCPJ 386935).

Chapitre 6 Life Cycle Assessment: A critical tool for assessing the environmental benefits of citric acid and glycerol outdoor softwood treatment

6.1 Résumé

Depuis longtemps, la modification du bois est appliquée pour améliorer les performances techniques des produits en bois. Une tendance à la hausse peut être observée pour l'utilisation, dans les différents processus de modification, de produits chimiques provenant de sources renouvelables, en comparaison à ceux non-renouvelable provenant de la pétrochimie. Toutefois, il est très important de garder à l'esprit que le fait d'utiliser de la matière première issue de sources renouvelables n'est pas synonyme de zéro impact sur l'environnement.

Dans le but d'améliorer les performances techniques du produit lambris en bois de pin tordu, le traitement avec une solution d'acide citrique et glycérol cru, a été appliqué. Le traitement est constitué de deux produits chimiques qui sont issues de sources renouvelables. Dans ce travail de recherche, le but est de montrer que le prolongement de la durée de vie en service du produit lambris traité, réduit les impacts environnementaux causées par le traitement. Cette analyse se fait par le biais de l'outil d'Analyse du Cycle de Vie.

Basé sur les essais de biodégradabilité fongique et sur la norme nord-américaine de classification de la durabilité du bois, la durée de vie en service du produit lambris traité a été estimée 2,9 fois celle du produit non traitée. A ce titre, une analyse comparative d'impacts environnementaux du berceau à la tombe du produit lambris traité versus non traité a été effectuée dans le contexte du Québec - bâtiment résidentiel en Amérique du Nord. Les résultats obtenus à partir de l'évaluation comparative des cycles de vie indiquent que le lambris traités cause un plus grand impact sur l'environnement versus le lambris non traitée. Ce ci s'explique principalement par l'étape supplémentaire du traitement et en particulier par l'incidence élevée de l'utilisation du produit acide citrique. Une analyse de sensibilité indique qu'avec une durée de vie en service estimée à 5 fois plus que celle du lambris non traité, le produit lambris traité présente un meilleur profil environnemental.

Dans un contexte industriel, les résultats de cette analyse pourrait être utilisés comme indicateurs pour l'élaboration de meilleures stratégies pour améliorer le profil environnemental du traitement et donc du lambris traité.

6.2 Abstract

For a long time, wood modification is being performed to improve wood product technical performance. An increasing trend can be observed for using, in the different modification processes, chemicals from renewable sources, in comparison to the commonly used non-renewable petrochemicals. However, one has to keep in mind that having the raw material from renewable is not a guarantee for zero environmental impacts. In this research, the considered treatment was using a citric acid and glycerol mixture; two chemical products from renewable sources. The environmental impacts from cradle-to-grave of lodgepole pine wood siding treated and untreated was assessed and compared in the context of Québec - North America residential building. Based on biodegradation tests and North American Standard of wood durability classification, life service expectancy of treated siding was estimated to be 2,9 times longer than the one of untreated siding. The obtained results from the comparative Life Cycle Assessment indicate that treated siding shows higher environmental impact than untreated, this is mainly explained by the high impact contribution of the production of citric acid used for treatment. After performing a sensitivity analysis, it appeared that when reaching the level of 5-time life service expectancy of untreated wood siding, treated siding presents a better environmental profile. Life Cycle Assessment could be used for guidance in developing better treatments to improve their environmental impacts.

6.3 Introduction

6.3.1. Residential buildings in Québec

In Canada, building construction is among the most important industry. It represents more than 6 % of the Canadian gross domestic product (GDP) (Statistics Canada, 2013). The expenditure assessment between 2004 and 2013, of the residential sector (construction and renovations) represents more than 45 % of total expenditure in the building industry (CCQ, 2014). The government of Quebec, in order to tackle Climate change and other environmental issues, adopted a sustainable development policy. Using renewable materials such as wood in buildings is an option to reduce the environmental footprint of the construction industry. Residential and commercial buildings consume 50 % of the resources extracted, 33 % of all Canadian energy; this industry produces 25 % of waste, 10 % of particles in the air and 35 % of GHG (Government of Canada, 2015). The government of Quebec is committed to promote the use of wood material in the building industry in order to reduce its environmental footprint (Béchar, 2008; MFFP, 2015). Regarding the exterior layer of the building envelope, the wood material represents a good option for a variety of reasons.

6.3.2. Exterior wood siding

The use of wood in building construction projects has recently enjoyed increasing support from architects, which has led to a global trend in favor of wood-based high-rise non-residential and multi-residential buildings (Zeitler and De Jager, 2014). One main reason for this trend is that wood products are perceived as environmentally friendly (Puettmann and Wilson, 2005; Frühwald, 2007). By comparison with other building materials such as polymers, wood polymers, stone, cement, concrete, bricks, steel, alumina, etc, wood offers significant environmental benefits (EPA, 2007; Salazar and Meil, 2009; Frühwald, 2007; Ross, 2010; Glew *et al.*, 2012; Kim and Song, 2014; Fionnuala *et al.*, 2015) such as carbon emission reduction from substitution, biogenic carbon storage, biodegradability and recycling plus its appearance and insulation properties.

Wood products used as siding, for outdoor applications, present some disadvantages such as dimensional instability, fungal decay (Essoua Essoua *et al.*, 2016; Hill, 2006). Generally, to solve these issues, chemical or heat treatment can be applied. In this study, the considered treatment is composed of citric acid and glycerol mixture, developed by Essoua Essoua *et al.* (2016). This was done to improve the durability performance (i.e. life span) of outdoor softwood products. Using renewable chemical products such as citric acid and raw glycerol represents one important point of this treatment, since it is expected that the improved product could also contribute in reducing the final environmental footprint of the building envelope. Valorization of a biodiesel industry byproduct is also a good incentive as the quantity of produced raw glycerol by this industry increases year after year (Essoua Essoua *et al.*, 2016). In the wood modification

activities, even if we work with a green chemistry approach, the modification process requires the input of additional energy and processing, which results in additional environmental impacts. Therefore, the question arises, does the improved durability of the product offset the added footprint brought by the additional process, in the context of building envelope application? To answer this question about the environmental profile of the siding product with or without treatment, life cycle assessment (LCA) is the appropriate tool to use.

6.3.3 Environmental footprint of wood siding product

In the literature, there are many environmental studies about siding materials. Some of them compared the wood material to other materials used in residential buildings (Athena, 1998ab; Marceau and VanGrem, 2002). Wood siding production generally consumes less energy than other cladding materials, from a life cycle perspective from cradle to gate (Simard, 2009). The total energy (GJ/t) consumed to obtain one square meter of clay brick, vinyl, wood and steel cladding material are 4,6; 2,7; 3,6 and 39,5 respectively (Athena, 1998ab; Athena, 1999a; Athena, 2002). Regarding the water consumption (l/t), wood cladding consumes 39 times less than vinyl and 150 times less than steel cladding (Athena, 1999a; Athena, 2002). The potential effects of these cladding materials in the Climate change impact indicator were less in the case of wood material than for the vinyl or steel materials (Athena, 2002; Athena, 1999a; Athena, 1998b). All these studies present wood siding material as the best environmental choice in the building wall cladding in comparison to other cladding materials (polymers, concrete, alumina, ...). Ferreira *et al.* (2014) performed the LCA of maritime pine wood board treated thermally and untreated. Their results showed that cladding made by thermally treated pine boards was more ecofriendly than untreated ones.

6.3.4 Modified wood siding

Modified wood shows improved technological performance over untreated (Essoua Essoua *et al.*, 2016). Enhanced wood properties in outdoor siding product application are hygroscopicity and durability (Essoua Essoua *et al.*, 2016; Ferreira *et al.*, 2014). Consequently, modified wood siding presents a longer service life expectancy than untreated (Menzies, 2013; Hill, 2006). Therefore, modified wood siding would be expected to have lower maintenance requirements than untreated one (Hill, 2006; Kattenbroek, 2007).

For the environmental aspects of the modified wood products, the treatment requires additional product, process and energy. Modification processes, using chemicals, are associated to a negative environmental impact. It is clear that any wood modification process will result in an increased environmental impact, but using renewable or non-renewable treatment products will affect the magnitude of this additional impact (Hill, 2006; Cobut *et al.*, 2015). However, environmental impacts will also depend on the quantity of chemicals and on the processing required to render them suitable to be used for the modification reactions.

Most of the modification process use temperature higher than ambient and the choice of the energy source can also greatly affect the environmental impact of the modified siding wood.

6.3.5 Objective and scope

The main aim of this study is to establish what are the environmental impacts of treated Lodgepole pine (Lp) wood siding. This is performed based on the longest service life expectancy (SLE) of treated siding compared to the untreated Lp wood siding. Treatment improves wood properties, mainly dimensional stability and durability properties. These contribute greatly to increase the SLE of outdoor wood products (Ferreira *et al.*, 2014; Hill, 2006). The various Damage impact categories were evaluated the Life Cycle Assessment (LCA) methodology. LCA from cradle to grave of treated and untreated outdoor Lp wood siding, for a residential building was performed and the environmental impacts were compared. Sensitivity analysis using different SLEs, alternative End of the life scenario and alternative eco-design scenario (such as terephthalic acid) was performed and compared.

6.4 Life Cycle Assessment (LCA) Methodology

This paper methodology follows ISO 14040-44 standards. Simapro Software (version 8.1) has been used for the modelling. In addition to that Ecoinvent 3.0 database (including some custom processes for the foreground built on Ecoinvent 2.2, and converted to version 3.0 format) were also used for modelling (Swiss Center for Life Cycle Inventories, 2013). Finally, Impact 2002+ impact method was used to calculate the final environmental impacts of treated versus untreated lodgepole pine wood siding. All these steps including their appropriate references are detailed in the following sub-sections.

6.4.1 Product description

Wood siding studied in this research is a solid wood siding product. It is a rectangular lumber section, profiled as shown in Figure 6.1. In the market, there are different profiles. Profile differences come from architectural engineering design expectations. The used profile is one of the most commonly seen in the market.

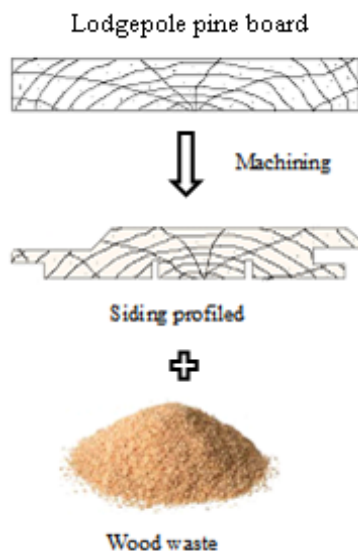


Figure 6. 1 Siding machining process

6.4.2 Functional Unit

The main function of outdoor wood siding is to cover the wall surface of residential buildings. The considered functional unit is covering one square meter of a wall surface during a period of 20 years (Center for clean Product, 2009; Ferreira, 2014; Marceau and VanGeem, 2002). Therefore, reference flows are defined by the quantity of wood siding products (for both scenarios) necessary to fulfil the selected functional unit. The assessed scenarios are presented in more details below.

6.4.3 Goal and Scope: System boundaries

The Lodgepole pine wood siding product system is studied from cradle-to-grave. All life cycle stages are considered, from the extraction of the raw material (round wood) to their end-of-life (once treated or untreated). Comparative LCA is performed to compare treated and untreated Lp wood siding, considering the additional impact of the treatment versus the additional life expectancy of the product, with or without the maintenance stage. Figure 6.2 represents a simplified system boundary of the Lp wood siding product.

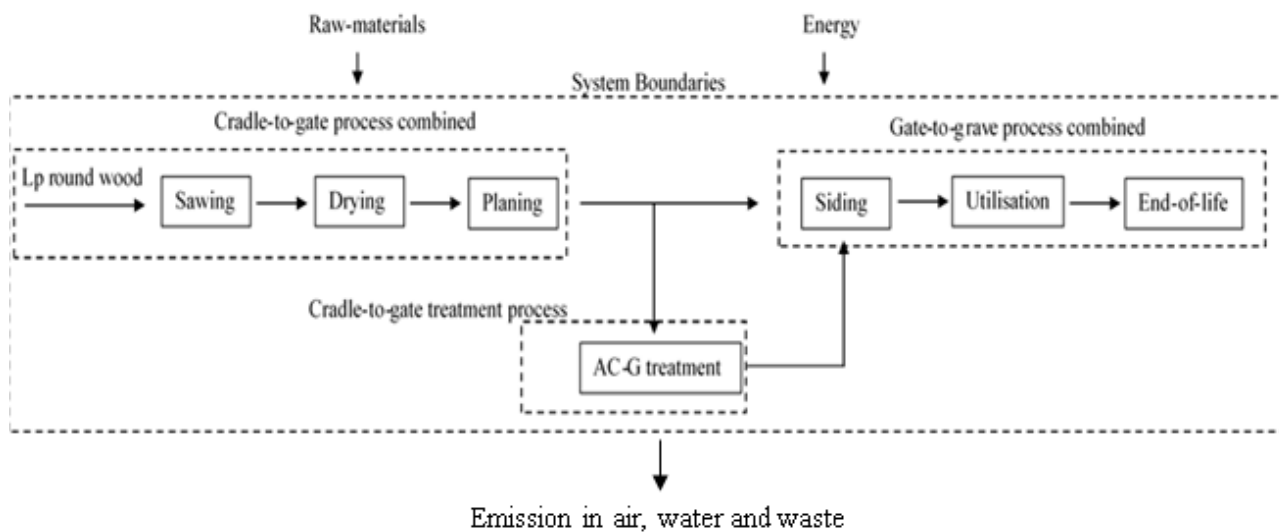


Figure 6. 2 Lodgepole pine siding system boundaries, for both treated and untreated.

6.4.4. Life cycle inventory (LCI)

Most of the LCI data was collected from an industrial partner producing solid wood siding. When no data was available from the partner, especially for the wood treatment process, the unit processes were obtained from the Ecoinvent 3.0, including some custom processes for the foreground built on Ecoinvent 2.2, and converted to version 3.0 format. Given that, the project is realized in the jurisdiction of Quebec, North America, some processes, such as the electricity grid and transport are representative or adapted to this context. In Quebec, most of the electricity comes from hydropower and road transport is used more often than railroad.

6.4.4.1. Raw material and transformation

The data of the first life cycle stage (cradle-to-gate) was collected mainly from the industrial partner processing plan, Maibec.Inc located at St-Pamphile, Qc. The data covers raw material extraction and its characteristics, such as quantity, dimensions, provenance and transport, to the siding product packaging, including sawing, drying, planning and internal transport processes. Chemicals treatment products were founded in Ecoinvent database (Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2015). The latter includes chemicals production, acquisition and transportation.

6.4.4.2. Wood treatment modelling

Treated Lp wood siding modelling was based on processes identical to the untreated products, plus the treatment step. In order to model the treatment, laboratory, results published by Essoua Essoua *et al.*, (2016) were used in combination with the Ecoinvent 3.0 database. Input of the treatment process consists of citric acid, glycerol, water and hydrochloride acid, electricity for equipment, including blending, autoclave

impregnation system, drying step after impregnation, esterification oven and an additional sanding step after cooling esterification samples. The outputs of the chemical reactions between treatment solution and wood structure are mainly steam and CO₂ emissions.

The treatment, based on the biodegradation laboratory results (Essoua Essoua *et al.*, 2016), allows to increase the durability class of the Lp wood siding, from durability class 4 (SLE \leq 7 years) to durability class 1 (SLE \geq 20 years). Considering 20 years as the SLE in our functional unit, treated siding life in service is 2,9 times higher than the untreated Lp wood siding. Consequently, to cover house walls for a period of 20 years with untreated Lp siding, it's considered to be produced 2,9 times more often because of their SLE (7 years).

6.4.4.3 Distribution (Road transportation)

In Canada, more than 90 % of the manufacturing products transportation is performed by road trucking. In the forest industry, truck transportation is also more often used than the rail one. In this study, wood siding distribution from the gate of the factory to the grave was modelled by using truck transportation. Different transportation processes were used, including their corresponding distances and rate of loading, both information provided by the industrial partner. The process from the gate to the wholesaler uses a 53 ft long truck that has an average truckload of 17,56 tons (25 tons being the maximum). From the wholesaler to retailer uses, a lorry of 20 tons loaded at 50 %. From the retailer to the building site, the lorry of 20 tons was considered loaded at 30 %. Regarding the end-of- life stage, a lorry of 16 tons was simulated loaded at 70 %. All transportation unit processes comes from the Ecoinvent database.

6.4.4.4 Installation and maintenance

Outdoor wood siding products are generally sold with a warranty. They are installed above ground and fixed with clips. The company provides installation instructions, including specifications on the pneumatic stapler to be used for the fixation to keep for the warranty valid. The siding is coated. In the Canadian market, the warranted SLE without maintenance is between 3 to 8 years. This gap, depends on the used coating, transparent, semi-opaque or opaque, the number of layers applied, chemical composition of the coating. In our study, the warranty on coating SLE is considered to be 8 years. This means that, every 8 years, customers have to apply 2 new coating layers on the siding.

In the life service of outdoor wood coating, one factor that contributes to the coating failure is wood moisture content. The relative humidity (RH) of the environment where the siding wood product is installed varies a lot. For every RH variation, the wood product takes or loses moisture, to reach a new equilibrium humidity (EH) with his environment. Due to this hygroscopic behaviour of wood, this results in swelling and shrinkage, wood-dimensional changes, which result in cracks in coating layers (Williams *et al.*, 2000; Williams, 2010). The reduction of wood dimensional variation, through wood treatment, enhances coating

durability (Williams, 2010; Evans *et al.*, 2015). In Norway climate conditions, for coated wood siding treated by acetic anhydride and 2 layers of opaque acrylic coating, the producer provides a warranty to coating of 12 years compared to 8 years for untreated wood pine siding. In this case, the extended SLE benefit from coating is 50 % compared to untreated wood siding. In this way, regarding maintenance stage, untreated siding presents no coating maintenance in the modelling scenario because SLE of siding product is less than 8 years in comparison to treated siding that presents coating maintenance in the modelling scenario.

6.4.4.5 End-of-life

In Canada, a large proportion of solid waste is eliminated by landfilling (Statistics Canada, 2012). Waste elimination by landfill can have different effects on the environment, depending on management practices (ACQ, 2016). This may contribute to soil and water contamination, in addition to methane emissions which contribute to global warming. In the jurisdiction of Quebec, in 2014, the government adopted some regulation that prohibits wood waste landfilling. With this regulation, the province of Quebec, requires that a second life has to be given to the wood coming from the building sector. ACQ (2016) confirms that around 415 000 tons of wood waste landfilling has been recently avoided in the province. The most realistic end-of-life scenario defined in this context for the Lodgepole pine wood siding is 100 % recycling. Another scenario with 100 % incineration has been also analysed. The transportation at this stage is considered in two steps. The first from the building site to the Eco-center and the second, from the Eco-center to the treatment site, a fiberboard industry or an incinerator plant. For the untreated wood material, recycling process considerate came from the Ecoinvent database (Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2015). For the treated siding by citric acid and glycerol mixture, it was assumed that it can be used for fiberboard production directly, without pre-treatment. It can be used by the fiberboard industry to produce fiberboards. Hence the same end of life recycling process was used.

6.4.5 Life cycle impact assessment (LCIA)

Impact 2002+ method was chosen for impact assessment of the functional unit of the lodgepole pine wood siding. This method has fifteen midpoint categories and four endpoint damage categories, as shown in table 6.1.

Table 6. 1 Impact 2002+ life cycle impact method and its categories (Adapted from Jolliet *et al.*, 2010).

Impact assessment model	Midpoint categories (problems)	Endpoint categories (damages)
Impact 2002+	Carcinogens Non-carcinogens Respiratory inorganics Ionizing radiation Ozone layer depletion Respiratory organics	Human Health (DALY) ^a
	Aquatic ecotoxicity Terrestrial ecotoxicity Terrestrial acid/nutria Land occupation Aquatic acidification ^d Aquatic eutrophication ^d	Ecosystem Quality (PDF.m ² .yr) ^b
	Global warming	Climate Change (kg CO ₂ eq)
	Non-renewable energy Mineral extraction	Resources (MJ primary) ^c

^a DALY: Disability-Adjusted loss of Life Years. This unit characterizes the disease severity, accounting for both mortality and morbidity.

^b PDF.m².y: Potentially Disappeared Fraction of species over one m² during one year. This unit represents the fraction of species disappeared on 1m² of earth surface during one year.

^c MJ primary: Mega Joule primary. The unit measures the amount of energy extracted or needed to extract the resource.

^d These indicators are available in midpoint categories only.

6.5. Results

6.5.1 Comparative results and interpretation

This comparative assessment results between untreated and treated Lp wood siding are presented and discussed below. In coherence with Table 1, the results are both presented at the midpoint and endpoint level (see Figs 6.3 and 6.4). As a reminder, two scenarios are shown: Scenarios 1 and 2 refer to untreated and treated Lp wood siding, respectively.

For the midpoint categories, Figure 6.3 shows that untreated siding presents greater environmental impacts for land occupation and respiratory organics (with a lesser extent). Needing 2.9 times more untreated siding to fulfill the functional unit over 20 years, the required land surface to produce the necessary quantity of wood becomes significant. Standing still, for all the remaining midpoint categories, treated siding presents more environmental impact than the untreated one. Of course, the production of wood requires industrial interventions on vast areas of forested land but the characterization factors for land occupation in *IMPACT 2002+* comes from *Eco-indicator 99* that are based on a model of land-use change in Switzerland between 1850 and today. It is hard to believe that this is representative of the situation of the production of Lodgepole

pine grown in North America. This issue is still largely controversial, it deserves further investigation and it should be thoroughly reviewed, in the next version of impact evaluation method called *IMPACT World+*, to take into account a broader set of ecosystems and regions.

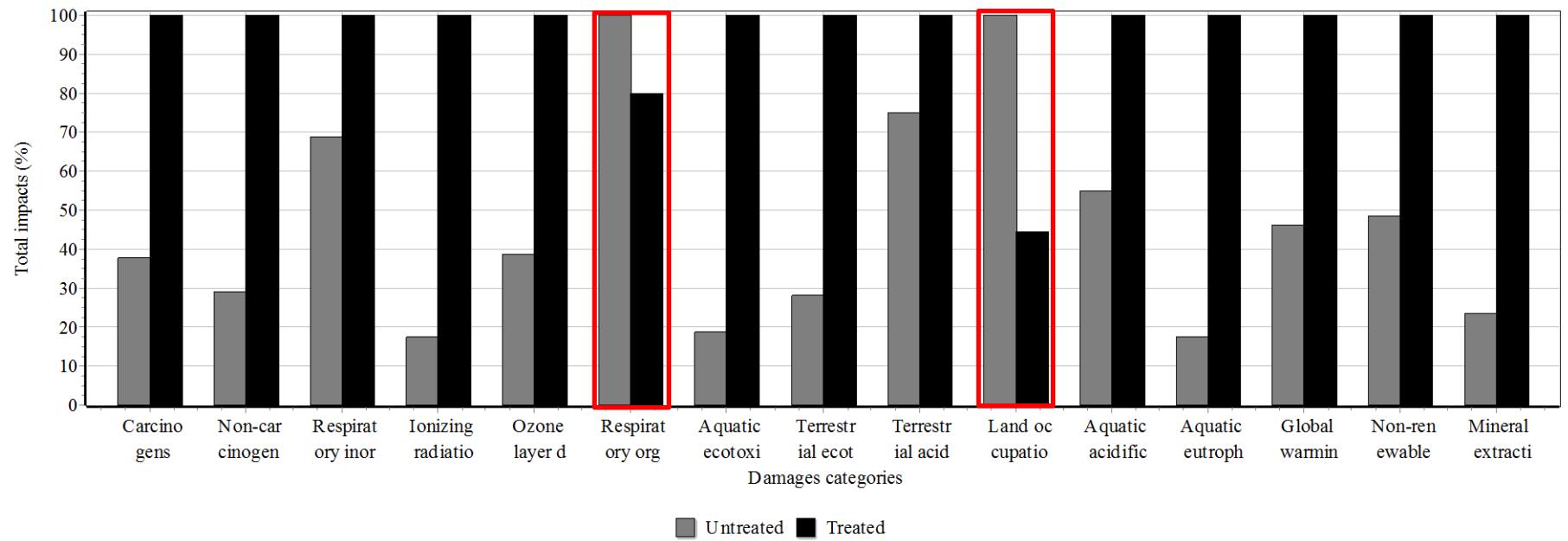


Figure 6. 3 LCA comparison between untreated and treated: Midpoint categories

When we aggregate Figure 6.3 results and convert all mid-point indicators to end-point, Figure 6.4 is obtained. The latter shows that for the human health damage categories, the Respiratory organics do not carry enough weight to change the overall result (i.e. treated siding presents more environmental impact than the untreated one). This is not the case for the Ecosystem quality damage categories, as previous observations with land occupation midpoint categories remains. The Land occupation has a higher damage factor in the Ecosystem quality endpoint categories (Jolliet *et al.*, 2010). Finally, untreated Lp wood siding produces 35 %, 54 % and 51 % less impact than the treated siding referring to Human health, Climate change and Resources damage categories, whereas only for the Ecosystem quality damage, treated Lp wood siding shows a better environmental profile than the untreated one (difference of 50 %).

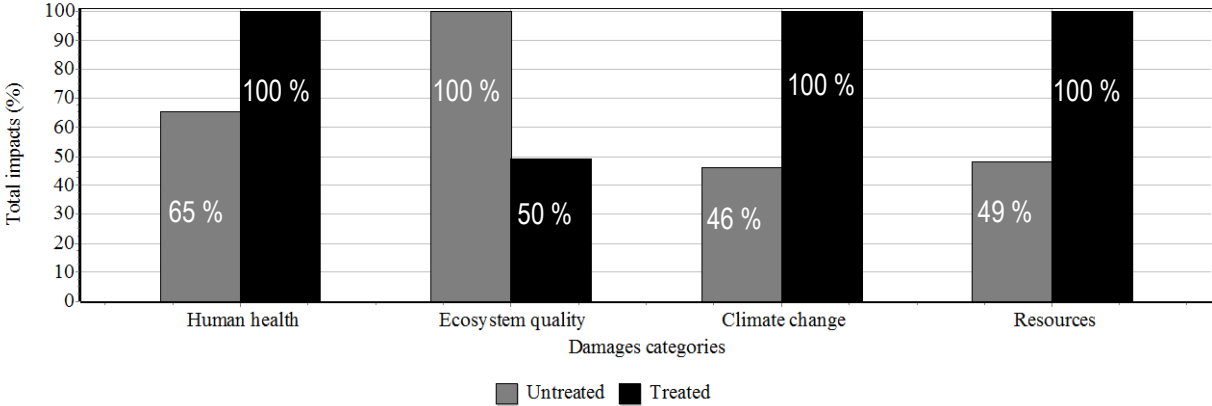


Figure 6. 4 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories

6.5.2 Contribution analysis results and interpretation

The life cycle contribution analysis of treated Lp wood siding was performed to highlight the life cycle stage with a significant contribution (Figure 6.5). The production stage presents the most environmental impact in all endpoint categories, followed by the maintenance stage.

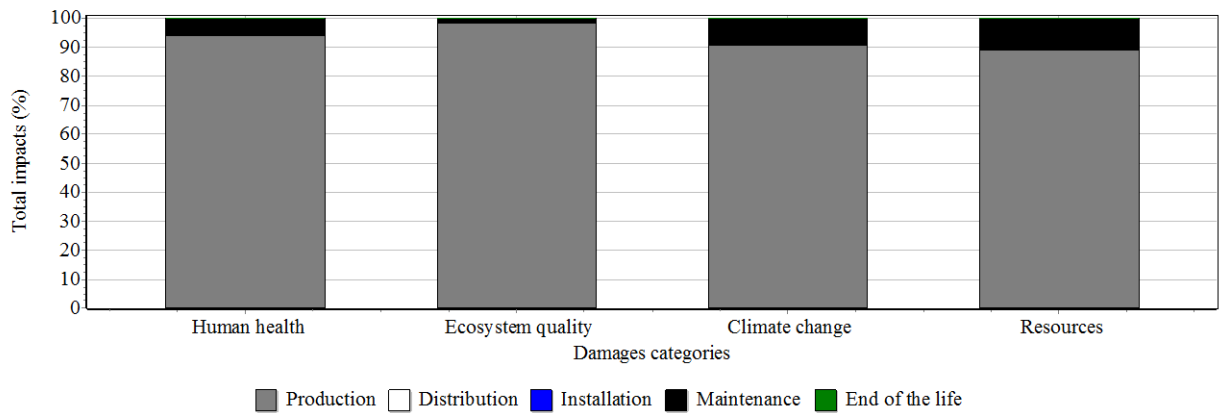


Figure 6. 5 Life cycle contribution analysis using endpoint impact categories (scenario treated Lp wood siding)

Within the production stage, the highest impact came from the treatment step. The treatment step consumes a significant amount of energy and material. The Sankey diagram of treated coated siding for the resource damage category is presented in Figure 6.6. Within the LCA of treated coated siding, referring to the resources impact category, the production stage contribution is 88,9 % in comparison to 11 % for the maintenance stage. Moreover, as shown in Figure 6.6, it becomes obvious that the treatment step is an important hotspot (71,7 %). This is mainly caused by citric acid production (62,2 %).

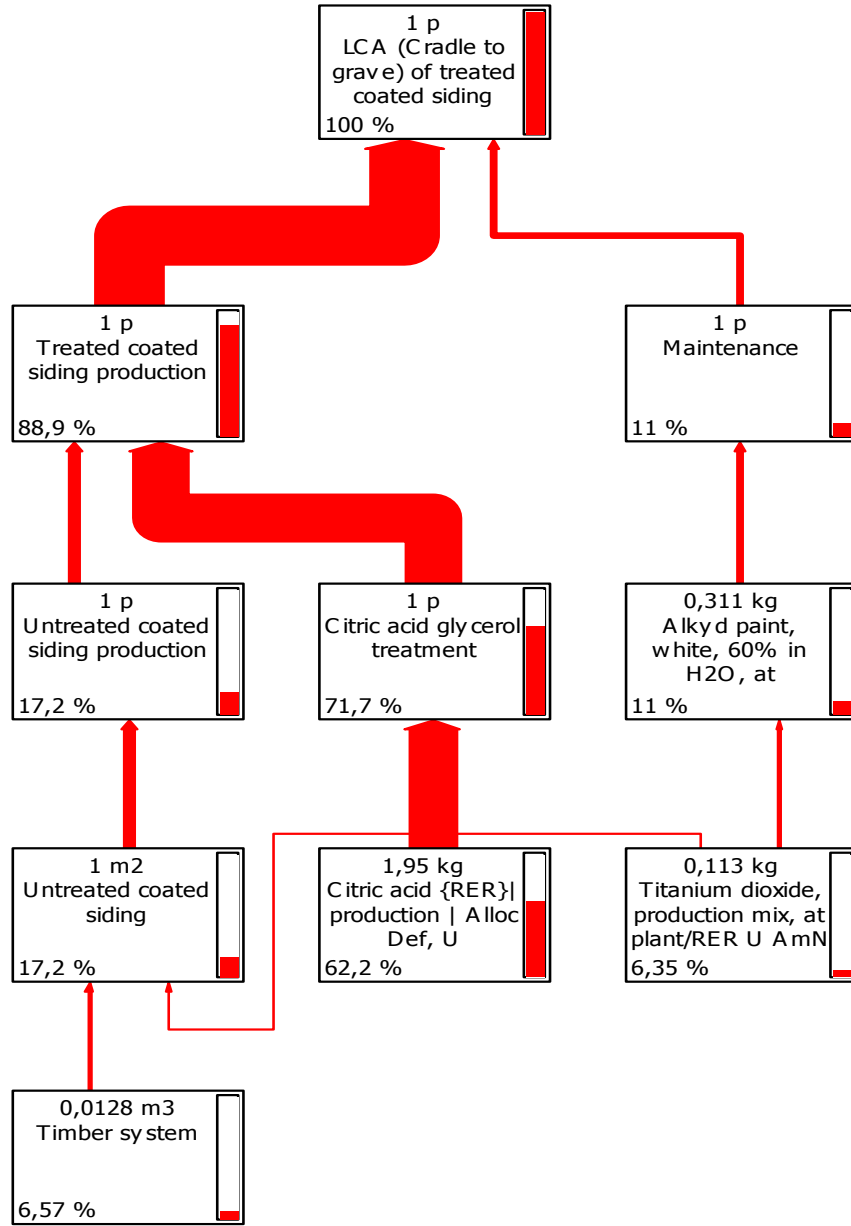


Figure 6. 6 Sankey diagram and contribution analysis of the life cycle of the treated coated siding (scenario 2, resources damage category).

In the case of untreated coated siding, Figure 6.7 shows that production stage is a responsible for 99.9 % of the total resources impact in comparison to the other life cycle stages (distribution and installation, end of life, etc.). Within the production stage, the main contribution comes from the timber system process (extraction, sawing, drying and planning), with a total impact of 38.1 %.

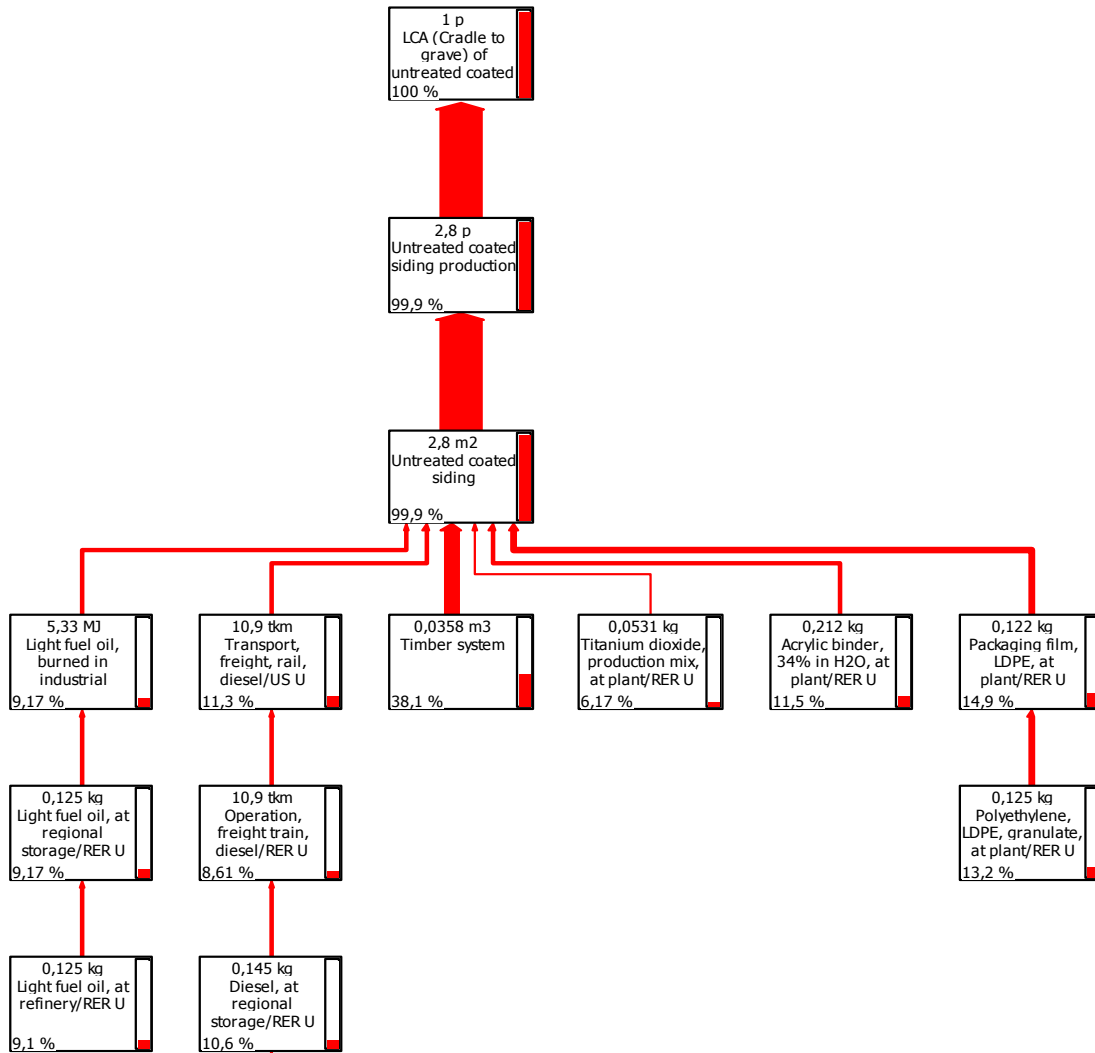


Figure 6. 7 Resources damage categories network view of treated coated siding production (scenario 1).

6.6 Sensitivity analysis

Until now, presented results show that the treated siding is a less ecofriendly alternative than the untreated siding for Human health, Climate change and Resources damage categories, although the treatment improved the siding life expectancy by 2,9 times over the untreated one. Referring to the Canadian Wood Council (2016), for the same wood species, usual chemical wood treatment is expected to bring average SLE between 5 and 10 times more than the untreated wood. Assuming that the assessed treatment in the present work could reach such SLE, the effect of longer service

time was modelled in order to assess the sensitivity of the conclusions. For a longer service life expectancy of 35 years (in comparison to the base case scenario of 20 years), 2 maintenance paint coatings were modelled for the treated siding product (Scenario 2.1). This corresponds to 5 times the SLE of the untreated siding (Scenario 1.1). In the case of 70 years SLE, 5 maintenance paint coatings were modelled (Scenario 2.2). This corresponds to 10 times the SLE of untreated siding (Scenario 1.2).

With the SLE at 35 years (scenario 2.1), treated Lp wood siding is more ecofriendly than untreated Lp wood siding (scenario 1.1) for the Human health (8 % less impact) and Ecosystem quality (72 % less impact) categories. However, for the Climate change and Resources damage categories, treated siding is less ecofriendly, with respectively 25 % and 22 % more impact than untreated Lp wood siding (Fig 6.8).

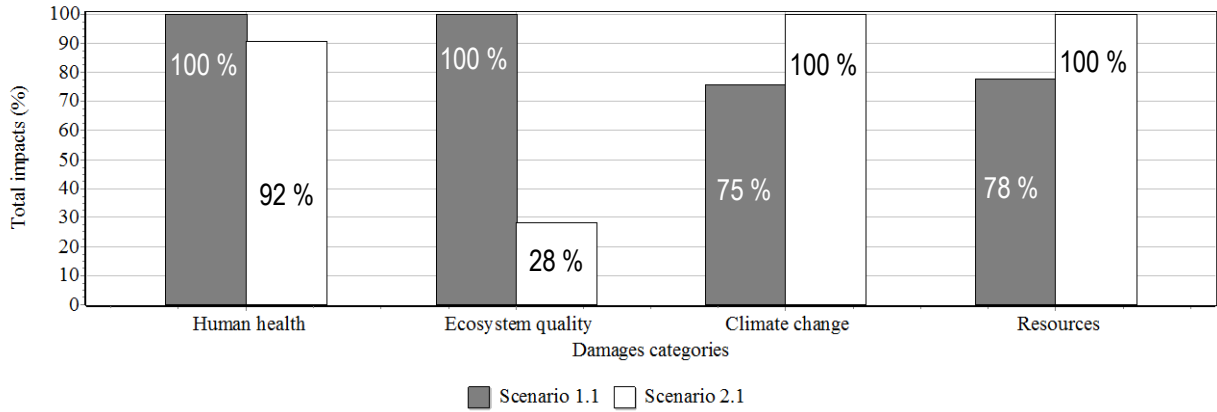


Figure 6. 8 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories

When we increase the SLE of the treated Lp wood siding to 70 years (scenario 2.2), the results change dramatically. Indeed, environmental impacts of treated siding are much lower for all impacts categories than the untreated siding (scenario 1.2). The environment impacts were respectively 46 %, 75 %, 17 % and 16 % less than those of the untreated siding for Human health, Ecosystem quality, Climate change and Resources (Fig. 6.9).

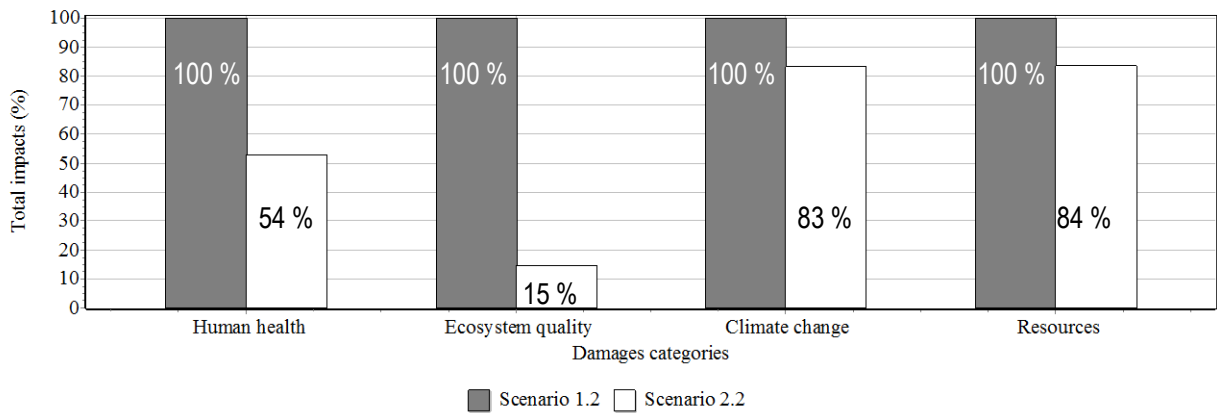


Figure 6. 9 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories

Looking at Figure 6.10 it can be easily observed that when the SLE of treated siding reaches 55 years (7,9 times scenario 1 of untreated siding), all Endpoint impact categories become favourable to the treatment scenario. At that SLE, it becomes environmentally interesting to treat the Lp wood siding with the citric acid and glycerol mixture.

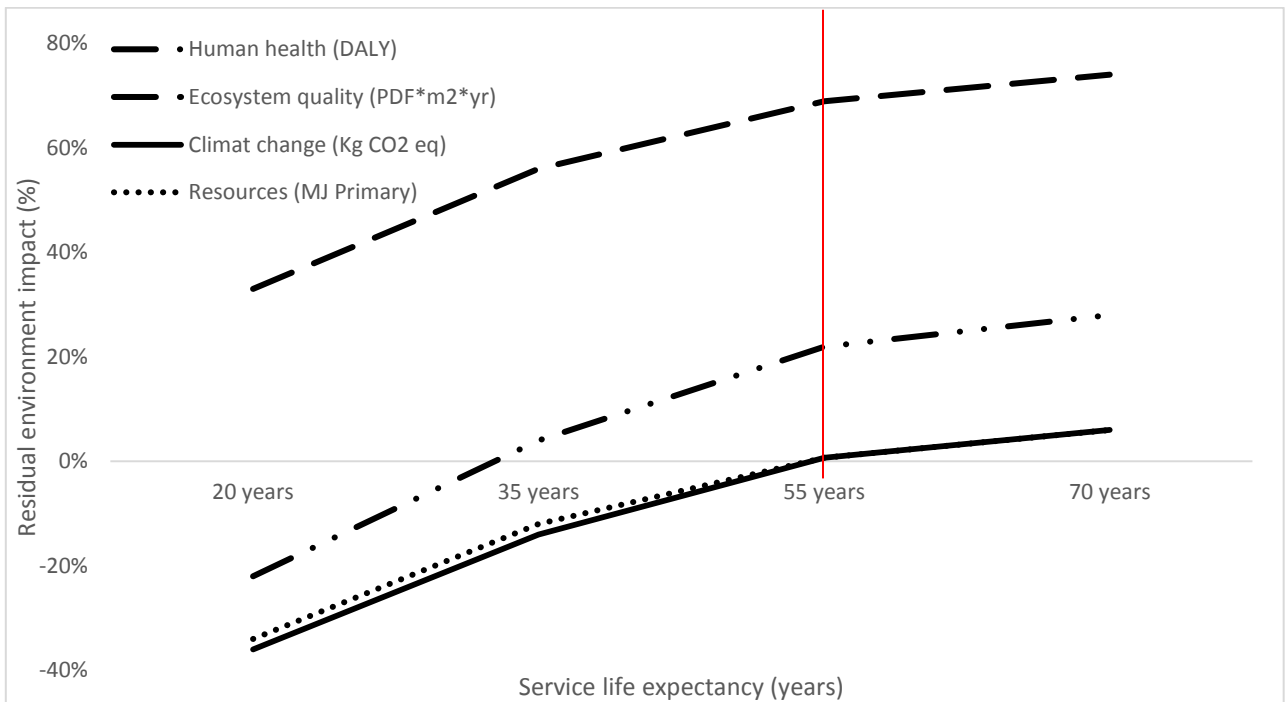


Figure 6. 10 Environmental consequences of SLE changes on the life cycle environmental profiles of the treated Lp wood siding

The alternative scenario regards the End-of-life of the siding (treated and untreated). The considered End-of-life scenario was recycling at 100 %. In Quebec, since 2015, the government prohibits the wood product landfill. In this way, incineration scenario was also taken into account. It was performed at 100 % for both siding products. Two scenarios were defined to untreated siding (scenario 1.3) and scenario 2.3 for treated siding. The comparison between scenario 1.3 and scenario 2.3 is presented in Figure 6.11. The environmental impact comparison between untreated and treated is similar to the one shows in the previous comparison (Figure 6.4), excepted the Human health categories. In this damage category, treated siding is ecofriendly than untreated one.

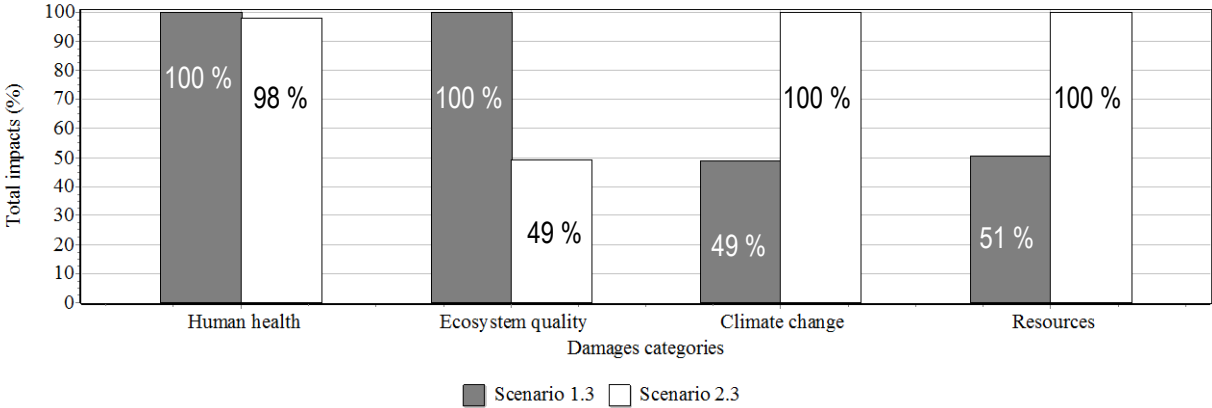


Figure 6. 11 LCA comparison between untreated and treated: Damages categories

6.7 Alternative eco-design scenario

To improve the treated wood siding life cycle profile, various eco-design scenarios are proposed. The use of citric acid to prepare treatment solution comes from renewable resources. However, its production is deriving from microorganism fermentation of sugar. It is a long process that needs energy and resources. Different carboxylic acids can be used for this process, such as terephtalic acid. The difference with the citric acid is the source, petrochemical and the production process, industrial synthesis. Production processes of both acids were taken from the Ecoinvent database (Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2015). The terephtalic acid glycerol mixture is modelled as a new scenario (scenario 2.4). The LCA results comparing the new treated siding (scenario 2.4) and the untreated one (scenario 1) are presented in Figure 6.12.

Changing citric acid to terephtalic acid doesn't improve the environmental impact when comparing untreated to the treated siding. Tendency is similar to the one shown in Figure 6.4. However, it does

improve by 7 %, the environmental impact of treated siding for Ecosystem quality damage category compared to untreated siding (scenario 1). LCA comparison of production processes of both acids presents terephthalic acid as an ecofriendly solution to citric acid for the Climate change and Ecosystem quality impact categories. This explains why the Ecosystem quality damage category for the treated siding is improving. The alternative scenario shows similar environmental impact observations to those discussed in the base case scenario.

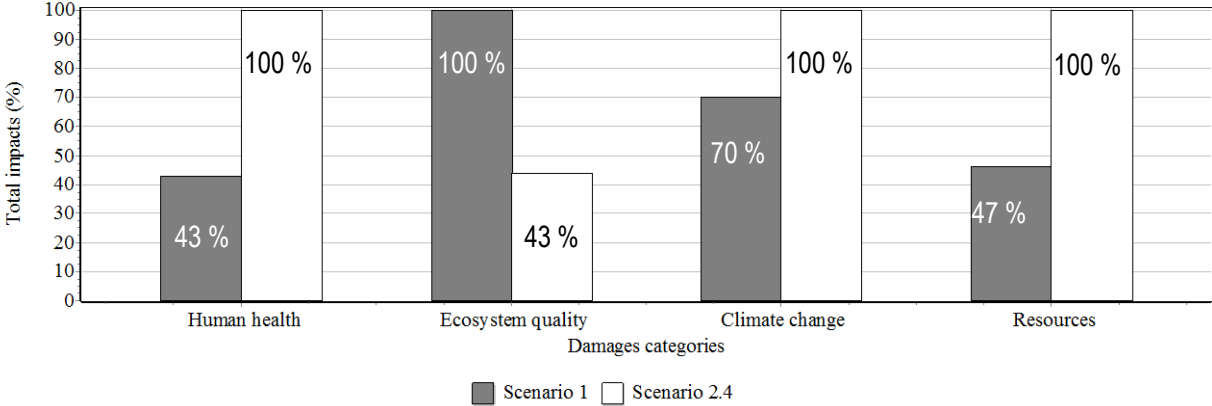


Figure 6. 12 LCA comparison between untreated and treated: Damages categorie

6.8. Conclusions

Performed chemical wood modification to enhance physical and chemical wood properties and consequently to extend its service life expectancy is a good way to make wood siding products more competitive than other cladding material. Even when the used chemical products come from renewable sources, their environmental impacts need to be assessed. In this study, we performed a cradle to grave LCA of outdoor Lodgepole pine wood siding. A citric acid and glycerol treatment was applied to improve their technical performance.

Comparative LCA between untreated and treated Lodgepole pine wood siding shows that treated siding results to overall more environmental impact, which is mainly explained by the treatment stage. In this stage, citric acid production is the most important hot spot followed by the drying step after impregnation. In the LCA stages of both siding products (untreated and treated), production and maintenance stages are those with the largest impact. Distribution, installation and end-of the life stages present the lowest impacts. Sensitivity analysis showed that if the treatment efficiency

enabled actual service life expectancy of 55 years or more, the treated siding would become more environmentally friendly than the untreated wood option.

An alternative eco-design scenario was assessed to try to decrease the treatment additional impact: to replace citric acid by terephthalic acid. This alternative scenario did not change the environmental impact conclusions. In all damage categories except Ecosystem quality, treated siding results in more impact compared to untreated siding, even if the latter was replaced more often 2,9 times.

As future work, it would be of interest to perform a life cycle costing, to complete this study and to offer to the siding industry a complete view of this treatment. Also future development of low environmental impact treatments to improve the performance of wood siding is still an important research challenge.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the National Science and Engineering Research Council of Canada and FPInnovations for funding this research (RDGPJ 386935). We also acknowledge, the CIRAIQ (*Centre International de référence sur le cycle de vie des produits, procédés et services*) at École Polytechnique de Montreal, for their contribution to the data modeling.

Partie 4 : Conclusions générales et recommandations

Bibliographie

Conclusions générales

De nos jours, dans le développement de procédés de modification du bois, une attention doit être portée sur le choix des produits de traitement vue l'importance de la question environnementale dans les décisions stratégiques de développement. Le bois, matériau issu de source renouvelable, connaît une utilisation croissante dans le domaine de la construction. Ceci, grâce à ses propriétés physico-chimiques et mécaniques et à sa grande capacité à emmagasiner le carbone biogénique. Le matériau bois, utilisé dans la construction, est exposé à différents agents de dégradation lorsqu'il est mis en service à l'extérieur exemple dans l'utilisation en tant que lambris. L'amélioration des performances techniques de ce type de produit de bois, c'est-à-dire l'amélioration de la résistance face à ces agents de dégradation est toujours un enjeu. Ce travail de thèse, avait pour objectif général de développer des traitements dans le but principal de réduire les variations dimensionnelles du bois tout en mettant un accent sur le facteur environnement. De ce fait, le travail est articulé sur deux axes: (i) performances techniques et (ii) environnement. Chacun d'entre eux est subdivisé en différents objectifs spécifiques.

Dans le premier axe, l'objectif général, était d'identifier des traitements capables d'améliorer les performances techniques du produit lambris en bois massif. A ce titre, deux traitements ont été testés: (i) un à l'anhydride maléique et (ii) l'autre à la solution acide citrique-glycérol. Dans le premier traitement, l'effet de deux paramètres : (i) la durée de séchage après imprégnation et (ii) la température d'estérification, sur les résultats des essais de stabilité dimensionnelle, de biodégradation et de vieillissement accéléré a été testé. Dans le second traitement, nous avons étudiés sa faisabilité. Différents essais tels que la stabilité dimensionnelle, la biodégradation, la dureté de surface et l'adhérence des couches de revêtements sur le substrat bois ont aussi été effectués. Le second axe met en évidence le coté environnemental du second traitement. L'objectif général est celui de démontrer que le prolongement de la durée de vie en service du produit lambris compense les impacts environnementaux du traitement. Pour ce travail de thèse, différentes hypothèses de recherche ont été formulées en amont. Chacune d'elle sera validée ou exclue dans cette partie du manuscrit, sur la base des résultats obtenus de nos analyses.

Les résultats du premier traitement nous indiquent que la réaction d'estérification de l'anhydride maléique avec les groupements hydroxyles du bois améliore les performances techniques du produit bois. Les paramètres; durée de séchage et température d'estérification influencent les résultats de

stabilité dimensionnelle, de biodégradation et de vieillissement accéléré des échantillons traités versus les échantillons non traités. La solution acide citrique-glycérol crue forme un polymère rigide sous l'effet de température. Cette solution dans la structure du bois réagit avec les groupements hydroxyles du bois formant ainsi des liaisons esters et replissant les espace intra et intercellulaire. Ceci a été vérifié par des analyses IRTF et MEB respectivement. Ceci présente la solution acide citrique-glycérol, comme une solution intéressante pour le traitement du bois. Les essais de performance technique effectués, indiquent une amélioration de la stabilité dimensionnelle, une augmentation de la résistance aux attaques fongiques et de la dureté de surface des échantillons traités. Les essais d'adhérence des couches de revêtement sur le substrat bois indiquent un effet négatif du traitement sur les qualités de surface du substrat pour une bonne adhérence des couches de revêtement. Le traitement réduit la porosité et la rugosité de la surface du substrat bois. Ceci se traduit en un faible ancrage mécanique de la première couche de revêtement. Sur la base de ces résultats d'adhérences, nous pouvons dire que, le traitement affecte la qualité de l'adhérence du système bois/couches de revêtement.

Les procédés de modification du bois appliqués dans un cadre de la chimie verte, ne sont pas à l'abri des impacts sur l'environnement. L'utilisation de l'ACV comme outil d'analyse critique, nous a permis, non seulement d'analyser du berceau à la tombe, le produit lambris traité à la solution AC-G et celui non traité et de les comparer par la suite. Pour une durée de vie de référence de 20 ans, les résultats nous indiquent que le lambris traité a un impact environnemental plus grand que celui du lambris non traité et ceci pour toutes les catégories de dommages, excepté la catégorie Qualité des Écosystèmes. Dans une analyse des étapes du cycle de vie du lambris traité, celle du traitement présente une majeure contribution. Cette contribution élevée est majoritairement due à la production de l'acide citrique. Différents scénarios alternatifs ont été évalués mais ils ne changent pas la tendance initiale d'impact environnemental plus grand. Après une analyse de sensibilité, il s'avère qu'avec une durée de vie en service du bois traité de 55 ans, ce dernier deviendrait plus éco-responsable que le lambris non traité, pour toutes les catégories de dommages.

Les résultats issus de ce travail de recherche apportent une contribution sur différents plans : (i) scientifique, (ii) industriel, (iii) économique et (iv) environnemental. Sur le plan scientifique, ces travaux apportent des éléments importants à la littérature dans le domaine de la modification du bois comme l'effet de la durée de séchage après imprégnation sur les résultats de stabilité dimensionnelle et le traitement du bois avec une solution d'acide citrique et glycérol. Sur le plan

industriel, le traitement à la solution acide citrique glycérol se présente comme une piste très intéressante pour l'industrie du bardage extérieur. La disponibilité des matières premières (acide citrique et glycérol), le faible prix d'achat du glycérol cru constituent un grand avantage économique dans un procédé de traitement industriel. Du point de vue environnemental, les produits de ce traitement sont issus de sources renouvelables. L'acide citrique est un produit de notre alimentation quotidienne et le glycérol utilisé est un résidu de l'industrie du bio raffinage, un secteur en pleine expansion. La valorisation d'un déchet industriel donc les volumes disponibles sur le marché sont toujours croissants. L'analyse comparative de cycle de vie, du berceau au tombeau, du produit lambris traité versus le lambris non traité, a permis de mettre en évidence que sur une durée de vie du produit de 20 ans, les bénéfices environnementaux du traitement (AC-G) ne sont pas au rendez-vous. L'apport industriel, économique et environnemental de ces travaux constitue un atout pour les industries de ce secteur d'activité afin de rester compétitif et innovateur sur un marché toujours plus concurrentiel.

Recommandations

Les résultats obtenus des essais effectués sur les échantillons traités versus ceux non traités indiquent que ces deux traitements améliorent les performances techniques du bois. Dans le but de développer un traitement qui pourra être introduit dans un système de production de type industriel, le traitement du bois à la solution acide citrique-glycérol présente un potentiel intéressant. Ce traitement permet d'obtenir un matériau bois plus stable du point de vue dimensions et plus résistant à la dégradation fongique. Ce pendant, de nombreux points peuvent être investigués pour améliorer le procédé de traitement.

A ce titre, la série de points ci-dessous mérite une attention :

1. Optimiser le temps et la température de polymérisation de la solution de traitement dans la structure du bois, à travers l'utilisation de catalyseur plus efficace que ceux utilisés dans ce travail.
2. La recherche de technologies différentes de celle d'une étuve pour la phase de polymérisation et condensation. Ceci dans le but de réduire la consommation énergétique du procédé de traitement.
3. En fonction de l'utilisation du produit bois traité, une étude pourrait être faite sur différente profondeur d'imprégnation car elle permettra non seulement de limiter la quantité de produit de traitement utilisée mais aussi de réduire fortement le temps de traitement. En outre, elle permettra de réduire le gain en masse due au traitement avec un effet important sur le transport du produit bois traité et les impacts environnementaux du traitement.
4. La modification des caractéristiques de surface du substrat bois traité réduit la qualité de l'adhérence des couches de revêtements. L'utilisation des revêtements à viscosité plus faible, pourraient être investigués, pour améliorer leur pénétration dans la structure de surface des échantillons traités.

Bibliographie

- ACQ, (2016). Résidus de bois au Québec, Nouvelle réglementation et fin de l'enfouissement. Association des constructeurs de Québec (ACQ). <http://www.acqconstruire.com/dossiers/gestion-residus-construction-renovation-demolition/residus-de-bois-au-quebec-nouvelle-reglementation-et-fin-de-enfouissement.html>
- Anand, P., and Saxena, R. K. (2011). "A comparative study of solvent-assisted pretreatment of biodiesel derived crude glycerol on growth and 1,3-propanediol production from *Citrobacter freundii*," *New Biotechnology*. 29(2), 199-205. DOI: 10.1016/j.nbt.2011.05.010.
- Arnold, M. (2010). "Planing and sanding of wood surfaces - Effects on surface properties and coating performance," *PRA's 7th International Woodcoatings Congress "Reducing the Environmental Footprint,"* Hampton, Middlesex, UK.
- Ashby, M. F. (2009). "Materials and the Environment: Eco-informed Material Choice." Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, UK. 385 pp.
- ASTM G155 (2013). "Standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials," American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, USA.
- ASTM D2395 (2014). "Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-Based Materials," American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, USA.
- ASTM D4541 (2009). "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers," American Society for Testing and Materials, Pennsylvania, USA. Athena Sustainable Materials Institute (1998b). A life cycle analysis of solid wood and steel cladding. Ottawa, Athena Institute, 22 p.
- Athena, (1993). Raw materials balances, energy profiles and environmental unit factor estimates: structural wood product. Athena Sustainable Materials Institute. Ottawa, Athena Institute. p. 36.
- Athena, (1998a). Life cycle analysis of brick and mortar products. Athena Sustainable Materials Institute. Ottawa, Athena Institute. p. 38.
- Athena, (1998b). A life cycle analysis of solid wood and steel cladding. Athena Sustainable Materials Institute. Ottawa, Athena Institute. p. 22.
- Athena, (1999a). Life cycle assessment analyses of building envelope materials. Update and expansion. Athena Sustainable Materials Institute. Ottawa, Athena Institute. p. 38.
- Athena, (2000). Summary Report: A life cycle analysis of Canadian softwood lumber production. Athena Sustainable Materials Institute. Ottawa, Athena Institute. p. 15.
- Athena, (2002). Cradle-to-gate life cycle inventory: Canada and US steel production by mill type. Athena Sustainable Materials Institute. Ottawa, Athena Institute. p. 171.
- AWPA E10 (2012). "Standard Method of Testing Wood Preservatives by Laboratory Soil-Block Cultures," American Wood Protection Association, Birmingham, USA
- AWPA E11 (2012) "Standard method for accelerated evaluation of preservative leaching," American Wood Protection Association, Birmingham, USA.
- Barone, J. R., and Arikian, O. (2007). "Composting and biodegradation of thermally processed feather keratin polymer," *Polymer Degradation and Stability* 92 (5), 859-867. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.030

- Béchar, C. (2008). *Stratégie d'utilisation du bois dans la construction au Québec (Wood use strategy for construction in the province of Québec)*. 20 pp.
- Bender, M. L. (1960). "Mechanisms of catalysis of nucleophilic reaction of carboxylic acid derivatives," *Chemical Reviews* 60(1), 53-113. DOI: 10.1021/cr60203a005
- Bodig J. and Jayne B. A. (1982) "Mechanics of wood and wood composites." New York: Van Nostrand Reinhold.
- Bodîrlau, R., and Teaca, C.-A. (2009). "fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides," *Rom. Journ. Phys.* 54(1-2), 93-104.
- Bodîrlau, R., Teaca, C.-A., and Spiridon, I. (2008). "Chemical modification of beech wood: effect on thermal stability," *Bioresource Technology*, 3(3), 789-800. ISSN: 1930-2126
- Breslin, V. T., and Adler-Ivanbrook, L. (1998). "Release of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated lumber in estuaries," *Estuarine Coastal and Shelf Science* 46(1), 111-125. DOI: 10.1006/ecss.1997.0274
- Brioude, M. M., Hansen Guimarães, D., Da Paz Fiúza, R., Sanches de Almeida Prado, L. A., Soares Boaventura, J., and Joséa, N. M. (2007). "Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production, and adipic acid," *Materials Research*. DOI: 10.1590/S1516-14392007000400003
- Budhavaram, N. K., and Barone, J. R. (2008). "Simple esters of crude glycerol and citric acid," An ASABE meeting presentation,. Providence, RI, paper number 083836. DOI: 10.13031/2013.24910
- Cai, X. (2007). *Wood Modifications for Valued-Added Applications using Nanotechnology-based Approaches*, Ph.D. dissertation, Laval University, Quebec City, QC (www.theses.ulaval.ca/2007/24888/24888.html).
- Cardias Williams, F. and Hale, M.D. (2003). "The resistance of wood chemically modified with isocyanates: the role of moisture content in decay suppression". *International Biodeterioration and Biodegradation*, 52(4), 215–221.
- Carlborn, K., and Matuana, L. M. (2005). "Functionalization of wood particles through a reactive extrusion process," *J. of Applied Polymer Science* 101(5), 3131-3142. DOI: 10.1002/app.22577 I: 10.1016/S0141-3910(00)00171-3
- CCE, (2008). *Bâtiment écologique en Amérique du Nord : Débouchés et Défis*. Rapport. Commission de coopérative environnementale (CCE). Montréal, Secrétariat de la Commission environnementale. p. 80
- CCQ, (2014). *Statistiques annuelles de l'industrie de la construction 2013*. Commission de la Construction du Québec, direction de la recherche et de la documentation. pp. 1-62.
- Center for clean products, (2009). *Life-cycle assessment of cladding products: A comparison of aluminum, brick, granite, limestone and precast concrete*. Final report, University of Tennessee, US.
- Chang, S. T., and Chang, H. T. (2001). "Comparisons of the photostability of esterified wood," *Polymer Degradation and Stability* 71(2), 261-266. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00171-3
- Charter, M., Clark, T. (2008). "Product sustainability: organisational considerations". *Int. J. Prod. Dev.* 6, 251–275.

- Chuan-Fu, L., Run-Cang, S., Meg-Hua, Q., Ai-Ping, Z., Jui-Li, R., Feng, X., Jun, Y., and Shi-Bin, W. (2007). "Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride," *Industrial Crops and Products*, 26(2) , 212-219. DOI: 10.1016/J.indcrop.2007.03.007
- CIFQ, (2012). "Industrie forestière en chiffre" <http://www.cifq.com/fr/industrie/presentation-generale>. Consulté en décembre 2012.
- CIRAIG. (2005). Life Cycle Thinking http://www.ciraig.org/en/pensee_e.html. Accessed 02 March 2011
- Cobut, A. (2013). Écoconception des produits d'apparence en bois pour la construction non-résidentielle. Thèse de doctorat, Université Laval. 1-311
- Cobut, A., Blanchet, P., Beauregard, R., (2015). The environmental footprint of interior wood doors in non residential buildings-part 1: life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*. (2015), 1-15
- Comstock G. L. (1970) Directional perméability of softwoods. *Forest Products Laboratory*, 1, 283-289.
- CWC. (2016). Climate change. Canadian Wood Council. <http://cwc.ca/green/climate-change/>. consulté en février 2016.
- CWC, (2016). Treated wood – Preservative treated wood – advantage. Canadian Wood Council. <http://cwc.ca/wood-products/treated-wood/preservative-treated-wood/advantages/>. Consulted 01- 2016
- De Roover, B., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., and Momtaz, A. (1995). "Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 33(5), 829-842. DOI: 10.1002/pola.1995.080330509
- Dewulf, J. DeMeester, S., Alvarenga, R. A. F. (2016). "Sustainability assessment of renewable-based products: Methods and case studies". Wiley. First edition. p. 365.
- Doyle J, Walker JCF (1985). "Indentation Hardness of Wood." *Wood Fiber Sci* 17(3):369–376
- EC – JRC. (2014). "Normalisation method and data for environmental footprints" – Draft v. European Commission – Joint Research Centre. p. 113.
- EPA (2007). "Energy trends in selected manufacturing sectors: Opportunities and challenges for environmentally preferable energy outcomes," <http://www.epa.gov/sectors/pdf/energy/ch3-5.pdf>, accessed February 2015.
- Essoua Essoua, G. G., Blanchet, P., Landry, V. and Beauregard, R. (2015). "Maleic anhydride treated wood: Effects of drying time and esterification temperature on properties," *BioResources* 10 (4), 6830-6860. DOI: 10.15376/biores.10.4.6830-6860
- Essoua Essoua, G. G., Blanchet P., Landry V. and Beauregard R. (2016). Pine wood treated with a citric acid and glycerol mixture: Biomaterial performance improved by a bio-byproduct. *Bioresources.com*. 11 (2), 3049-3072.
- Evans P. D., Haase J. G., Shakri A., Seman B. M. and Kiguchi M. (2015). The search for durable exterior clear coating ofr wood. *Coating*. 830-864.
- Ferreira, J., Bruno Esteves, B., Nunes, L. and Domingos, I. (2014). Life cycle assessment of thermally treated and untreated maritime pine boards: a Portuguese case study. European Conference on Wood Modification. 1-8.

- Fionnuala, M., Ger, D., and Kevin, M. (2015). "Greenhouse gas and energy based life cycle analysis of products from the Irish wood processing industry," *Journal of Cleaner Production*. 92, 134-141. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.01.001
- Forster, S.C., Hale, M.D. and Williams, G.R. (1997). "Efficacy of anhydrides as wood protection chemicals." International research group on wood protection. Doc no. IRG/WP 97-30162.
- Frankl, P. and Rubik, F. (2001). "LCA in Industry and Business." Adoption Partners, Applications and Implications, Heidelberg: Springer, 280p.
- Fransson, K. (2012). "Chemical Risk Information in Product Chains. The Cases of Paint and Textiles." Doctoral dissertation, Chalmers University of Technology, Gothenburg.
- Frühwald, A. (2007). "The ecology of timber utilization life cycle assessment carbon management etc.," Paper presented at the Probos Foundation, Doorn, Germany, <http://www.probos.nl/kennisnetwerk/pdf/PresentatieMVO20071115ArnoFruhwald.pdf>, accessed May 2015.
- Fujimoto, H., Anazawa, T. and Yamagishi, K. (1987). "The production of antismelling particleboard. Treatment with maleic acid/glycerol mixture". *Mokuzai Gakkaishi*, 33(7), 610–612.
- Futemme, Y. and Obataya, E. (2012). "Non-uniform reaction of solid wood in vapor-phase acetylation". *J.Wood Sci.* 58. 336-341. DOI 10.1007/s10086-012-1255-9
- Glew, D., Stringer, L. C., Acquaye, A. A. and McQueen-Mason, S. (2012). "How do end of life scenarios influence the environmental impact of product supply chains? Comparing biomaterial and petrochemical products," *Journal of Cleaner Production*. 29-30, 122-131. DOI:10.1016/j.jclepro.2012.02.005
- Goldstein I. S., Dreher, W. A. and Jeroski, E. B. (1959). "Wood processing inhibition against swelling and decay," *Industrial and Engineering Chemistry* 51(10), 1313-1317. DOI: 10.1021/ie50598a042
- Government of Canada, (2015). "Feuille de route pour la durabilité des entreprises. Innovation, Sciences et Développement économique Canada". <https://www.ic.gc.ca/eic/site/csr-rse.nsf/fra/rs00585.html>. Consulted 10-2015
- Goyette, D., and Brooks, K. M. (1997). "Creosote evaluation: Phase II, Sooke Basin study – Baseline to 535 days post construction. 1995 – 1996," Regional Program Report PR98-04 for the Creosote Evaluation Steering Committee, p. 163. (<http://www.wwpinstitute.org/documents/01Creosote98.pdf>).
- Grisel, L. et Osset, P. (2004). *L'Analyse du Cycle de Vie d'un produit ou d'un service. Applications et mise en pratique*, Paris : AFNOR, 360p.
- Green, W. D., Begel, M. and Nelson, W. (2006). "Janka hardness using nonstandard specimens" FPT-RN-0303, USDA Forest Service, Madison, WI
- Grossmann, I. E. and Westerberg, A. W. (2000). "Research challenges in process systems engineering". *AIChE J.* 46(9): 1700-1703.
- Grossmann, I. E., Chen, B. and Arthur, W. W. (2004). "Challenges in the new millennium: Product discovery and design, enterprise and supply chain optimization, global life cycle assessment". *Computer Aided Chemical Engineering*.29(1), 29-39.
- Guerrero, P., Arana, P., O'Grady, M. N., Kerry, J. P., and De la Caba, K. (2015). "Valorization of industrial by-products: development of active coatings to reduce food losses," *Journal of Cleaner Production* 100, 179-184. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.03.049

- Guinee, J.B., Gorree, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., De Koning, A., Van oers, L., Wegener S, A., Suh, S., Udo De Haes, H.A., De Bruijn, J.A., R. Van Duin, R. and Huijbregts, M.A.J. (2002). Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 692p.
- Halpern, J. M., Urbanski, R., Weinstock, A. K., Iwig, D. F., Mathers, R. T. and Von Recum, H. A. (2013). "A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 102(5), 467-77. DOI: 10.1002/jbm.a.34821
- Harold, M. P. and Ogunnaiké, B. A. (2000). "Process engineering in the evolving chemical industry". *AIChE J.* 46(11): 2123-2127.
- Hasan, M., Despot, R., Sefc, B., Istok, I., Sedlar, T., and Lacic, R. (2012). "Optimisation of beech wood by citric acid," *Proceedings of the Sixth European Conference on Wood Modification*, Ljubljana, Slovenia, pp. 63-71.
- Hernandez, R. E., and Cool, J. (2008). "Evaluation of three surfacing methods on paper birch wood in relation to water and solvent borne coating performance," *Wood and Fiber Science* 40(3), 459-469. DOI:10.4067/S0718-221X2013005000008
- Hill, C. A. S. (2006). "*Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*." John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK. DOI: 10.1002/0470021748
- Hingston, J. A., Collins, C. D., Murphy, R. J., and Lester, J. N. (2001). "Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: A review," *Environmental Pollution* 111(1), 53-66. DOI: 10.1016/s0269-7491(00)00030-0
- Hirata, S., Ohta, M. and Honma, Y. (2001). "Hardness distribution on wood surface." *J Wood Sci* 47(1):1-7. doi:10.1007/ BF00776637
- Holser, R. A., Willett, J. L. and Vaughn, S. F. (2008). "Thermal and physical characterization of glycerol polyesters," *J. Biobased Materials and Bioenergy* 2(1), 94-96. DOI: 10.1166/jbmb.2008.205
- Homan W., Tjeerdsma B., Beckers E. and Jorissen A. (1997). "Structural and other properties of modified wood". 1-8.
- Ibach, R.E. and Rowell, R.M. (2000). "Improvements in decay resistance based on moisture exclusion. Isocyanates: the role of moisture content in decay suppression." *International Biodeterioration*. 23-33.
- Inoue, M., Norimoto, M., Tanahashi, M. and Rowell, R. M. (1993a). "Compress wood," *Wood and Fiber Science* 25(3), 224-235.
- Inoue, M., Ogata, S., Kawai, S., Rowell, R. M., and Norimoto, M. (1993b). "Fixation of compressed wood using melamine-formaldehyde resin," *Wood and Fiber Science* 25(4), 404-410.
- ISO 4859 (1982). "Wood – Determination of radial and tangential swelling," International Organisation for Standardisation, first edition, 1214 Vernier, Geneva, Switzerland.
- ISO 4469 (1981). "Wood – Determination of radial and tangential shrinkage," International Organisation for Standardisation, first edition, 1214 Vernier, Geneva, Switzerland.
- ISO 1534 (2000). "Wood and parquet flooring. Determination of resistance to indentation (Brinell). Test method," International Organization of Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 4624 (2002). "Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion," International Organization of Standardization, Geneva, Switzerland.

- ISO. 2006b. ISO 14040 Environmental management -- Life cycle assessment -- Principle and framework, International Organisation for Standardisation. Geneva, Switzerland. 20 pp.
- ISO. 2006c. ISO 14044: Environmental management -- Life cycle assessment -- Requirements and guidelines International Organisation for Standardisation. Geneva, Switzerland. 46 pp.
- Iwamoto, Y. and Itoh, T. (2005). "Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (I): dimensional stability and durability of treated wood," *Journal of Wood Science* 51(6), 595-600. DOI:10.1007/s10086-005-0710-2
- Iwamoto, Y. Itoh, T., and Minato, K. (2005). "Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (II): Mechanism of dimensional stabilization," *Journal of Wood Science* 51(6), 601-606. DOI: 1.1007/s10086-005-0712-0
- Iwamoto, Y. and Itoh, T. (2006). "Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (III): Effect of the treatment on decay resistance and dimensionale stability of sugi wood and MDF," *Journal of Wood Science* 35, 8.
- Jolliet O., Saadé M. and Crettaz P. (2005). "Analyse du cycle de vie, comprendre et réaliser un écobilan." 1-242.
- Jolliet, O., Saadé, M. and Crettaz, P. (2010). "Analyse de cycle de vie : Comprendre et réaliser un écobilan". PPUR Presses polytechniques. p. 302
- Kattenbroek, B. (2007). The commercialisation of wood acetylation technology on a large scale. In: Proceedings of the third European conference on wood modification. Cardiff, UK, pp. 19-22.
- Kim, M. H. and Song H. B. (2014). "Analysis of the global warming potential for wood waste recycling systems," *Journal of Cleaner Production* 69, 199-207. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.04.009
- Korkut, S., Akgül, M. and Dündar, T. (2008). "The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood," *Bioresource Technology* 99(6), 1861-1868. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.03.038
- Koyani, R. D. and Rajput, K. S. (2014). "Light microscopic analysis of *Tectona grandis* L.f. wood inoculated with *Irpex lacteus* and *Phanerochaete chrysosporium*," *European Journal of Wood and Wood Products* 72(2), 157-164. DOI: 10.1007/s00107-013-076.
- Kumar, S. and Agarwal, S.C. (1983). "Biological degradation resistance of wood acetylated with thioacetic acid". *International Research Group on Wood Preservation*. Doc. No. IRG/WP 3223.
- Laine, K., Rautkari, L. and Hughes, M. (2013). "The effect of process parameters on the hardness of surface densified Scots pine solid wood." *Eur J Wood Wood Prod* 71(1):13–16. doi:10.1007/s00107-012-0649-0
- Larsen, H.F., Hansen, M.S. and Hauschild, M.Z. (2009). "Life cycle assessment of offset printed matter with EDIP97: How important are emissions of chemicals?" *J. Clean. Prod.* 17, 115–128.
- Leslie, P. S. (1965). "Relationship of Gas Phase Permeability to Ultrastructure of White Spruce Wood" (S. U. C. o. F. a. S. University Ed.).
- Li, G. Y., Huang, L. H., Hse, C. Y. and Qin, T. F. (2011). "Chemical compositions, infrared spectroscopy, and X-ray diffractometry study on brown-rotted woods," *Carbohydrate Polymers* 85(3), 560-564. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.03.014.
- Li, J.Z., Furuno, T., Katoh, S. and Uehara, T. (2000b). Chemical modification of wood without solvents or catalyst. *Journal of wood science*, 46(3), 215-221.

- Li, Y., Wu, Q., Li, J., Liu, Y., Wang, X-M. and Liu, Z. (2012). "Improvement of dimensional stability of wood via combination treatment: swelling with maleic anhydride and grafting with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate". *Holzforschung*. 66, 59-66.
- Likidis, C., Nikolakakos, M., Sakellariou, E. and Birbillis, D. (2015). "Assessment of a modification to the brinell method for determining solid wood hardness." *Materials and Structures*. pp. 1-7. DOI 10.1617/s11527-015-0551-4.
- Lu, Y., and Mosier, N. S. (2008). "Kinetic modeling analysis of maleic acid-catalyzed hemicellulose in corn stover," *Biotechnology and Bioengineering* 101, 1170-1181. DOI: 10.1002/bit.22008
- Lui, C., McMillin, C. W. (1965). "Treatment of wood with ethylene oxide gas or propylene oxide gas". United State Patent Office, 3,183,114. p 4.
- Lukowsky, D. (2002). "Influence of the formaldehyde content of waterbased melamine formaldehyde resins on physical properties of scots pine impregnated therewith," *Holz als Roh- und Werkstoff* 60(5), 349-355. DOI:10.1007/s00107-013-0693-4
- Maibec (2016). Technical specifications. <http://www.maibec.com/en/support/technical-specifications-and-warranties>, consulted, january 2016.
- Maminski, M., Parzuchowski, P., Borysiuk, P., and Boruszewski, P. (2011). "Glycerol as a renewable resource for wood adhesives," *2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications*, Singapore, 13-16.
- Mantanis, G. I., Young, R. A., and Rowell, R. M. (1994). "Swelling of wood," *Wood Science and Technology* 28(2), 119-134. DOI: 10.1007/BF00192691
- Marceau, M.L. and VanGeem M. G. (2002). "Life cycle assestment of a concrete masonry house compared to a wood frame house." Portland Cemment Association report. 1-168.
- Martins, V.A. and Banks, W.C.B. (1991). "Sorptive properties of chemically modified wood". *Wood Protection*.1(2) 69-75
- Matsuda, H. and Ueda, M. (1985a). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. III. Heat and moisture stability of esterified woods". *Mokuzai Gakkaishi*, 31(2), 103–108.
- Matsuda, H. and Ueda, M. (1985b). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. IV. Plasticization of esterified woods." *Mokuzai Gakkaishi*, 31(3), 215–221.
- Matsuda, H. and Ueda, M. (1985c). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. V. Addition reaction of esterified woods with epoxide and oligoesterification of the adducts obtained." *Mokuzai Gakkaishi*, 31(4), 267–273.
- Matsuda, H. and Ueda, M. (1985d). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. VI. Stepwise alternately adding esterification reaction of esterified woods with epoxides and dicarboxylic acid anhydrides." *Mokuzai Gakkaishi*, 31(6), 468–474.
- Matsuda, H. and Ueda, M. (1985e). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. VII. Plasticity of epoxide-adducted esterified woods and oligoesterified woods derived from esterified woods." *Mokuzai Gakkaishi*, 31(7), 579–586.
- Matsuda, H. and Ueda, M. (1985f). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. VIII. Crosslinking of esterified woods with bisepoxide and properties of crosslinked woods." *Mokuzai Gakkaishi*, 31(11), 903–911.

- Matsuda, H. (1987). "Preparation and utilization of esterified woods bearing carboxyl groups," *Wood Science and Technology* 21(1), 75-88. DOI: 10.1007/BF00349719
- Matsuda, H., Ueda, M., and Murakami, K. (1984). "Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. II. Esterification of wood with dicarboxylic acid anhydrides in the absence of solvent," *Mokusai Gakkaishi* 30, 1003-1010.
- Matsuda, H., Ueda, M., Mori, H. (1988). "Preparation and crosslinking of oligoesterified woods based on maleic anhydride and allyl glycidyl ether". *Wood Sci. Technol.* 22, 21-32.
- Matuana, L. M., Balatinecz, J. J., Sodhi, R. N. S. and Park, C. B. (2001). "Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy," *Wood Sci. Technology* 35(3) 191-201. DOI: 10.1007/s002260100097
- MEL innovation. Québec Company: Producer of outdoor siding with lodgepole pine. <http://melinnovation.com/fr/revetement-exterieur>, consulted February 2016.
- Menzies, G.(2013). Service life planning analysis of Accoys timber used in windows. Institut for building and urban design, Heriot Watt University. 1-11.
- MFFP, (2015). Le bois: matière première du développement responsable. Ministère de la forêt, de la faune et des parcs du Québec. p. 6. <https://www.mffp.gouv.qc.ca/publications/forets/entreprises/charte-bois.pdf>. Consulted in 10/2015
- Minato, K. (1993). "Moisture adsorption characteristics of medium-density fibersboard and its raw wood filler treated with formaldehyde". *Mokuzai Gakkaishi*, 39(10), 1162-1168.
- Natural Resources Canada, (2015). "Overview of Canada's forest industry" <http://www.nrcan.gc.ca/forests/industry/overview/13311>. Consulted in may 2015
- Nelson, G. L. (1995). "Adhesion," in: *Paint and Coating Testing Manual*, 14th ed., J. V. Koleske (ed.), ASTM Manual Series, MNL17, Philadelphia, PA, pp. 513-524.
- Niemenmaa, O., Uusi-Rauva, A. and Hatakka, A. (2008). "Demethoxylation of O14CH₃-labelled lignin model compounds by the brown rot fungi *Gloeophyllum trabeum* and *poria (postia) placenta*," *Biodegradation* 19(4) , 555-65. DOI: 10.1007/s10532-007-9161-3
- Niemz, P. and Stubi, T. (2000). "Investigations of hardness measurements on wood based materials using a new universal measurement system. In: Proceedings of the symposium on wood machining, properties of wood and wood composites related to wood machining." Vienna, Austria, pp 51–61
- Nishino Y., Nakao, T., Tanaka, C. and Takahashi, A. (1991). "Acylation of Hinoki wood by maleic anhydride and the dynamic properties Protection". 1(2), 69–75.
- Nkeuwa, W. N. (2010). "Détermination de la porosité des parois cellulaires du bois," Master's Thesis, Université Laval, Québec, Canada. 116 pp.
- Nkeuwa, W. N., Riedl, B. and Landry, V. (2014). "Wood surfaces protected with transparent multilayer UV-cured coatings reinforced with nanosilica and nanoclay. Part I: Morphological study and effect of relative humidity on adhesion strength," *Journal of Coatings Technology and Research* 11(3), 283-301. DOI: 10.1007/s11998-013-9551
- Norimoto, M., Gril, J. and Rowell, R. M. (1992). "Rheological creep properties of chemically modified wood. Relationship between dimensional and creep stability," *Wood and Fiber Science* 24(10) , 25-35.
- Otera, J. and Nishikido, J. (2010). "*Esterification: Methods, Reactions, and Applications*," Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, p. 320. DOI: 10.1002/9783527627622

- Owen, N. L. and Thomas, D. W. (1989). "Infrared studies of hard and soft woods," *Applied Spectroscopy* 43(3), 5. DOI: 10.1366/0003702894202760
- Ozdemir, T., Hiziroglu, S., Kocap, and Nar, M. (2015). "Adhesion strength of cellulosic varnish coated wood species as function of their surface roughness," *Advances in Materials Science and Engineering*. DOI: 10.1155/2015/525496
- Pagliaro, M. and Rossi, M. (2008). "The future of glycerol: New uses of a versatile raw material," *Royal Society of Chemistry*. DOI: 10.1039/9781847558305
- Pandey, K. K. and Pitman, A. J. (2003). "FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi," *International Biodeterioration & Biodegradation* 52(3), 151-160. DOI:10.1016/j.biortech.2015.07.088
- Panko, J. and Hitchcock, K. (2011). "Chemical Footprint: Ensuring Product Sustainability". *Air & Waste Manag. Assoc.* 1-4.
- Panshin A. J. and De Zeeuw C. (1980) Textbook of wood technology: Structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada (Vol. 4): McGraw-Hill (New York).
- Panshin, A. J., De Zeeuw, C. and Brown, H. P. (1964). "Textbook of Wood Technology: Structure, Identification, Properties, and Uses of the Commercial Woods of the United States and Canada", McGraw Hill, New York, 643 pp. ISBN: 0070484414
- Paukszta, D., Doczekalska, B., Ostrowski, A. and Bartkowiak, M. (2014). "Modification of rapeseed straw with organic acid anhydrides," *Journal of Composite Materials* DOI: 10.1177/0021998314534096
- Perez-Garcia, J., Lippke, B., Brigge, D., Wilson, J. B., Bowyer, J. and Meil, J. (2005). "The environmental performance of renewable building materials in the context of residential construction," *Wood and Fiber Science*, 37(CORRIM Special Issue), 3-17.
- Podgorski, L., Grüll, G., Truskaller, M., Lanvin, J. D., Georges, V. and Bollmus, S. (2010). "Wet and dry adhesion of coatings on modified and unmodified wood: Comparison of the pull-off test and the cross-cut test," *IRG 41st Annual Meeting*, Biarritz, France, 9-13 May.
- Pramanick, D. and Ray, T. T. (1988). "Synthesis and biodegradation of copolyesters from citric acid and glycerol," *Polymer Bulletin* 19(4), 365-370. DOI: 10.1007/BF00263938
- Puettmann, M. E. and Wilson, J. B. (2005). "Life-cycle analysis of wood products: Cradle-to-gate LCI of residential wood building materials," *Wood and Fiber Science*. 37(CORRIM Special Issue), 18-29.
- Rautkari, L. Kamke, F. and Hughes, M. (2011). "Density profile relation to hardness of viscoelastic thermal compressed (VTC) wood composite." *Wood Sci Technol* 45(4):693–705. doi:10.1007/s00226-010-0400-0
- Rautkari, L., Properzi, M., Pichelin, F. and Hughes, M. (2009). "Surface modification of wood using friction." *Wood Sci Technol* 43(3–4):291–299. doi:10.1007/s00226-008-0227-0
- Roos, S. (2015). "Toward sustainable use of chemicals in the textile industry: How life cycle assessment can contribute". Thesis for degree of licentiate of engineering. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. 1-44.
- Ross, R. J. (2010). "Wood handbook: Wood as an engineering material," GTR-190, USDA Forest Service, Madison, WI.

- Rosu, D., Bodirlau, R., Teaca, C. A., Rpsu, L. and Varganici, C. D. (2015). "Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action," *Journal of Cleaner Production* (in press). DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.07.092
- Roussel, C., Marchetti, V., Lemor, A., Wozniak, E., Loubinoux, B. and Gérardin, P. (2001). "Chemical modification of wood by polyglycerol/maleic anhydride treatment," *Holzforschung* 55(1), 56-62. DOI:10.1007/s00107-014-0787-7
- Rowell, R. M. (1984). "Penetration and reactivity of cell wall components," in: *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 175-210. DOI: 10.1021/ba-1984-0207.ch004.
- Rowell, R.M., Hart, S.V. and Esenther, G.R. (1979). "Resistance of alkylene-oxide-modified southern pine to attack by subterranean termites." *Wood Science*, 11(4), 271–274.
- Rozman, H. D., Kumar, R. N., Abdul Khalil, H. P. S., Abusamah, A. and Abu, R. (2006). "Chemical Modification of Wood with Maleic Anhydride and Subsequent Copolymerization with Diallyl Phthalate". *Journal of wood chemistry and technology*. 17 (4), 419-433.
- Salazar, J. and Meil, J. (2009). "Prospects for carbon-neutral housing: The influence of greater wood use on the carbon footprint of a single-family residence." *Journal of Cleaner Production*, 17, 1563-1571. DOI: 10.1016/j.jclepro.2009.06.006
- Sèbe, G. and De Jéso, B. (2000). "The dimensional stabilisation of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster*) by chemical reaction with organosilicon compounds," *Holzforschung* 54(5), 474-480. DOI: 10.1515/HF.2000.080
- Sèbe, G., Tingaut, P., Safou-Tchiama, R., Pétraud, M., Grelier, S. and De Jéso, B. (2004). "Chemical reaction of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster* Soland) with alkoxy silane molecules: A study of chemical pathways," *Holzforschung* 58(5), 511-518. DOI: 10.1515/HF.2004.078
- Shang, J., Yan, S. and Wang, Q. (2013). "Degradation mechanism and chemical component changes in *Betula platyphylla* wood by wood-rot fungi," *BioResources* 8(4), 6066-6077. DOI: 10.15376/biores.8.4.6066-6077
- Siau, J. F. (1984). "Transport processes in wood," *Springer Series in Wood Sciences Volume 2*, Springer-Verlag, Berlin, 248 p. DOI: 10.1007/978-3-642-69213-0
- Siau, J. F. (1995) *Wood: Influence of moisture on physical properties*: Virginia Polytechnic & State University, Department of Forest Products.
- Simard, E. (2009). *Les matériaux de construction résidentielle dans une perspective durable : Analyse comparative*. Centre universitaire de formation en environnement : Université de Sherbrooke, 179 p
- Sombatsompop, N., Yotinwattanakumtorn, C. and Thongpin, C. (2004). "Influence of Type and Concentration of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene and Impact Modifiers on Mechanical Properties of PP/Wood Sawdust Composites". *Journal of Apply Polymer Science*. 97, 475-485.
- Stamm, A.J. and Baechler, R.H. (1960). "Decay resistance and dimensional stability of five modified woods". *Forest Products Journal*, 10(1), 22–26.
- Stamm, A.J. (1964). "Wood and Cellulose Science." Ronald Press, New York, USA.
- Stamm, A.J. and Tarkow, H. (1947). "Dimensional stabilization of wood". *J. Phys Colloid Chem*. 51(2), 493-505.

- Stamm, A., J. and Seborg, R. M. (1936). "Minimizing wood shrinkage and swelling," *Industrial and Engineering Chemistry* 28 (10), 1164-1169. DOI: 10.1021/ie50322a009
- Statistics Canada, (2013). "L'industrie de la construction au Canada". Chapitre 6, pp. 1-10. <http://www.statcan.gc.ca/pub/11-402-x/2011000/pdf/construction-fra.pdf>
- Statistics Canada, (2012). "Section 3: Solid waste". <http://www.statcan.gc.ca/pub/16-201-x/2012000/part-partie3-eng.htm>
- Stevanovic, T., et Perrin, D. (2009). *Chimie du Bois*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 1, p. 241. ISBN 978-2-88074-799-2
- Subramanian, V., Ingwersen, W., Hensler, C. et Collie, H. (2012), «Comparing product category rules from different programs: learned outcomes towards global alignment », *International Journal of Life Cycle Assessment*, Vol. 17, N° 7, pp. 892-903.
- Swiss Centre for Life Cycle Inventories. 2013. Ecoinvent database V 2.2. <http://www.ecoinvent.org/database/>. 2012
- Swiss Centre for Life Cycle Inventories. 2015. Ecoinvent database V 3.0. <http://www.ecoinvent.org/database/>. 2015
- Teaca, C. A., Rosu, D., Bodîrilau, R. and Rosu, L. (2013). "Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements – A brief review," *BioResources* 8(1), 1478-1507. DOI: 10.15376/biores.8.1.1478-1507
- Terzi, E., Dogu, D., Kurt, F., Nami Kartal, S. and Green III, F. (2012). "Effects of leaching medium on leachability of wood preserving N'N-hydroxynaphthalimide (NHA)," *BioResources* 7(2), 1419-1430. DOI: 10.15376/BIORES.7.2.1419-1430
- Tereza, B. (2013) Les limites de l'ACV. Etude de la soutenabilité d'un biodiesel issu de l'huile de palme brésélienne. Gestion et manegement. Université Paris Dauphine - Paris IX
- Trenkel-Amoroso, J. (2008). "Synthesis, Degradation and practical applications of a glycerol/citric acid condensation" Thesis of Master Science. Oregon State University. pp. 1-53.
- Ueda, M., Matsuda, H. and Matsumoto, Y. (1994). "Chemical modification of wood by simultaneousoligoesterification and vinyl polymerisation under hot pressing". *Mokuzai Gakkaishi*, 40(7), 725–732.
- Uraki, Y., Hashida, K., Watanabe, N., Sano, Y., Sasaya, T. and Fujimoto, H. (1994). "Novel wood processing by maleic acid - glycerol mixture system: Improvement of water resistance and mechanical property of cellulose by the processing," *Journal of Wood Chemistry and Technology* 14(3), 429-449. DOI: 10.1080/02773819408003106
- Van Acker, J., Nurmi, A., Gray, S., Militz, H., Hill, C. A. S., Kokko, H. and Rapp, A. (1999). "Decay resistance of resin treated wood," Doc. No. IRG/WP 99-30206, International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden.
- Van Eetvelde, G., Orsler, R., Holland, G. and Stevens, M. (1995a). "Effect of leaching temperature and water acidity on loss of metal elements from CCA treated timber in aquatic applications. Part 1. Laboratory Scale Investigation," IRG/WP 95-50046, The Internal Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden.
- Van Eetvelde, G., J., H. W., Militz, H. and Steven, M. (1995b). "Effect of leaching temperature and water acidity on loss of metal elements from CCA treated timber in aquatic conditions. Part 2. Semi-industrial Investigation," IRG/WP 95-50040-13, The Internal Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden.

- Vargas, J.R.C. (2008), "Historia ampliada y comentada del análisis de ciclo de vida (ACV). Con una bibliografía sélecta", Revista de la Escuela Colombiana de Ingeniería, N°2, Octubre-diciembre de 2008, 37-70.
- Vick, C.B., Krzysik, A. and Wood, J.E. (1991). "Acetylated isocyanate-bonded flakeboards after accelerated aging. *Holz als Roh-und werkstoff*. 49 (6), 221-228.
- Vitosyté, J., Ukvalbergiené, K. and Keturakis, G. (2012). "The effects of surface roughness on adhesion strength of coated ash (*Fraxinus excelsior* L.) and birch (*Betula* L.) wood," *Materials Science* 18(4), 347-351. DOI: 10.5755/j01.ms.18.4.3094.
- Vivien, F-D., Lepart, J. et Marty, P. (2013). "L'évaluation de la durabilité", Paris : Quae, 268p.
- Weaver, J. W., Nielson, J. F. and Goldstein I. S. (1960). "Dimension stabilization of wood with aldehydes and related compounds," *Forest Products Journal* 10(6), 306-310.
- Weidema, B.P., Bauer, C., Hischier, R., Mutel, C., Nemecek, T., Vadenbo, C.O. et Wernet, G. (2011). Overview and Methodology. Dataquality guideline for theecoinvent database version 3, Ecoinvent Report, St Gallen: The Ecoinvent Centre, 163
- Wen, Z. (2012). "New uses for crude glycerin from biodiesel production". <http://articles.extension.org/pages/29264/new-uses-for-crude-glycerin-from-biodiesel-production>. Accessed in march 2013
- Westin, M., Rapp, A. O. and Nilson, T. (2004). "Durability of pine modified by 9 different methods," Doc. No. IRG/WP 04-40288, International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden.
- Williams, S. R. (2010). "Wood handbook, chapter 16: Finishing of wood. General technical report FPL-GTR-190". Madison, WI: US department of agriculture, forest service, forest products. pp. 1-37.
- Williams, S. R., Jourdain, C., Daisey, G. I., Springate, R. W. (2000). "Wood properties affecting finish service life". Forest products laboratory, Madison, WI. US. 902, 35-42.
- Wymelenberg, A. V., Gaskell, J., Mozuch, M., Sabat, G., Ralph, J., Skyba, O., Mansfield, S. D., Blanchette, R. A., Martinez, D., Gregoriev, I., Kersten, P. J. and Cullen, D. (2010). "Comparative transcriptome and secretome analysis of wood decay fungi *Postia placenta* and *Phanerochaete chrysosporium*," *Applied Environmental Microbiology* 76(11), 3599-3610. DOI: 10.1128/AEM.00058-10.
- Xiao, Z., Xie, Y., Militz, H. and Mai, C. (2010). "Effects of modification with glutaraldehyde on the mechanical properties of wood". *Holzforschung*, 64, 475-482.
- Xie, Y., Hill C. A. S., Xiao, Z., Mai, C. and Militz, H. (2010). "Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde". *Wood Sci. Technol.* (2011) 45 : 49-61
- Yang, C.-N., Hung, K.-C., Wu, T.-L., Yang, T.-C., Chen, Y.-L. and Wu, J.-H. (2014). "Comparison and characteristics of slicewood acetylation with acetic anhydride by liquid phase, microwave, and vapor phase reactions," *BioResources* 9(4), 6463-6475.
- Yang, F., Hanna, M. A. and Sun, R. (2012). "Value-added uses for crude glycerol-A byproduct of biodiesel production," *Biotechnology and Biofuels* 5, 13. DOI: 10.1186/1754-6834-5-13
- Yang, Q., Karlsson, O., Ahmed, S. A. and Moren, T. (2013). "Dimensional stability and water repellency of European aspen improved by oxidized carbohydrates," *BioResources* 8(1), 487-498. DOI: 10.15376/biores.8.1.487-498.

- Yan, Y., Dong, Y., Chen, H., Zhang, S. and Li, J. (2014). "Effect of catalyst and sodium hydroxide on glyoxal-treated wood". *BioResources*. 9(3), 4540-4551.
- Yasuda, R., Minato, K. and Norimoto, M. (1995). "Moisture sorption thermodynamics of chemically modified wood". *Holzforschung*, 49 (6), 548-554
- Yelle, D. J., Ralph, J., Lu, F., and Hammel, K. E. (2008). "Evidence for cleavage of lignin by a brown rot basidiomycete," *Environ. Microbiol.* 10(7) , 1844-9. DOI: 10.1111/j.1462-2920.2008.01605.x.
- Yong, F. L., Yi, X. L., Xiang, M. W. and Feng, H. W. (2010). "Improvement of durability of wood by maleic anhydride," *World Academy of Science, Engineering and Technology* 4(5), 67-70. DOI:10.1016/j.ibiod.2011.08.009
- Zeitler Fletcher, S. and De Jager, C. (2014). "Summary report: Survey of international tall wood buildings," Report for Forestry Innovation Investment (BC) and Binational Softwood Lumber Council (Canada-USA). p. 37.