



Étude du comportement physique des bois au-dessus et au-dessous du point de saturation des fibres

Thèse

Leandro Passarini

Doctorat en sciences du bois
Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Leandro Passarini, 2015

Résumé

Le but principal de ce travail fut d'étudier les changements des propriétés physiques et des relations eau-bois de quatre espèces de feuillus au-dessous et au-dessus du point de saturation des fibres (PSF). Deux espèces tropicales, une tempérée et une provenant de plantation, avec des plans ligneux très variables, furent étudiées. Dans un premier volet de ce travail, des échantillons des quatre espèces furent soumis à trois conditions de désorption à 21°C à partir de la saturation intégrale ou de l'état vert jusqu'à atteindre des humidités d'équilibre (H_{eq}) au-dessous du PSF. L'état de l'eau et la distribution de l'eau liée et liquide ont été analysés par résonance magnétique nucléaire et par imagerie par résonance magnétique (IRM). Le temps de relaxation transversale (T_2) a indiqué la présence d'eau liquide dans le bois au-dessous du PSF. L'IRM a permis d'identifier les éléments anatomiques où cette eau liquide pourrait être localisée. En outre, l'eau liée n'était pas répartie uniformément dans la structure du bois même à l'équilibre global, étant les tissus plus denses plus hygroscopiques que les plus légers. Les deux techniques ont révélé que l'anatomie du bois joue un rôle majeur dans le drainage et diffusion de l'eau. Le deuxième volet a étudié l'effet de quatre taux de désorption sur le comportement dimensionnel du bois d'*Eucalyptus saligna* dans une gamme de teneurs en humidité couvrant tout le domaine hygroscopique. Des taux de désorption plus lents ont entraîné des retraits plus élevés, mais ces différents taux n'ont pas changé la pente des courbes retrait- H_{eq} . Le collapse du bois fut plus important pour les taux de désorption plus lents et il fut plus grand dans la direction tangentielle. Le PSF établi par l'extrapolation de la portion linéaire des courbes retrait- H_{eq} ne s'est pas montré adéquat pour des espèces sujettes au collapse. Enfin, les résultats ont montré le phénomène de début de perte d'eau liée avant que toute l'eau liquide soit drainée.

Abstract

The main purpose of this work was to study the changes in the physical properties and in the wood-water relations of four hardwood species below and above the fiber saturation point (FSP). Two tropical, one temperate and one plantation grown species with high variable anatomical structure were investigated. In the first part of this work, samples of all species were destined to three desorption conditions at 21°C from full saturated state or from green condition until reach equilibrium moisture contents (EMC) below the FSP. The water state and the distribution of liquid and bound water were analysed by nuclear magnetic resonance and magnetic resonance (MR) microimaging. Transverse relaxation times T_2 showed entrapped liquid water below the FSP. The MR microimaging study allowed identifying in which anatomical elements this water could be located. Also, bound water was not uniformly distributed in wood structure even at a global EMC, being the denser tissues more hygroscopic than the lighter ones. Both techniques revealed that wood anatomy plays a major role in water drainage and diffusion. The second part of this work was dedicated to study the effect of four desorption rates on the dimensional behaviour of *Eucalyptus saligna* wood under a range of moisture contents covering the whole hygroscopic domain. Slower desorption rates implied higher shrinkages, but these different rates have not affected the slope of shrinkage-EMC curves. The collapse of *Eucalyptus saligna* wood was more important for slower desorption rates and it was greater in the tangential direction. The FSP determined by the extended linear portion of the shrinkage-EMC curves revealed to be not adequate for collapse-prone species. Finally, the results indicated the phenomenon of the beginning of the loss of bound water before all liquid water has been drained.

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Table des matières	vii
Liste des tableaux.....	xi
Liste des figures.....	xiii
Lexique	xix
Remerciements.....	xxiii
Avant-Propos	xxv
Introduction.....	1
Chapitre 1 - Revue de littérature.....	5
1.1 Les propriétés physiques du bois.....	5
1.2 Les relations eau-bois	5
1.2.1 La sorption d'humidité par le bois.....	6
1.2.2 L'hystérèse de sorption d'humidité	7
1.2.3 La condensation de l'eau dans la structure poreuse du bois	11
1.3 Le point de saturation des fibres (PSF).....	13
1.3.1 Méthodes pour la détermination du PSF.....	13
1.3.2 Facteurs qui affectent le PSF	16
1.4 Variations dimensionnelles du bois	16
1.5 Introduction à la résonance magnétique nucléaire (RMN) et à l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM).....	23
1.5.1 Le magnétisme nucléaire	23
1.5.2 Le phénomène de RMN.....	25
1.5.3 Le signal en RMN.....	30
1.5.4 Contraste en T ₁ , T ₂ et densité protonique	33
1.5.5 La formation de l'image	35
1.6 La résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée aux sciences du bois.....	42
1.7 L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) appliquée aux sciences du bois.....	48
1.8 Le collapse du bois	54
1.8.1 Définition et description	54
1.8.2 La formation du collapse	55
1.8.3 La relation entre le collapse et les gerces superficielles et internes.....	57

1.8.4 Susceptibilité des pièces de bois au collapse selon leur localisation dans l'arbre	58
1.8.5 Localisation du collapse dans les pièces de bois	58
1.8.6 Le collapse au niveau cellulaire	61
1.8.7 Facteurs qui favorisent la formation du collapse	61
1.8.8 L'anisotropie du collapse	63
1.8.9 Prévention et amélioration du collapse	64
1.8.10 Les <i>Eucalyptus</i> et le collapse	68
1.9 Objectifs et hypothèses de travail.....	70
1.9.1 Objectif général	70
1.9.2 Objectifs spécifiques	70
1.9.3 Hypothèses de recherche.....	71
 Chapitre 2 - A water state study in the wood structure of four hardwoods below fiber saturation point by NMR technique	 73
2.1 Résumé	73
2.2 Abstract	73
2.3 Introduction	74
2.4 Materials and methods	77
2.4.1 Experiments.....	78
2.4.2 NMR Analysis.....	79
2.5 Results and discussion.....	82
2.6 Conclusions	87
 Chapitre 3 - Distribution of the equilibrium moisture content in four hardwoods below fiber saturation point with magnetic resonance microimaging.....	 89
3.1 Résumé	89
3.2 Abstract	90
3.3 Introduction	90
3.4 Materials and methods	94
3.4.1 Experiments.....	95
3.4.2 MR microimaging analysis	96
3.4.3 Scanning Electron Microscopy Tests.....	98
3.5 Results and discussion.....	98
3.5.1 MR microimaging analyses.....	100
3.6 Conclusions	110
 Chapitre 4 - Effects of the desorption rate on the dimensional changes of <i>Eucalyptus saligna</i> wood	 113
4.1 Résumé	113
4.2 Abstract	114
4.3 Introduction	114

4.4 Materials and methods	116
4.4.1 Experiments	117
4.5 Results and discussion	118
4.5.1 Desorption rates	118
4.5.2 Dimensional changes and wood water relationships	120
4.6 Conclusions.....	126
Conclusion générale.....	127
Recommandations.....	131
Bibliographie	133
Annexe A: images obtenues à l'aide de l'IRM.....	147
Annexe B: images obtenues à l'aide de la MEB	153
Annexe C: images montrant le collapse observé au niveau macroscopique	165

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Classification de la stabilité dimensionnelle du bois selon le gonflement différentiel tangentiel (gT) et radial (gR) (d'après Noack et al. 1973).....	21
Tableau 1.2. Classification de la stabilité dimensionnelle du bois selon le coefficient de gonflement tangentiel (hT) et radial (hR) (d'après Noack et al. 1973).	21
Tableau 1.3. Humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) et valeurs de T_2 en fonction de l'humidité relative(RH) à 25°C pour le bois d'érable à sucre (d'après Almeida et al. 2007).....	47
Tableau 1.4. Humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) et valeurs de T_2 en fonction de l'humidité relative(RH) à 25°C pour le bois de hêtre à grandes feuilles (d'après Almeida et al. 2007).	47
Tableau 1.5. Humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) et valeurs de T_2 en fonction de l'humidité relative (RH) à 25°C pour le bois de huayruro (d'après Almeida et al. 2007).	47
Tableau 1.6. Compilation de principaux résultats des traitements avant séchage et leurs effets sur le collapse du bois.	66
Table 2.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in this experiment.....	79
Table 2.2. Equilibrium moisture content (EMC) and T_2 values as a function of RH at 21°C for the four hardwoods studied.	84
Table 3.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in this experiment (from Goulet and Hernández 1991).	96
Table 3.2. Parameters of MR microimaging used for each species and sorption condition.	98
Table 4.1. Steps of the four desorption conditions used for each group of <i>Eucalyptus saligna</i> wood samples.....	118
Table 4.2. EMC at the end of each step of desorption for the four experiments.	119
Table 4.3. Partial shrinkage, total shrinkage, and estimated collapse for the four desorption conditions.	121
Table 4.4. Fiber saturation point determined by the shrinkage intersection point method for the four desorption conditions.	125

Liste des figures

Figure 1.1. Représentation schématique de la distribution de l'humidité dans une section transversale d'une cellule de bois A) au-dessus du point de saturation des fibres (PSF), B) au PSF et C) au-dessous du PSF (d'après Skaar 1988).	6
Figure 1.2. Humidité d'équilibre du bois d'érable à sucre en fonction de l'humidité relative de l'air à 21°C (adapté de Goulet 1968).	9
Figure 1.3. Courbes caractéristiques du retrait du bois (d'après Panshin et de Zeeuw 1980).	18
Figure 1.4. Représentation des changements des valeurs du facteur m , selon les changements des dimensions des lumens des cellules. a) Cellule saturée en eau. P = paroi cellulaire; L = lumen cellulaire. b) cellule anhydre, sans changement de volume du lumen pendant le retrait. c) cellule anhydre, avec une augmentation du volume du lumen pendant le retrait. d) cellule anhydre, avec une diminution du volume du lumen pendant le retrait. e) hypothèse d'une cellule anhydre avec grande quantité de substances extractibles dans la paroi cellulaire, où le lumen n'a pas changé, mais le retrait externe est inférieur à b, c ou d (d'après Chafe 1987).	22
Figure 1.5. Représentation du moment cinétique S (spin) et du moment magnétique (μ) d'un nucléon en rotation autour de son propre axe (tiré de Kastler 2011).	24
Figure 1.6. Annulation des moments magnétiques comme conséquence de l'appariement des protons (+) et des neutrons (N). Cependant, dans le cas des atomes à nombre impair de nucléons, l'existence de nucléons non appariés sur une couche externe entraîne un moment magnétique élémentaire intrinsèque μ (tiré de Kastler 2011).	24
Figure 1.7. Action de l'onde RF sur le vecteur d'aimantation macroscopique M a) système en équilibre b) effet d'une impulsion de 90° sur le système en équilibre c) effet d'une impulsion de 180° sur le système en équilibre (tiré de Kastler 2011).	27
Figure 1.8. Repousse de l'aimantation longitudinale M_z en fonction du T_1 (tiré de Kastler 2011).	29
Figure 1.9. Repousse de l'aimantation transversale M_{xy} en fonction du T_2 (tiré de Kastler 2011).	30
Figure 1.10. (a) Captation du signal FID par l'antenne de réception (b) Représentation graphique de la décroissance du signal FID en fonction du temps (tiré de Kastler 2011). ..	31
Figure 1.11. Représentation du champ de vue, du plan de coupe, de la matrice, du voxel et du pixel en IRM (tiré de Kastler 2011).	36

Figure 1.12. T_2 de l'eau dans des copeaux de thuya occidental en fonction de la teneur en humidité. ○ (T_2 lent), ● (proportion de T_2 lent); □ (T_2 rapide) (adapté de Hsi et al. 1977). 45

Figure 1.13. Décroissance du signal de RMN par rapport au temps pour le bois de thuya géant (trois niveaux d'hydratation) et pour le bois de sapin Douglas (deux niveaux d'hydratation). Chaque courbe est constituée de trois composantes (T_2 lent, moyen et rapide) (adapté de Menon et al. 1987)..... 46

Figure 1.14. Images d'une branche de chêne pédonculé (*Quercus robur*) sous différents angles obtenues par IRM en 3D. Les régions plus claires indiquent une teneur en humidité plus élevée. La flèche indique des tissus conducteurs du bois et (*) représente des cernes déplacés. La barre d'échelle correspond à 5 mm (d'après Oven et al. 2011). 50

Figure 1.15. IRM tridimensionnelle de la densité apparente de l'eau liquide à six différents temps de drainage. Au début de l'expérience ($t=0$), les valeurs entre 0,6 et 0,8 et entre 0,3 et 0,5 représentent le bois initial et le bois final, respectivement (tiré et adapté d'Almeida et al. 2008)..... 52

Figure 1.16. Images transversales du bois d'érable à sucre obtenues par IRM à 96% d'HR. (a) Désorption à partir de la saturation intégrale ($H_{\text{éq}}= 31,1\%$) (b) Désorption à partir du PSF ($H_{\text{éq}}= 28,9\%$) (tiré de Hernández et Cáceres 2010). 53

Figure 1.17. Images transversales du bois d'érable à sucre obtenues par IRM à 86% d'HR. (a) Désorption à partir de la saturation intégrale ($H_{\text{éq}}= 21,8\%$) (b) Désorption à partir du PSF ($H_{\text{éq}}= 20,7\%$) (tiré de Hernández et Cáceres 2010). 53

Figure 1.18. Images transversales du bois d'érable à sucre obtenues par IRM à 76% d'HR. (a) Désorption à partir de la saturation intégrale ($H_{\text{éq}}= 17,1\%$) (b) Désorption à partir du PSF ($H_{\text{éq}}= 17,4\%$) (tiré de Hernández et Cáceres 2010). 54

Figure 1.19. Les étapes de l'évaporation de l'eau liquide et la formation du collapse dans les cellules du bois (adapté de Siau 1995)..... 56

Figure 1.20. À gauche, face transversale d'une planche sciée sur quartier d'*Eucalyptus nitens* montrant le défaut de la planche à laver causé par le collapse et les gerces internes. À droite, vue d'une planche de la même espèce sciée sur dosse montrant le collapse sur ses bords (d'après Blakemore et Northway 2009). 59

Figure 1.21. Gerces internes liées au collapse dans le bois initial d'*Eucalyptus* sp. (tiré de Blakemore et Northway 2009). 60

Figure 1.22. Gerces superficielles induites par le collapse dans le bois initial d'une planche d'*Eucalyptus nitens* sciée sur dosse (d'après Blakemore et Northway 2009)..... 60

Figure 2.1. Signal intensity (arbitrary units) as a function of total echo time. (a) Specimens equilibrated in desorption at 90% RH. (b) Specimens equilibrated in desorption at 76% RH. (c) Specimens equilibrated in desorption at 58% RH.....	82
Figure 2.2. Equilibrium moisture content (EMC) obtained in desorption as a function of RH at 21°C for the four species studied (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).	84
Figure 3.1. Equilibrium moisture content (EMC) obtained in desorption as a function of relative humidity (RH) at 21°C for the four hardwoods studied (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).....	99
Figure 3.2. Transverse MR microimages of <i>Eucalyptus saligna</i> samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ¹ H concentration distribution with a global EMC of 25.8%, and (b) corresponding distribution of T ₂ values (c) SEM image of the section indicated by the white squares in (a) and (b).....	101
Figure 3.3. Transverse MR microimages of huayruro samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ¹ H concentration distribution with a global EMC of 19.1%, and (b) corresponding distribution of T ₂ values (c) SEM image of the same section indicated by the white rectangles in (a) and (b).	105
Figure 3.4. Transverse MR microimages of cachimbo samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ¹ H concentration distribution with a global EMC of 20.7%, and (b) corresponding distribution of T ₂ values (c) SEM image of the same section indicated by the white rectangles in (a) and (b).	107
Figure 3.5. Transverse MR microimages of red oak samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ¹ H concentration distribution with a global EMC of 21.9%, and (b) corresponding distribution of T ₂ values (c) SEM image of the same section indicated by the white rectangles in (a) and (b).	109
Figure 4.1. Loss of MC at each step of the four desorption conditions as function of time of experiment.	119
Figure 4.2. Radial shrinkage of <i>Eucalyptus saligna</i> wood as a function of EMC at 21°C. The symbols in the x-axis represent the FSP estimated by the shrinkage intersection point method (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).	121
Figure 4.3. Tangential shrinkage of <i>Eucalyptus saligna</i> wood as a function of EMC at 21°C. The symbols in the x-axis represent the FSP estimated by the shrinkage intersection point method (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).	122
Figure 4.4. Volumetric shrinkage of <i>Eucalyptus saligna</i> wood as a function of EMC at 21°C. The symbols in the x-axis represent the FSP estimated by the shrinkage intersection point method (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).	122

Figure A.1. Images d'IRM d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> équilibré à 76% d'HR (18,0% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).....	148
Figure A.2. Images d'IRM d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> équilibré à 58% d'HR (13,3% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).....	148
Figure A.3. Images d'IRM d'une section transversale du bois de huayruro équilibré à 76% d'HR (16,3% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).	149
Figure A.4. Images d'IRM d'une section transversale du bois de huayruro équilibré à 58% d'HR (12,4% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).	149
Figure A.5. Images d'IRM d'une section transversale du bois de cachimbo équilibré à 76% d'HR (16,4% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).	150
Figure A.6. Images d'IRM d'une section transversale du bois de cachimbo équilibré à 58% d'HR (12,3% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).	150
Figure A.7. Images d'IRM d'une section transversale du bois de chêne rouge équilibré à 76% d'HR (16,0% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).....	151
Figure A.8. Images d'IRM d'une section transversale du bois de chêne rouge équilibré à 58% d'HR (11,8% H _{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹ H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T ₂ (b).....	151
Figure B.1. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x80).....	154
Figure B.2. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x170).....	154
Figure B.3. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x220).....	155
Figure B.4. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x1000).....	155
Figure B.5. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x1500).....	156

Figure B.6. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x2000).	156
Figure B.7. Image d'une section transversale du bois d' <i>Eucalyptus saligna</i> obtenu par MEB (x5000).	157
Figure B.8. Image d'une section transversale du bois de huayruro obtenu par MEB (x60).	158
Figure B.9. Image d'une section transversale du bois de huayruro obtenu par MEB (x100).	158
Figure B.10. Image d'une section transversale du bois de huayruro obtenu par MEB (x250).	159
Figure B.11. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x80).	160
Figure B.12. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x250).	160
Figure B.13. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x300).	161
Figure B.14. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x1200).	161
Figure B.15. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x65).	162
Figure B.16. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x140).	162
Figure B.17. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x300).	163
Figure B.18. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x2500).	163
Figure B.19. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x6000).	164
Figure C.1. Échantillon d' <i>Eucalyptus saligna</i> (groupe 1, 33% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique.	166
Figure C.2. Échantillon d' <i>Eucalyptus saligna</i> (groupe 1, 33% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique.	166

Figure C.3. Échantillon d'*Eucalyptus saligna* (groupe 4, 86% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique. 167

Figure C.4. Échantillon d'*Eucalyptus saligna* (groupe 4, 86% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique. 167

Lexique

\vec{M}_Z	Aimantation longitudinale
\vec{M}_{Z0}	Aimantation longitudinale à l'équilibre
\vec{M}	Aimantation macroscopique horizontale
\vec{M}_{xy} (ou \vec{M}_T)	Aimantation transversale
BP	Bande passante
FOV	Champ de vue (<i>field of view</i>)
\vec{B}_1	Champ électromagnétique tournant
\vec{B}_0	Champ magnétique statique
T/R	Coefficient d'anisotropie
h_R	Coefficient de gonflement radial
h_T	Coefficient de gonflement tangentiel
R	Constante des gaz parfaits (= 8,31 J/mol/K)
C	Contraste
ρ	Densité protonique
m	Facteur de gonflement
$f(v)$	Fonction liée au flux dans les voxels
ω_0	Fréquence angulaire de Larmor (\vec{B}_0)
ω_r	Fréquence de rotation (\vec{B}_1)
g_R	Gonflement différentiel radial
g_T	Gonflement différentiel tangentiel
G_φ	Gradient de codage de phase
G_ω	Gradient de lecture
G_{SS}	Gradient de sélection de coupe
$H_{\text{éq}}$	Humidité d'équilibre du bois
HR	Humidité relative de l'air
IRM	Imagerie par résonance magnétique nucléaire
\vec{M}_{xy_m}	Intensité maximale de la composante transversale de l'aimantation
MEB	Microscopie électronique à balayage
\vec{S}	Moment cinétique (spin)
$\vec{\mu}$	Moment magnétique
E1	Niveau de basse énergie
E2	Niveau de haute énergie
Nex	Nombre d'accumulations ou d'excitations
Cf	Nombre de colonnes de la matrice image

Lp	Nombre de lignes de la matrice image
RF	Onde de radiofréquence
PSF	Point de saturation des fibres
Ψ	Potentiel hydrique
Γ	Rapport gyromagnétique
S/B	Rapport signal bruit
R	Rayon du ménisque capillaire
T ₁	Relaxation longitudinale
T ₂	Relaxation transversale
T ₂ *	Relaxation transversale (FID)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
CPMG	Séquence Carr-Purcell Meiboom-Gill
S	Signal
FID	Signal de précession libre (<i>free induction decay</i>)
S _{se}	Signal en écho de spin
($\vec{M}T'm$)	Signal mesuré de l'intensité maximale de la composante transversale de l'aimantation
T	Température
TE	Temps d'écho
TR	Temps de répétition
S	Tension superficielle
V _{vox}	Volume du voxel
V _w	Volume molaire du liquide sorbé

« Renda-se como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece, como eu mergulhei. Pergunte, sem querer a resposta, como estou perguntando. Não se preocupe em entender. Viver ultrapassa todo o entendimento »

Clarice Lispector

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, le professeur Roger E. Hernández, pour sa patience, ses conseils toujours pertinents et constructifs, et pour me transmettre son expérience tout au long de mon doctorat.

Au professeur Yves Fortin, qui m'a transmis sa passion pour la recherche et qui m'a fortement encouragé. Aux professeurs Alain Cloutier et Bernard Riedl pour leurs précieuses suggestions et pour participer à toutes les étapes de mon doctorat.

À Cédric Malveau, attaché de recherche au laboratoire de RMN, département de Chimie de l'Université de Montréal, pour sa précieuse contribution aux expériences de RMN et IRM et pour répondre à toutes mes questions.

Aux stagiaires de baccalauréat Cassandra Lafond et Marie-Joël Bergeron-Savard, pour leur aide à l'exécution de mes travaux aux laboratoires.

À tous les techniciens du Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR), en spécial à Luc Germain, pour la préparation irréprochable des échantillons et à Éric Rousseau, pour sa précision dans la conception et exécution des montages.

À tous les employés du CRMR, spécialement à Colette Bourcier, Guylaine Bélanger et Marthe Larouche, pour leur amitié, encouragement et disponibilité tout au long de mon séjour à Québec.

À tous mes collègues du CRMR qui ont partagé avec moi de bons et de moins bons moments, tant au travail que dans la vie personnelle.

Au Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) pour le support financier de mon doctorat. À la Faculté de foresterie, de géographie et de géomatique (FFGG) et le CRMR qui m'ont offert un support financier par le biais de bourses de soutien pour les déplacements effectués lors des conférences.

À toute ma famille, qui a fait d'énormes efforts pour me donner une bonne éducation et formation pendant toute ma vie.

À Erika, mon épouse, pour être toujours à mes côtés et pour m'appuyer en toutes occasions.

Avant-Propos

Ce document se présente sous la forme d'une thèse de publications. Il a été conçu selon les critères de présentation adoptés par le comité du programme de 2^{ème} et 3^{ème} cycles en Sciences du bois de l'Université Laval. On retrouve dans cet ouvrage trois articles rédigés en anglais présentés dans les chapitres 2, 3 et 4 :

- Chapitre 2 : Passarini, L., C. Malveau et R.E. Hernández. 2014. *Water state study of wood structure of four hardwoods below fiber saturation point with nuclear magnetic resonance*. Wood and Fiber Science, 46(4): 480-488.
- Chapitre 3 : Passarini, L., C. Malveau et R.E. Hernández. 2015. *Distribution of the equilibrium moisture content in four hardwoods below fiber saturation point with magnetic resonance microimaging*. Wood Science and Technology. DOI 10.1007/s00226-015-0751-7.
- Chapitre 4 : Passarini, L. et R.E. Hernández. 2015. *Effects of the desorption rate on the dimensional changes of Eucalypts saligna wood*. Sera soumis sous peu à Wood Science and Technology.

Les résultats de cet ouvrage furent également présentés lors des conférences et congrès suivants :

- 57th SWST (Society of Wood Science and Technology) International Convention, tenue à Zvolen, Slovaquie, du 23 au 27 juin 2014. Présentation orale (chapitre 3).
- 5th European Conference on Computational Mechanics (ECCM), tenu à Barcelone, Espagne du 20 au 25 juillet 2014. Présentation sous forme d'affiche scientifique (chapitre 2).
- 68th Forest Products Society International Convention, tenu à Québec, du 10 au 14 août 2014. Présentation orale (chapitre 4).

Comme premier auteur de ces articles, j'ai réalisé la planification du travail, la revue de littérature, la préparation des échantillons, les essais au laboratoire, la prise et l'analyse des

données, ainsi que la rédaction des publications. Le directeur de ma thèse, le professeur Roger E. Hernández, en tant que coauteur des articles, fut responsable de m'encadrer et de me conseiller pendant toutes ces étapes. En plus, il a fait la révision et les corrections des manuscrits. Cédric Malveau, coauteur des chapitres 2 et 3, a collaboré à l'exécution et à l'analyse de données des essais, ainsi qu'à la révision des versions initiales de ces articles.

Introduction

Depuis que Tiemann a introduit le concept de point de saturation des fibres en 1906, plusieurs travaux portant sur cette question clé en sciences du bois furent réalisés. Initialement, le point de saturation des fibres était défini comme la teneur en humidité à laquelle les parois cellulaires sont saturées d'eau liée tandis que les lumens des cellules sont dépourvus d'eau liquide. En désorption, à partir de ce point, l'eau liée commence à sortir de la paroi cellulaire, ce qui produit une variation des propriétés physiques et mécaniques du bois. Cependant, ce concept fut remis en question avec l'avancement de la recherche et l'amélioration des techniques et des équipements en sciences du bois. La découverte principale fut qu'il était possible que l'eau liquide soit présente dans le bois même au-dessous du point de saturation des fibres. Ainsi, le retrait et la hausse des propriétés mécaniques peuvent, pour certaines espèces et conditions, avoir lieu en présence d'eau liquide. Cette eau resterait enfermée dans les structures les moins perméables ou les plus isolées du bois.

Des études récentes ont utilisé la technique de la résonance magnétique nucléaire et de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire pour étudier la distribution et le mouvement de l'eau dans le bois. Ces techniques non invasives et non destructives, malgré les résultats prometteurs déjà obtenus, nécessitent de se développer davantage, surtout en relation à l'augmentation de la résolution spatiale des images et à l'accessibilité aux équipements à un moindre prix.

L'imagerie par résonance magnétique a permis de découvrir, par exemple, pour l'érable à sucre, une espèce tempérée avec une structure anatomique relativement simple, que l'eau liquide semblait rester enfermée dans les bouts des lumens des fibres ligneuses simpliciponctuées, ou même dans les espaces intercellulaires associés à ces éléments à des humidités d'équilibre au-dessous du point de saturation des fibres.

Cette découverte permettrait d'ouvrir un vaste éventail de possibilités de recherche en physique du bois, notamment en ce qui concerne les espèces tropicales. Celles-ci sont largement utilisées dans des pays en développement, mais leurs propriétés physiques sont encore méconnues. L'utilisation de la résonance magnétique et de l'imagerie afin d'examiner en détail les relations eau-bois permettra ainsi de fournir des informations utiles pour leur séchage et une utilisation plus rationnelle et technologique dans le but ultime de mieux gérer les forêts tropicales.

L'utilisation des bois provenant de plantations s'avère aussi une autre avenue de protéger les écosystèmes tropicaux. Dans ce contexte, les *Eucalyptus* jouent un rôle majeur, étant donné leur grand potentiel de croissance, adaptabilité et facilité d'aménagement. Actuellement, les *Eucalyptus* sont les feuillus les plus plantés au monde, étant présents dans des régions tempérées, tropicales et subtropicales. Néanmoins, le bois d'*Eucalyptus* est imperméable, difficile de sécher et susceptible à plusieurs défauts de séchage. Parmi ceux-ci, les gerces internes et le collapse méritent une attention particulière. Le collapse est associé principalement aux tensions capillaires qui surgissent dans les premières étapes du séchage, sous de teneurs élevées en humidité et en présence de l'eau liquide. Il est responsable de pertes financières importantes pour l'industrie de transformation du bois massif de ces espèces.

Le présent travail est constitué de deux volets. Le premier volet vise à développer une compréhension minutieuse des mécanismes fondamentaux des relations eau-bois, dévoilés par la résonance magnétique nucléaire et par l'imagerie par résonance magnétique nucléaire. Afin de mettre l'accent sur la grande hétérogénéité des propriétés physiques des bois des feuillus et de donner une plus grande ampleur au travail, une espèce tempérée naturelle de l'Amérique du Nord, deux espèces provenant de l'Amazonie péruvienne et une espèce d'*Eucalyptus* de plantation furent choisies. Étant donné le rôle écologique et économique joué de nos jours par les *Eucalyptus* et les pertes financières d'envergure entraînées par leurs défauts de séchage, le deuxième volet est consacré à l'étude de l'effet

de différents taux de désorption sur le retrait et sur le collapse du bois d'*Eucalyptus*. L'étude des relations eau-bois sous une large gamme de teneurs en humidité au-dessous et au-dessus du point de saturation des fibres fut également abordée dans ce volet.

Chapitre 1 - Revue de littérature

1.1 Les propriétés physiques du bois

La physique du bois s'intéresse aux propriétés générales de ce matériau (masse volumique, porosité et hygroscopicité), ainsi qu'à ses propriétés physico-chimiques, mécaniques, thermiques, calorifiques, électriques, acoustiques et optiques. Les propriétés physiques sont déterminées par des facteurs associés directement à l'organisation des éléments composant la structure du bois. Selon Panshin et de Zeeuw (1980), les principaux facteurs qui influencent les propriétés physiques du bois sont la masse volumique, la teneur en humidité, la composition chimique, l'arrangement et l'orientation des constituants de la paroi cellulaire dans les cellules, le type, la taille, la proportion et la disposition des cellules composant les tissus ligneux.

1.2 Les relations eau-bois

Comme mentionné précédemment, une des principales propriétés du matériau bois est son hygroscopicité. Cette caractéristique affecte considérablement ses propriétés physico-mécaniques. La connaissance du comportement hygroscopique du bois s'avère ainsi fondamentale pour l'utilisation adéquate et efficace de cette ressource naturelle.

L'eau existe dans la structure du bois sous trois états (figure 1.1). L'eau liquide, ou l'eau capillaire, est présente dans les micropores des parois cellulaires, dans les lumens des cellules et dans les espaces intercellulaires. Cette eau est soumise à l'action de la pression capillaire et se différencie ainsi de l'eau liquide à l'état libre. Une deuxième forme d'eau est l'eau liée, laquelle est adsorbée par les sites libres de sorption ou par les groupes hydroxyles présents principalement dans les macromolécules d'hémicellulose, de cellulose amorphe et aussi, dans une moindre mesure, associées à la lignine et la surface

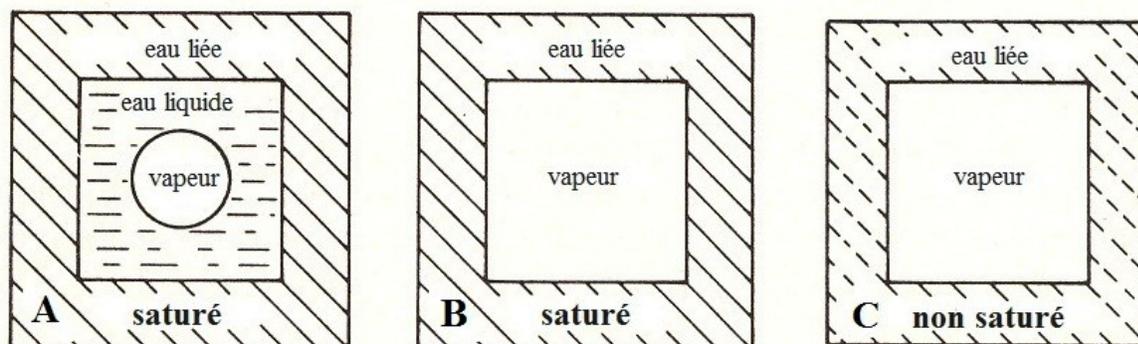


Figure 1.1. Représentation schématique de la distribution de l'humidité dans une section transversale d'une cellule de bois A) au-dessus du point de saturation des fibres (PSF), B) au PSF et C) au-dessous du PSF (d'après Skaar 1988).

des parties cristallines de la cellulose. L'eau peut également se trouver sous forme de vapeur dans les lumens et les micropores des parois cellulaires (Stamm 1964; Navi et Heger 2005). Selon Dvinskikh et al. (2011), les molécules d'eau situées dans les parois cellulaires ont des propriétés distinctes de celles de l'eau liquide. Par ailleurs, l'eau liée a une activité plus faible, sa dynamique moléculaire est plus lente, tel qu'il ressort des études faites par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou par relaxation diélectrique.

1.2.1 La sorption d'humidité par le bois

Le terme sorption d'humidité fait référence à la fois aux phénomènes d'adsorption et de désorption ou lorsqu'aucune distinction n'est faite entre le gain ou la perte de l'eau (Stamm 1964). La compréhension de ce phénomène est essentielle pour prévoir et décrire le comportement du bois lors du séchage, de l'entreposage et de son utilisation dans le but d'assurer l'obtention de produits de qualité (Riley et al. 2008; Sargent et al. 2010).

Premièrement, il faut faire la distinction entre l'absorption et l'adsorption. Dans le cas de l'absorption, le liquide est retenu dans de gros capillaires d'un solide poreux par de forces de tension superficielle comme, par exemple, l'absorption de l'eau liquide par le bois au-

dessus du PSF. Dans cette circonstance, les molécules d'eau sont faiblement retenues par la structure poreuse et ainsi son évaporation requiert peu d'énergie. D'autre part, l'adsorption peut avoir lieu sur des matériaux poreux, de la poudre fine et du gel gonflant. Les substances, en plus d'être sous forme liquide comme dans le cas de l'absorption, peuvent être sous forme de gaz et de vapeur. L'adsorbant retient l'absorbat par des forces d'attraction plus intenses que celles de cohésion du propre absorbat en soi (Stamm 1964). La désorption caractérise le phénomène inverse de l'adsorption, c'est-à-dire la perte de l'absorbat présent dans l'adsorbant (Stamm 1964).

On discutera ainsi davantage de l'adsorption en raison de l'importance de ce phénomène pour le bois au-dessous du PSF, où les propriétés physiques et mécaniques du bois varient en fonction du changement de la teneur en humidité. Le gel de silice et le charbon constituent des exemples de matériaux hautement adsorbants, autres que le bois et le papier.

Pour le gel de silice et le charbon, l'absorbat ne provoque pas du gonflement, car ces matériaux possèdent un grand volume d'espaces submicroscopiques permanents (Stamm 1964). En revanche, le bois est un matériel qui gonfle, car l'eau pénètre dans ses parois cellulaires et y ajoute son volume, en formant une solution solide. Selon Stamm (1964), de nouveaux capillaires (capillaires transitoires) sont alors formés pendant l'adsorption pour ensuite disparaître lors de la désorption. Cela permet d'augmenter de 1000 fois l'aire de contact du bois avec l'eau par rapport à la surface microscopique visible préexistante. L'adsorption par des matériaux gonflants comme le bois est beaucoup plus lente puisque la diffusion doit se réaliser dans la solution solide sous un changement constant de gradient d'humidité (Stamm 1964).

1.2.2 L'hystérèse de sorption d'humidité

L'humidité d'équilibre du bois ($H_{\text{éq}}$) est définie comme la teneur en humidité dans laquelle le bois ni gagne ni perd de l'eau, c'est-à-dire il existe un équilibre entre l'humidité et l'humidité relative (HR) de l'air que l'entoure (FPL 2010). L'HR joue ainsi un rôle

essentiel sur l' $H_{\text{éq}}$ du bois, mais d'autres facteurs comme la température, l'état de sorption (adsorption ou désorption), les contraintes mécaniques, l'espèce, la densité et la teneur en extraits peuvent aussi l'influencer (Siau 1995).

La façon dont l'équilibre est obtenue, soit à partir de l'adsorption ou de la désorption, fait que l' $H_{\text{éq}}$ puisse être située entre deux valeurs limites. Ce phénomène s'appelle hystérèse de la sorption d'humidité dans le bois (Goulet 1967) (du grec *husterêsis*, retard). Cela implique qu'à une HR donnée, l' $H_{\text{éq}}$ en adsorption à partir de l'état anhydre sera toujours inférieure à celle atteinte à partir de la désorption. En d'autres mots, l' $H_{\text{éq}}$ dépend des conditions auxquelles le bois fut soumis auparavant et non seulement des conditions actuelles. Une conséquence pratique de ce phénomène est qu'une certaine variation de l'HR peut entraîner, dans certaines limites, peu ou aucune variation de l' $H_{\text{éq}}$, ce qui est important pour la stabilité dimensionnelle des produits du bois lors d'un changement de l'air ambiant (Schniewind 1956). La figure 1.2 montre l'humidité d'équilibre du bois d'érable à sucre en fonction de l'HR de l'air à 21°C.

La condensation capillaire (discutée dans la section 1.2.3) peut expliquer partiellement le phénomène de l'hystérèse de la sorption à des valeurs élevées d'HR. Quand un ménisque recule dans un capillaire effilé (désorption), l'angle de contact de l'eau du ménisque avec la paroi cellulaire sera inférieur à celui lorsque le ménisque avance (adsorption). Conséquemment, pour un rayon de ménisque et HR déterminés, il va y avoir plus d'eau dans les capillaires pendant la désorption que pendant l'adsorption (Skaar 1988).

Une autre explication du phénomène de l'hystérèse à des teneurs en humidité élevées est donnée par Fortin (1979). Selon cet auteur, la structure poreuse du bois est constituée de grandes cavités interconnectées par des canaux étroits. Cet écart de dimensions entre les cavités et les canaux provoque l'apparition de l'effet de la bouteille d'encre. Dans ce cas, la désorption a tendance à être contrôlée par des valeurs plus petites de potentiel hydrique (Ψ), c'est-à-dire par les pores les plus petits tandis, que l'adsorption a tendance à être régie par

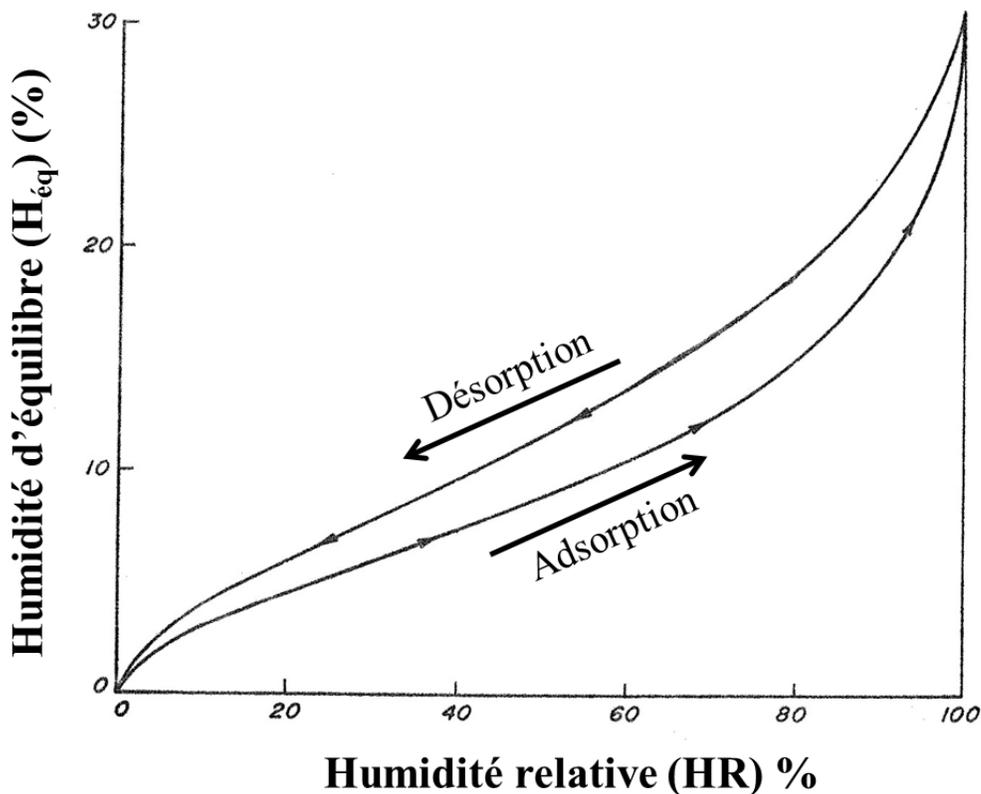


Figure 1.2. Humidité d'équilibre du bois d'érable à sucre en fonction de l'humidité relative de l'air à 21°C (adapté de Goulet 1968).

des valeurs plus grandes de Ψ , c'est-à-dire par les plus gros pores. Ainsi, la courbe de désorption est énormément affectée par le diamètre des canaux connectant les cavités cellulaires tandis que celle d'adsorption est déterminée par le diamètre des cavités (Almeida 2006).

Des études ultérieures de la sorption d'humidité du bois ont corroboré les affirmations données par Siau (1995) et Skaar (1988) en ce qui concerne la question de l'existence ou non d'une valeur de PSF précise pour chaque espèce (Menon et al. 1987; Goulet et Hernández 1991; Hernández et Bizoñ 1994; Hernández et Pontin 2006; Almeida et

Hernández 2006a, 2006b; Hernández et Cáceres 2010). Ces chercheurs ont également rapporté l'existence du phénomène de l'hystérèse à la saturation d'humidité, lequel agit sur la sorption d'humidité au-dessus de 65% d'HR pour le cas du tilleul (Stamm 1971) et 63% d'HR pour l'érable à sucre (Hernández 1983). Ce comportement du bois entraîne, pendant la désorption, la perte de l'eau liée avant que ses cavités cellulaires soient vidées d'eau liquide. Menon et al. (1987) se sont servis de la RMN et des analyses anatomiques pour étudier la distribution de l'eau pendant le séchage du bois de sapin de Douglas et de cèdre de l'ouest. Ils ont constaté la présence de l'eau liquide dans les lumens de rayons et des trachéides jusqu'à 9% de teneur en humidité, tandis que l'eau liée a commencé à sortir des parois cellulaires à 31% d'humidité. Selon Hernández et Bizoñ (1994), les retraits radial, tangentiel et volumique de l'érable à sucre ont débuté à une H_{eq} de 42% tandis que le PSF était de 31%, ce dernier déterminé à partir d'une adsorption au-dessus de l'eau. Il restait donc 11% d'eau liquide dans les cavités cellulaires au moment où la perte de l'eau liée a débuté. Ce retrait au-dessus du PSF fut aussi observé par Almeida et Hernández (2006b) pour le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britton). Dans ce cas, la perte de l'eau liée a commencé à 41% d' H_{eq} , alors que le PSF était estimé à 29%. Ces chercheurs expliquent que l'ampleur de la région où a lieu la perte de l'eau liée en présence de l'eau liquide varie selon l'espèce en raison de la dimension et distribution des micropores et de la proportion de différents tissus ligneux. D'autres études ont montré que l' H_{eq} déclenchant le retrait fut de 36% pour le pumaquiro (*Aspidosperma macrocarpon* Mart.), 40% pour le hêtre (*Fagus grandifolia*), 43% pour le congona (*Brosimum alicastrum* Swartz), 52% pour le tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke), 56% pour le cachimbo (*Cariniana domesticata* [C. Martius] Miers) et 77% pour le huayruro (*Ormosia coccinea* Jackson) (Hernández et Pontin 2006; Almeida et Hernández 2006a). Les PSF de ces espèces sont tous au-dessous de ces valeurs. Zhang et al. (2013) en étudiant la migration de l'eau pendant le séchage du bois du tulipier de Virginie à partir de la RMN ont constaté que la quantité de l'eau liée commence à diminuer au-dessous de 46% d'humidité. D'après Hernández et Bizoñ (1994), Hernández et Pontin (2006) et Almeida et Hernández (2006a, 2006b), l'eau liquide restant encore dans le bois pourrait être enfermée dans les cellules les moins perméables. Certains auteurs ont aussi indiqué que les rayons sont les voies d'écoulement les moins perméables des feuillus

(Wheeler 1982; Siau 1984). Par contre, Hernández et Cáceres (2010), à l'aide de la micro-imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) et de la microscopie électronique à balayage (MEB), ont observé que l'eau liquide dans le bois d'érable à sucre serait logée dans les bouts des lumens des fibres ligneuses simpliciponctuées, ou même dans les espaces intercellulaires associés à ces éléments.

1.2.3 La condensation de l'eau dans la structure poreuse du bois

L'isotherme d'adsorption a une tendance à augmenter fortement à des HR proches de 100% (Skaar 1988; Siau 1995). Cela peut être dû à la condensation de l'eau, qui a lieu d'abord dans les capillaires plus petits et ensuite dans les plus grands (Stamm 1971). Skaar (1988) explique que la condensation d'eau peut se produire au-dessous de 100% d'HR comme une conséquence de l'HR inférieure à l'unité sur un ménisque air-eau concave. La présence de substances solubles dans l'eau dans les cavités cellulaires peut aussi réduire l'HR à laquelle la vapeur d'eau peut se condenser (Skaar 1988). L'équation de Kelvin (1.1) donne la relation entre le rayon du ménisque capillaire (r) et l'HR (Skaar 1988).

$$r = \frac{2V_w S}{RT \ln\left(\frac{100}{HR}\right)} \quad (1.1)$$

Où:

V_w est le volume molaire du liquide sorbé (m^3/mol);

S est la tension superficielle (J/m^2);

R est la constante des gaz parfaits ($\text{J}/\text{mol.K}$);

T est la température (K);

Skaar (1988) questionne la validité de cette équation au-dessous de 80% d'HR. Pour cette HR, le rayon du capillaire calculé est de 4,9 nm, c'est-à-dire à peu près 15 fois le diamètre de la molécule d'eau (0,3 nm). Dans ce cas, le concept de tension superficielle de l'eau, lequel présume que de grandes quantités de molécules y sont impliquées, n'est plus

applicable (Skaar 1988). Pour Cloutier et Fortin (1991), cette équation n'est pas valide à de basses HR en raison du fait que l'effet de forces de sorption sur le Ψ est plus important que l'effet des forces capillaires.

Skaar (1988) interprète l'équation de Kelvin à partir de l'attraction existante entre les molécules d'eau superficielles et celles non superficielles quand la courbature du ménisque change (lors de la désorption, par exemple). Dans une situation d'interface air-eau plane, il y a plus de chances que les molécules proches de la surface puissent s'échapper par rapport à celles proches à une surface concave. Les molécules peuvent s'échapper d'une surface plane à presque n'importe quel angle, tandis que celles à partir d'une surface concave peuvent se heurter à nouveau avec la surface et être reprises. De cette façon, une quantité plus petite de molécules d'eau va s'échapper d'une surface courbe que d'une surface plane (Skaar 1988).

Une autre possible interprétation de l'équation de Kelvin est que les molécules proches de la surface concave ont plus de molécules voisines et ainsi il existe une force de cohésion plus forte. L'énergie potentielle d'une molécule de la surface est donc à un niveau inférieur et l'énergie cinétique que cette molécule doit atteindre pour s'évaporer est plus grande, ce qui implique une pression de vapeur plus petite (Skaar 1988).

Thygesen et al. (2010) et Engelund et al. (2010) ont trouvé que, même sous des HR très élevées, la condensation de l'eau capillaire ne joue pas un rôle majeur dans la sorption au-dessous du PSF pour le bois d'épinette de Norvège. De plus, les faibles quantités d'eau condensée étaient localisées dans les ponctuations aréolées et dans les extrémités pointues des trachéides et pas adsorbées dans les sites spécifiques de sorption (Engelund et al. 2010). Pour l'érable à sucre, des interprétations semblables concernant l'emprisonnement de l'eau liquide dans les bouts des lumens au-dessous du PSF ont été rapportées par Hernández et Cáceres (2010).

1.3 Le point de saturation des fibres (PSF)

Le PSF représente un concept important et indissociable de l'hygroscopicité du bois. Tiemann (1906) l'a défini comme étant la teneur en humidité à laquelle les parois cellulaires sont saturées d'eau liée, tandis que les lumens des cellules sont dépourvus d'eau liquide. En d'autres mots, le PSF représente un point de transition entre l'eau liée (celle dont les forces d'attraction au bois sont plus élevées que celles de cohésion entre les molécules d'eau) et l'eau liquide (Stamm 1971). Depuis le travail de Tiemann (1906), de nombreuses études et discussions sur ce concept furent faites (Barkas 1935; Stone et Scallan 1967; Menon et al. 1987; Skaar 1988; Hernández et Bizoñ 1994; Babiak et Kúdela 1995; Siau 1995; Almeida et Hernández 2006a, 2006b; Hernández et Pontin 2006; Hernández 2007a; Hernández et Cáceres 2010; Hoffmeyer et al. 2011). La valeur de 30% est considérée habituellement comme représentative pour un bois neutre, bien qu'il peut y avoir une variation assez large entre espèces ou même entre pièces de bois de la même espèce (Siau 1995; FPL 2010; Shmulsky et Jones 2011). Le PSF est un concept très utile pour la compréhension de l'influence de l'eau liée sur les propriétés physiques et mécaniques du bois, vu qu'au-dessous de ce point, ces propriétés sont affectées par des changements de la teneur en humidité (Skaar 1988; Siau 1995).

1.3.1 Méthodes pour la détermination du PSF

Malgré la simplicité du concept de PSF donné par Tiemann (1906), sa détermination expérimentale s'avère complexe (Skaar 1988, Siau 1995). Une des difficultés principales est l'inhomogénéité du PSF en différentes régions à l'intérieur du bois, la condensation de l'eau liquide sous des HR élevées, la présence à la fois d'eau liquide et d'eau liée et, dans quelques cas, le collapse des cellules (Chafe 1986b; Skaar 1988; Hernández et Bizoñ 1994; Siau 1995; Berry et Roderick 2005; Hernández et Pontin 2006; Almeida et Hernández

2006a, 2006b; Hernández 2007a; Hernández et Cáceres 2010). Les principales méthodes pour la détermination du PSF sont les suivantes :

- Courbes de sorption: consiste à extrapoler les isothermes d'adsorption jusqu'à 100% d'HR. Cependant, la condensation d'eau dans les cavités cellulaires réduit légèrement l'HR est le PSF doit être considéré à 99,5% d'HR (Stamm 1971). Parmi les inconvénients de cette méthode, on peut nommer les difficultés de bien contrôler l'HR au-dessus de 98% (des changements de température de 0,1°C peuvent amener à des effets significatifs sur l'HR) et l'incertitude sur l'extrapolation des isothermes (Stamm 1971). Ce dernier problème peut être réglé en réalisant à la fois des mesures des dimensions et de sorption à chaque HR (Stamm 1959). De plus, la valeur du PSF obtenue avec cette méthode peut varier selon la température et les conditions de sorption.
- Plaque poreuse : tel que la méthode précédente, la méthode de la plaque poreuse s'appuie dans les relations teneur en humidité-HR. Néanmoins, dans ce cas, il est possible d'avoir un contrôle bien précis des HR élevées, jusqu'à 99,99%. Cela permet d'étudier en détail les relations eau-bois sous des HR entre 99% et 99,99% (Stamm 1971; Fortin 1979).
- Chaleur de mouillage: c'est la chaleur générée, par unité de masse de bois sec, lorsque le bois à une teneur en humidité donnée est imbibé dans l'eau liquide en excès (Skaar 1988). Le PSF est défini comme l'humidité à partir de laquelle la chaleur de mouillage devient nulle (Stamm 1971; Skaar 1988).
- Mesures du gonflement et du retrait : l'extrapolation de la portion linéaire du graphique du retrait volumique en fonction de la teneur en humidité du bois jusqu'au retrait nul fournit la valeur du PSF (Stamm 1971; Skaar 1988). Cependant, en raison de la non-linéarité du retrait sous faibles et hautes HR, Kelsey (1956) recommande d'utiliser seulement des mesures d'humidité obtenues entre 30 et 65% HR.
- Conductivité électrique : le PSF peut être défini graphiquement comme le point de transition entre la partie quasi linéaire de la variation de la conductivité électrique du bois sous faibles teneurs en humidité avec la partie non linéaire correspondant à des teneurs en humidité plus élevées. Cette méthode n'est pas appropriée pour des bois possédant de hautes teneurs en extraits (Stamm 1971).
- Mesures des propriétés mécaniques : à partir d'un graphique des propriétés mécaniques, en échelle logarithmique, en fonction de la teneur en humidité, le PSF peut être déterminé, approximativement, comme la teneur en humidité correspondante à l'intersection entre la pente obtenue et la droite horizontale

représentative des propriétés mécaniques du bois vert. Par contre, cette méthode s'avère peu utile en raison de la variabilité des propriétés mécaniques, de la grande quantité d'échantillons demandée et de la nécessité de l'uniformité de la teneur en humidité à l'intérieur des échantillons (Stamm 1964; Stamm 1971).

- Principe d'exclusion de polymère : initialement, des échantillons saturés en eau sont équilibrés dans une solution aqueuse d'un polymère de haut poids moléculaire, lequel est incapable de pénétrer dans les parois cellulaires. Ensuite, la masse des échantillons est déterminée et tout le polymère présent dans les lumens de l'échantillon est enlevé par une extraction dans l'eau. Comme la solution externe était en équilibre avec la solution présente dans les lumens, il est supposé que la concentration des deux solutions soit la même. Ainsi, il est possible de déterminer la quantité d'eau des lumens. Cette quantité, soustraite de la quantité totale initiale d'eau des échantillons, représente la quantité d'eau présente dans les parois cellulaires, c'est-à-dire le PSF (Feist et Tarkow 1967). Cette méthode est limitée à la détermination du PSF de matériaux avec faible teneur en extractibles solubles dans l'eau, étant donné que ces dernières composantes peuvent interférer dans la détermination de la concentration d'équilibre du polymère utilisé (Stamm 1971).
- Transmission de rayons bêta : cette transmission à travers du bois diminue à mesure que la teneur en humidité augmente. Le taux de diminution est plus grand au-dessus qu'au-dessous du PSF. La valeur du PSF est estimée à partir de l'intersection de la courbe référant à hautes teneurs en humidité avec celles correspondant à basses teneurs en humidité. Ce procédé est passible de plusieurs sources d'erreurs (Skaar 1988).
- Centrifugation : des échantillons saturés en eau sont mis dans une centrifuge à haute vitesse. Les forces centrifuges sont du même ordre de magnitude que celles qui retiennent l'eau capillaire dans les cavités cellulaires, mais elles ne sont pas suffisantes pour enlever l'eau liée. Ainsi, après centrifugation des échantillons, ce qui reste est l'eau liée, permettant ainsi la détermination du PSF. Toutefois, cette méthode ne convient pas aux bois imperméables (Skaar 1988).
- Calorimétrie différentielle à balayage (*differential scanning calorimetry*, DSC) : cette technique mesure la capacité calorifique d'un échantillon alors que sa température passe par un intervalle spécifique. Cela permet de calculer la portion non congelable de l'eau liée aux parois cellulaires, c'est-à-dire la teneur en humidité correspondant au PSF (Simpson et Barton 1991; Repellin et Guyonnet 2005; Zelinka et al. 2012; Zauer et al. 2014).
- RMN : des tests de RMN réalisés au-dessous et au-dessus de 0°C ont permis de séparer le signal provenant de l'eau liée (non congelée) de celui de l'eau liquide (congelée), permettant la détermination de la teneur en humidité de chacune de ces deux composantes. Dans ce cas, le PSF correspond à la teneur en humidité totale

obtenue au moyen du signal provenant de l'eau des parois cellulaires (Telkki et al. 2013).

1.3.2 Facteurs qui affectent le PSF

Les valeurs du PSF dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille de l'échantillon, la structure du bois, la teneur en extraits, le contrefil, la densité, la température et la pression (Stamm 1964; Siau 1995; Hernández 2007b). Cependant, des variations de la composition lignocellulosique du matériau bois jouent un rôle mineur sur le PSF, ce qui permet que des feuillus et des résineux avec de faibles teneurs en extractibles puissent avoir un PSF assez proche. Pour le bois à haute proportion d'extraits, l'influence du type de traitement d'extraction est très importante, vu que celui-ci peut avoir un effet sur l'hygroscopicité du bois. Ces traitements risquent de, par exemple, désintégrer la paroi cellulaire (Mantanis et al. 1994) ou laisser de quantités minimales de résidus d'extractibles lesquels peuvent être relocalisés dans la structure du bois (Ahlgren et al. 1972; Choong et Achmadi 1991). Selon Hernández (2007a), les extractibles peuvent avoir un comportement hygroscopique, hydrophobique ou neutre sur l'hygroscopicité du bois. De plus, le comportement des extractibles peut varier selon leur localisation et distribution dans le bois et aussi par des conditions de température et d'HR lors des mesures (Hernández 2007a). La précision de la mesure du PSF d'espèces tropicales est aussi influencée par la teneur en extractibles (Hernández 2007a). Ainsi, les espèces dont la teneur en extraits était plus élevée avaient une plus grande dispersion des valeurs du PSF.

1.4 Variations dimensionnelles du bois

Les dimensions du bois varient en fonction de la perte et du gain en humidité au-dessous du PSF. Ces variations dimensionnelles sont le résultat de l'interaction entre l'humidité dans et entre les parois cellulaires, de telle manière que le retrait et le gonflement sont conséquences des déformations internes des tissus ligneux. Au-dessus du PSF, les

dimensions du bois sont stables, vu que les variations d'humidité affectent exclusivement l'eau liquide dans les lumens (Panshin et de Zeeuw 1980; FPL 2010).

Tel qu'expliqué précédemment, le bois est un matériel anisotrope, ce qui va se manifester sur les variations dimensionnelles. Ainsi, en général, pour le bois normal, le retrait total (du PSF à l'état anhydre) en direction longitudinale se situe entre 0,1 à 0,3%, tandis que le retrait radial est de 2 à 3%. Le retrait tangentiel, à son tour, est le double du retrait radial, tandis que le retrait volumique est approximativement la somme du retrait radial et tangentiel (Panshin et de Zeeuw 1980). La figure 1.3 illustre les courbes caractéristiques du retrait en fonction de la $H_{\text{éq}}$ du bois.

Selon Skaar (1988), il existe plusieurs mécanismes qui pourraient expliquer l'anisotropie du retrait et du gonflement transversal, lesquels agiraient selon l'espèce concernée. La théorie la plus répandue est celle de la retenue des rayons. Le retrait et le gonflement de ces tissus sont moins élevés que ceux des tissus longitudinaux. Par ailleurs, en vue de leur forme éloignée radialement, les rayons sont censés d'être plus résistants que les tissus voisins, limitant ainsi les changements des dimensions radiales du bois. Une autre théorie acceptée est celle de l'interaction entre le bois final et le bois initial. Le retrait du bois final est plus élevé en direction tangentielle et ce tissu est également plus résistant que le bois initial. Le bois final force alors le bois initial à se rétrécir plus en direction tangentielle qu'en direction radiale, en raison des effets de Poisson. En outre, les différentes propriétés dimensionnelles et d'organisation des couches des parois cellulaires auraient aussi un effet sur l'anisotropie du retrait et du gonflement transversal du bois (Skaar 1988).

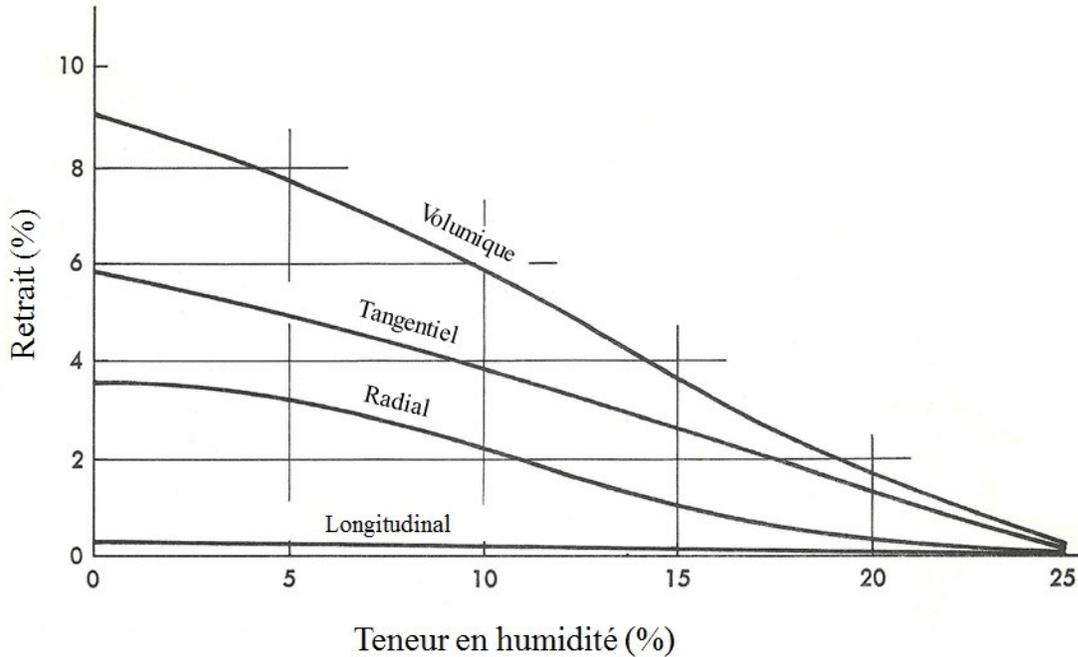


Figure 1.3. Courbes caractéristiques du retrait du bois (d'après Panshin et de Zeeuw 1980).

La couche S2 de la paroi cellulaire est généralement plus épaisse que les autres couches. L'orientation des microfibrilles dans cette couche détermine en grande partie la manière dont se produit le retrait. La plupart des microfibrilles de la couche S2 sont orientées presque parallèlement à l'axe longitudinal de la cellule. Ainsi, les dimensions transversales diminuent à mesure que ces molécules se rapprochent. Pour la même raison, la longueur de la cellule est peu sensible au gonflement ou retrait de la paroi cellulaire, de telle sorte que le retrait-gonflement longitudinal est considéré comme négligeable (Shmulsky et Jones 2011).

La stabilité dimensionnelle du bois varie selon les espèces, la densité, la direction de mesure, l'HR, la température, la composition chimique, l'angle des microfibrilles, et le type et la quantité de matières extractibles (Schwab 1978; Mantanis et al. 1994; Hernández 2007b). Un bois stable présente de faibles variations dimensionnelles sous des conditions variables d'HR et de faibles tendances de distorsion (Farmer 1972). D'après Shmulsky et

Jones (2011), les variations des dimensions d'une même espèce sous les mêmes conditions de conditionnement sont expliquées par :

- les dimensions et le format de l'éprouvette, ce qui affecte l'orientation du fil et l'uniformité de l'humidité à travers l'épaisseur du matériel;
- la densité de l'échantillon, qui est en relation directe avec le retrait ou le gonflement;
- la vitesse de séchage. Dans des conditions de séchage rapide, les contraintes internes sont mises en place en raison du retrait différentiel. Il en résulte souvent un retrait moins élevé de celui qui se produirait dans des conditions de séchage plus lentes.

À part les valeurs de retrait-gonflement, le rapport entre le retrait tangentiel et radial, aussi appelé coefficient d'anisotropie, (T/R), s'avère une façon simple et rapide d'évaluer la stabilité dimensionnelle du bois. Des espèces qui possèdent des valeurs de T/R peu élevées sont souvent adéquates pour des utilisations qui requièrent une bonne stabilité dimensionnelle. En général, pour les bois nord-américains, les valeurs de T/R se situent entre 1,4 et 2 (Panshin et de Zeeuw 1980). Noack et al. (1973) ont trouvé des valeurs de T/R entre 1,4 et 3,4 pour des espèces tropicales et tempérées, tandis que Shukla et Kamdem (2010) ont obtenu des valeurs entre 1,1 à 1,7 pour neuf espèces tropicales camerounaises. Les résultats de Chauhan et Aggarwal (2004) ont montré que les valeurs de T/R ne furent pas constantes sur une large gamme d'HR et ont augmenté fortement au-dessus de 75% d'HR, représentant un changement plus important de dimension tangentielle que radiale à ces HR. Selon Arévalo et Hernández (2001), les valeurs de T/R en gonflement pour le bois d'acajou ont été similaires en désorption (1,56 à 33% d'HR et 1,59 à 86% d'HR). Cependant, en adsorption, le T/R a varié entre 1,19 (33 % d'HR) et 1,71 (près de 100% d'HR).

Noack et al. (1973) ont proposé deux indices de stabilité dimensionnelle valides entre 35 et 85% d'HR, c'est-à-dire dans des conditions habituelles du bois en service. Le premier critère, le gonflement différentiel, g, représente le pourcentage de variation de dimensions

tangentielles et radiales (g_T et g_R , respectivement) lors d'un changement de 1% en teneur en humidité. L'autre critère, le coefficient de gonflement, h , représente le pourcentage de variation des dimensions tangentielles et radiales (h_T et h_R , respectivement) pour chaque 1% de changement d'HR. Ces indices furent utilisés plus tard par Torelli et Gorisek (1995) pour 43 espèces tropicales du Mexique. Dans ce cas, g_T a varié entre 0,21 et 0,55; g_R entre 0,09 et 0,36; h_T entre 0,037 et 0,080 et h_R entre 0,014 et 0,048. Les tableaux 1.1 et 1.2 montrent une classification de la stabilité dimensionnelle du bois utilisé par Noack et al. (1973) selon les critères g et h .

La discussion des variations dimensionnelles présentée jusqu'ici prend en compte l'assomption que les dimensions des lumens restent constantes durant la désorption et l'adsorption de l'eau dans les parois cellulaires. Cependant, cela n'est pas le cas pour tous les bois (Siau 1995).

Cette possibilité de variation des dimensions des lumens pendant la sorption de l'eau dans le domaine hygroscopique a été considérée par Chafe (1986b). Il a proposé un indice de stabilité dimensionnelle, le facteur de gonflement m (aussi appelé *R-ratio*, en anglais).

Celui-ci indique la variation du volume externe du bois pendant le retrait ou le gonflement par rapport à la variation du volume de l'eau perdue ou gagnée (figure 1.4). Ainsi, si le volume des lumens reste constant pendant le retrait ou le gonflement, le facteur m sera égal à 1. Par ailleurs, $m > 1$ va indiquer une augmentation du volume des lumens pendant le gonflement ou une diminution pendant le retrait. D'autre part, $m < 1$ va indiquer une diminution du volume des lumens pendant le gonflement ou une augmentation pendant le retrait.

Tableau 1.1. Classification de la stabilité dimensionnelle du bois selon le gonflement différentiel tangentiel (gT) et radial (gR) (d'après Noack et al. 1973).

g _T	g _T -g _R	g _T /g _R	stabilité dimensionnelle
>0,4	>0,2	>2,0	défavorable
0,3-0,4	0,12-0,2	1,6-2,0	normale
<0,3	<0,12	<1,6	favorable

Tableau 1.2. Classification de la stabilité dimensionnelle du bois selon le coefficient de gonflement tangentiel (hT) et radial (hR) (d'après Noack et al. 1973).

h _T	h _T -h _R	h _T /h _R	stabilité dimensionnelle
>0,08	>0,04	>2,0	défavorable
0,06-0,08	0,025-0,04	1,6-2,0	normale
<0,06	0,015-0,025	<1,6	favorable
<0,03	<0,015	<1,3	très favorable

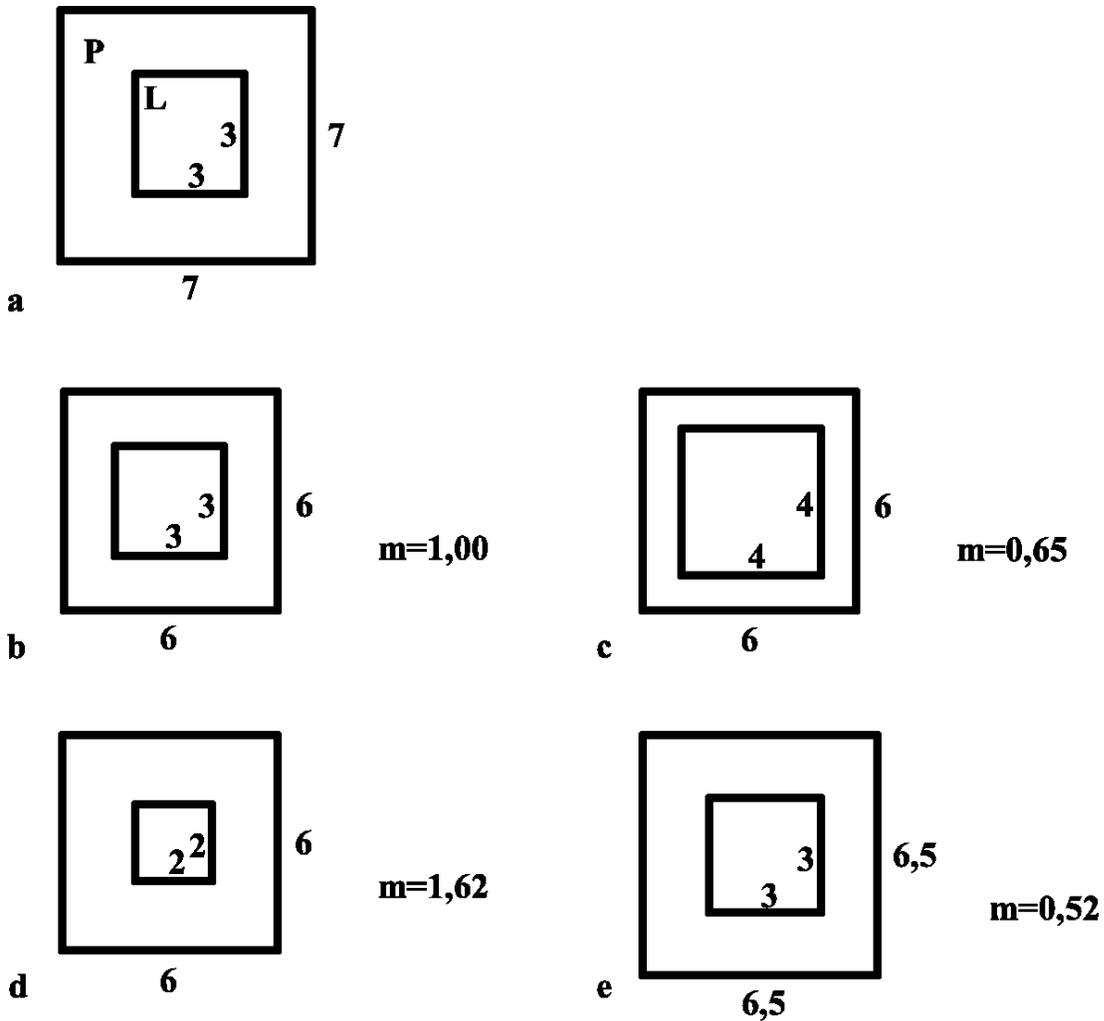


Figure 1.4. Représentation des changements des valeurs du facteur m , selon les changements des dimensions des lumens des cellules. a) Cellule saturée en eau. P = paroi cellulaire; L = lumen cellulaire. b) cellule anhydre, sans changement de volume du lumen pendant le retrait. c) cellule anhydre, avec une augmentation du volume du lumen pendant le retrait. d) cellule anhydre, avec une diminution du volume du lumen pendant le retrait. e) hypothèse d'une cellule anhydre avec grande quantité de substances extractibles dans la paroi cellulaire, où le lumen n'a pas changé, mais le retrait externe est inférieur à b, c ou d (d'après Chafe 1987).

1.5 Introduction à la résonance magnétique nucléaire (RMN) et à l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM)

1.5.1 Le magnétisme nucléaire

Le phénomène de RMN est le résultat des propriétés magnétiques des noyaux de l'atome. Ceci est constitué de protons et neutrons (nucléons), qui tournent autour de leurs propres axes de rotation. Cela induit la formation d'un moment cinétique \vec{S} , aussi appelé spin et d'un champ magnétique, nommé moment magnétique $\vec{\mu}$ (Décorps 2011; Kastler 2011) (figure 1.5).

À l'intérieur du noyau de l'atome, les neutrons et les protons s'apparient et leurs $\vec{\mu}$ s'annulent deux par deux, dans le but de maintenir un niveau d'énergie nucléaire peu élevé, aussi que la stabilité nucléaire. Conséquemment, seulement les atomes constitués d'un nombre impair de nucléons possèdent un $\vec{\mu}$ non nul, appelé dans ce cas $\vec{\mu}$ intrinsèque ou élémentaire (Kastler 2011) (figure 1.6).

Malgré l'existence de plusieurs noyaux d'intérêt biologique (^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{23}Na), c'est le noyau d'hydrogène (^1H), constitué d'un unique proton, qui s'avère d'intérêt pour l'RMN actuellement. L' ^1H , très abondant, possède un $\vec{\mu}$ intrinsèque élevé et produit un phénomène de résonance très net (Kastler 2011).

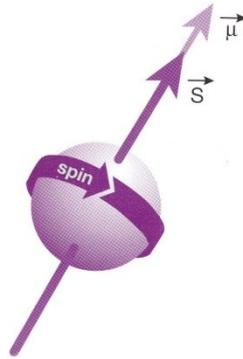


Figure 1.5. Représentation du moment cinétique \vec{S} (spin) et du moment magnétique ($\vec{\mu}$) d'un nucléon en rotation autour de son propre axe (tiré de Kastler 2011).

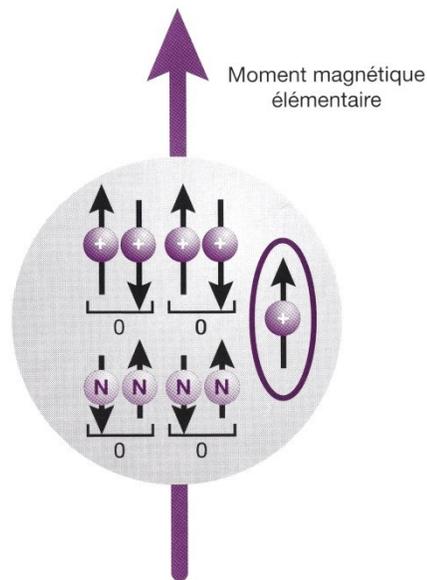


Figure 1.6. Annulation des moments magnétiques comme conséquence de l'appariement des protons (+) et des neutrons (N). Cependant, dans le cas des atomes à nombre impair de nucléons, l'existence de nucléons non appariés sur une couche externe entraîne un moment magnétique élémentaire intrinsèque $\vec{\mu}$ (tiré de Kastler 2011).

1.5.2 Le phénomène de RMN

La RMN s'intéresse à comprendre les modifications d'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action à la fois d'un champ magnétique statique fixe et élevé \vec{B}_0 et d'un champ électromagnétique tournant \vec{B}_1 , dans ce cas une onde de radiofréquence (RF) (Kastler 2011).

Selon Kastler (2011), le champ magnétique statique \vec{B}_0 fait que les protons du matériel soient alignés dans la direction de ce champ, ce qui implique l'apparition d'un vecteur d'aimantation macroscopique horizontal (\vec{M}). Ces protons se sont distribués en deux populations tournant autour de \vec{B}_0 sous un certain angle, l'angle de précession. Ce mouvement autour de \vec{B}_0 à une fréquence angulaire est défini comme:

$$\omega_0 = \gamma \vec{B}_0 \quad (\text{Équation de Larmor}) \quad (1.2)$$

Où :

ω_0 : fréquence angulaire de Larmor

γ : rapport gyromagnétique (spécifique à chaque noyau)

Il existe deux angles de précession : un où le vecteur d'aimantation \vec{M} est dans le sens de \vec{B}_0 (parallèle) et l'autre dans le sens contraire à \vec{B}_0 (antiparallèle). Ces orientations correspondent, respectivement, à deux niveaux d'énergie : E_1 et E_2 . La différence entre E_1 et E_2 (ΔE) est proportionnelle à \vec{B}_0 (Kastler 2011).

Comme mentionné précédemment, les protons parallèles et antiparallèles s'annulent deux par deux à l'intérieur du noyau de l'atome. Par contre, il reste un petit nombre de protons libres dans le sens parallèle à \vec{B}_0 . Cette quantité de protons en excès, étant tout faible, précessent autour de \vec{B}_0 avec un angle donné. Cela fait apparaître une composante

longitudinale \vec{M}_Z (aimantation longitudinale); à l'équilibre, que l'on l'appelle \vec{M}_{Z0} . Dans cette condition, il n'y a pas de composante (aimantation) transversale, en raison de la dispersion de ces composantes dans différentes directions, car les protons sont déphasés (Kastler 2011).

Le \vec{M}_{Z0} est aussi petit par rapport à \vec{B}_0 que, pour pouvoir le mesurer, il faut basculer \vec{M}_{Z0} dans le plan xOy par un deuxième champ magnétique, \vec{B}_1 (onde de RF) (Kastler 2011).

Ce champ magnétique \vec{B}_1 appliqué dans le plan xOy selon Ox perturbe l'état d'équilibre du système. Dans ce cas, l'onde RF n'est appliquée que pendant quelques millisecondes et il y a lieu une excitation du système. Le transfert d'énergie au système \vec{M}_{Z0} se produit uniquement si les deux systèmes sont en résonance, c'est-à-dire si la fréquence de rotation ω_r (de \vec{B}_1) est égale à ω_0 (\vec{B}_0). En d'autres mots, on doit fournir une quantité d'énergie exactement égale à ΔE . On a alors un mouvement de double précession (Kastler 2011). L'effet des ondes RF est montré dans la figure 1.7.

La figure 1.7a montre le système en équilibre avant l'impulsion RF. Dans ce cas, il n'y a que la composante (aimantation) longitudinale \vec{M}_{Z0} entraînée par le surplus de protons parallèles localisés dans le niveau de plus bas d'énergie. À cet état, les protons sont déphasés et, conséquemment, il n'y a pas de composante transversale (\vec{M}_{xy}). Suite à une impulsion RF de 90° , il y a une égalisation de la population de protons sur les deux niveaux d'énergie et un réphasage des protons. De cette façon, \vec{M}_{Z0} diminue jusqu'à sa disparition et \vec{M}_{xy} croît jusqu'à son intensité maximale (\vec{M}_{xym}) (figure 1.7b). Si l'impulsion RF est de 180° , il y a une inversion des protons sur les niveaux d'énergie et de cette manière une inversion de la composante longitudinale \vec{M}_{Z0} , maintenant appelée $-\vec{M}_{Z0}$ (Kastler 2011).

Ainsi, selon Hoa et al. (2008), l'aimantation longitudinale représente la différence de la population entre spins parallèles et antiparallèles tandis que l'aimantation transversale

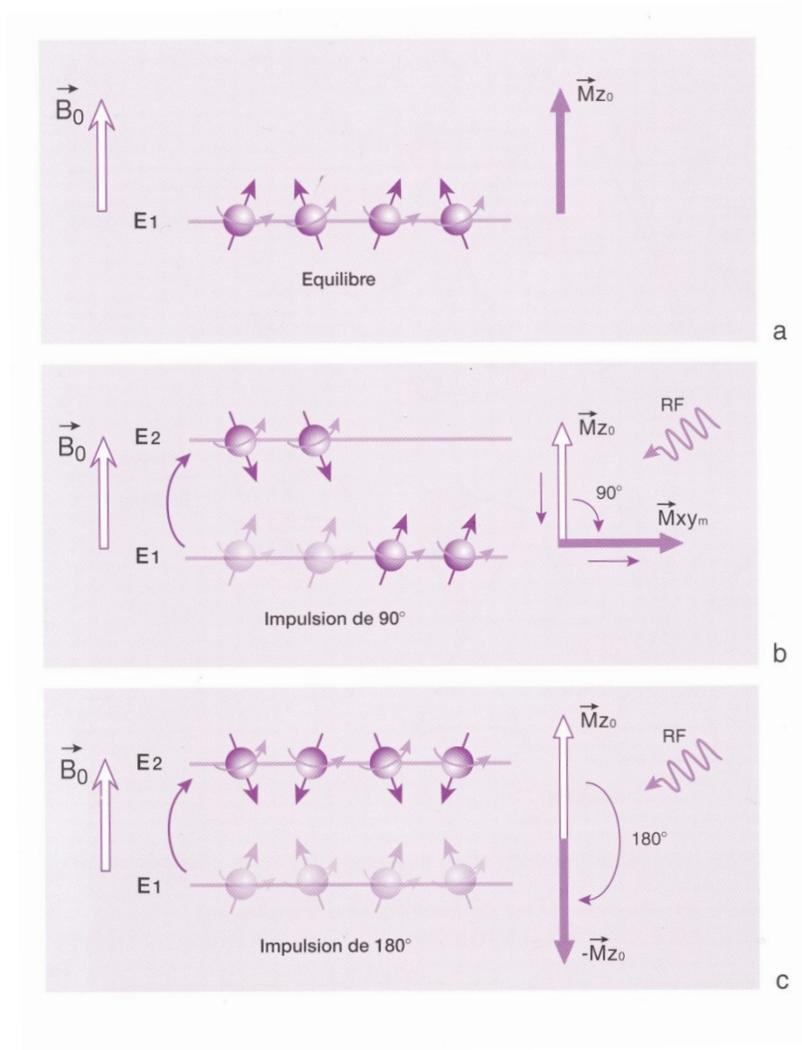


Figure 1.7. Action de l'onde RF sur le vecteur d'aimantation macroscopique \vec{M} a) système en équilibre b) effet d'une impulsion de 90° sur le système en équilibre c) effet d'une impulsion de 180° sur le système en équilibre (tiré de Kastler 2011).

représente la mise en phase (les protons parallèles s'orientent antiparallèles) plus ou moins complète des spins.

1.5.2.1 Les phénomènes de relaxation des protons

L'excitation des protons montrée dans la section précédente amène le système à un état instable. À partir de la fin de cette excitation, le système retournera à un état d'équilibre. D'une part, par transitions inverses E_2 vers E_1 (antiparallèles vers parallèles), l'aimantation longitudinale \vec{M}_Z repousse progressivement (relaxation T_1). D'autre part, l'aimantation transversale \vec{M}_{xy} décroît rapidement par déphasage rapide des spins (relaxation T_2). C'est par la relaxation des protons que le phénomène de RMN devient observable (Kastler 2011).

La relaxation longitudinale, la repousse de \vec{M}_Z , ou T_1 , est aussi appelée relaxation spin-réseau en raison de la restitution de l'énergie absorbée, provenant de l'onde RF, au milieu moléculaire environnant (réseau). La représentation graphique de cette repousse, en fonction du temps, se caractérise par une courbe exponentielle croissante (figure 1.8). En réalité, T_1 correspond à 63% de la repousse et il est caractéristique de chaque matériau ou substance (Kastler 2011). Ainsi, le T_1 représente la vitesse à laquelle le système tend à rétablir son énergie d'équilibre thermique dans le champ \vec{B}_0 (Décorps 2011). La relaxation T_1 est provoquée par des champs magnétiques transitoires provoqués (habituellement par le mouvement moléculaire) à la fréquence de précession de Larmor. Dans la plupart des cas, la relaxation T_1 est optimale si le taux moyen de réorientation moléculaire dans l'espace est à la fréquence de précession de Larmor (Reich 2013). Le T_1 varie selon la structure moléculaire et il est plus long dans les liquides que dans les solides. Des valeurs plus élevées de T_1 reflètent un plus grand isolement des spins par rapport au réseau (Décorps 2011). Pour les tissus biologiques, T_1 se situe entre 500 et 1000 ms (Kastler 2011).

Les protons précessent spontanément à des vitesses différentes de ω_0 en raison des inhomogénéités de champs d'origine moléculaire. Dans ce cas, on parle de déphasage des protons (ou des spins). L'excitation du système par l'onde RF implique le réphasage des protons et, en conséquence, l'apparition de \vec{M}_{xy} (composante transversale). Cependant, dès la fin de l'excitation, il se produit une dispersion rapide de \vec{M}_{xy} , laquelle décroît

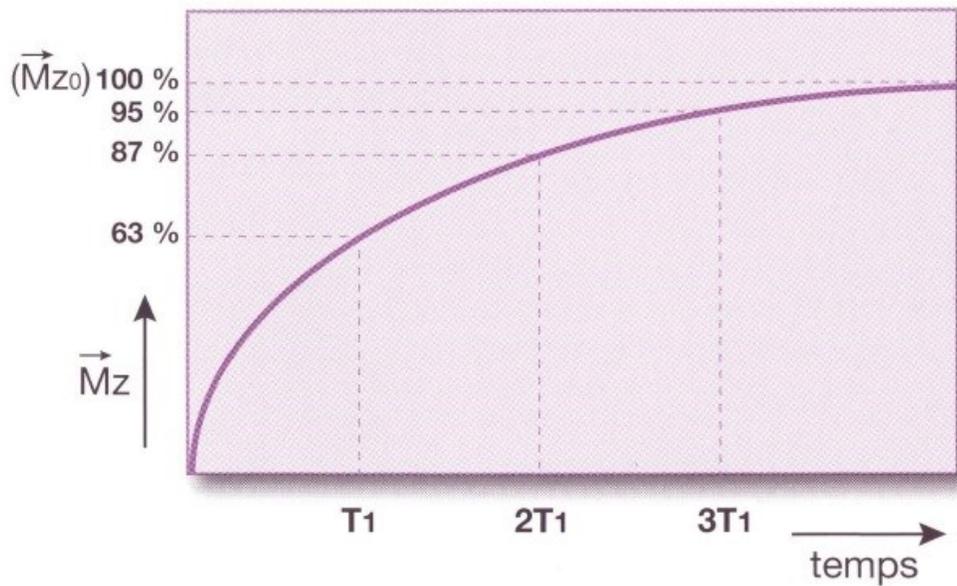


Figure 1.8. Repousse de l'aimantation longitudinale \vec{M}_Z en fonction du T_1 (tiré de Kastler 2011).

rapidement. Ce phénomène est appelé relaxation transversale, relaxation T_2 ou relaxation spin-spin, car elle est une conséquence des interactions des spins entre eux (Kastler 2011). De cette manière, le déphasage lié aux interactions spin-spin créent des hétérogénéités de champ, et donc de fréquence de précession. Les spins n'ayant pas la même fréquence se déphasent rapidement (Hoa et al. 2008). La disparition de l'aimantation transversale se fait selon une exponentielle décroissante, où T_2 équivaut à 63% de décroissance (figure 1.9). Tel que le T_1 , le T_2 est caractéristique de chaque matériau et varie selon la structure moléculaire et l'état physique de la matière. La relaxation T_2 est aussi le résultat de champs magnétiques transitoires (généralement produits par le mouvement moléculaire) mais, contrairement à la relaxation T_1 , elle a lieu à n'importe quelle fréquence. De cette façon, la relaxation T_2 se raccourcit lors que le taux moyen de réorientation moléculaire se ralentit (Reich 2013). Également, le T_2 est plus long dans les liquides que dans les solides. Par contre, il est beaucoup plus court que le T_1 , variant entre 50 et 100 ms pour les tissus biologiques (Kastler 2011).

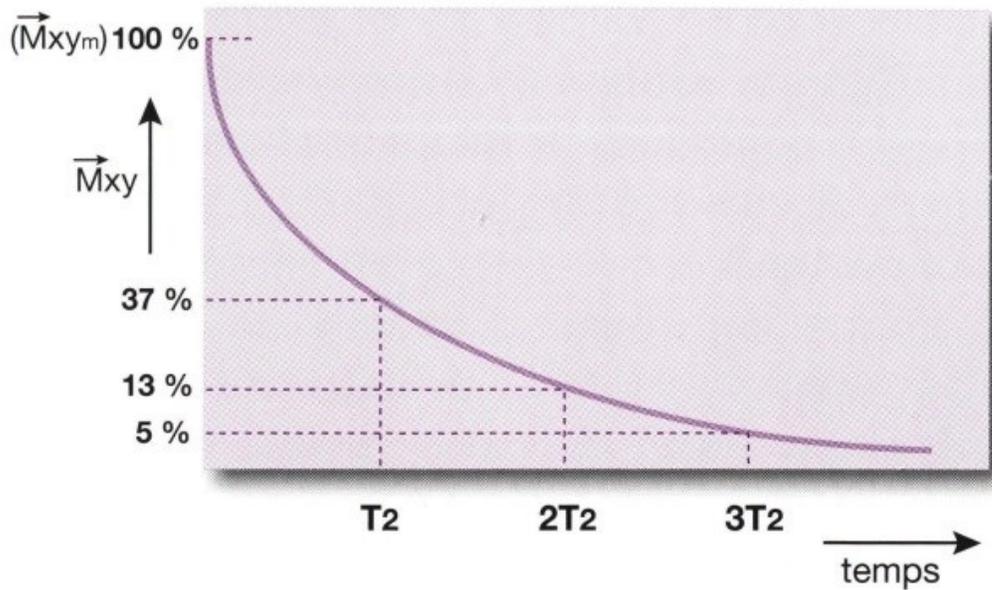


Figure 1.9. Repousse de l'aimantation transversale \vec{M}_{xy} en fonction du T_2 (tiré de Kastler 2011).

1.5.3 Le signal en RMN

1.5.3.1 Le signal de précession libre (FID)

Lors de la relaxation, \vec{M}_{xy} décrit une spirale dans le plan xOy . Ce mouvement induit un champ magnétique (onde de RF), c'est-à-dire produit un signal de RMN. Ce signal, appelé signal d'induction libre ou *free induction decay* (FID), est recueilli par une bobine ou antenne de réception, installée dans le plan xOy (figure 1.10a). Cette antenne transforme le signal en un signal électrique mesurable, représenté par une sinusoïde amortie par une exponentielle de temps T_2^* (figure 1.10b) (Kastler 2011). La mesure du FID permet la détermination des paramètres caractéristiques du signal de RMN : sa fréquence, sa durée, son amplitude et éventuellement sa phase (Doyon 2001).

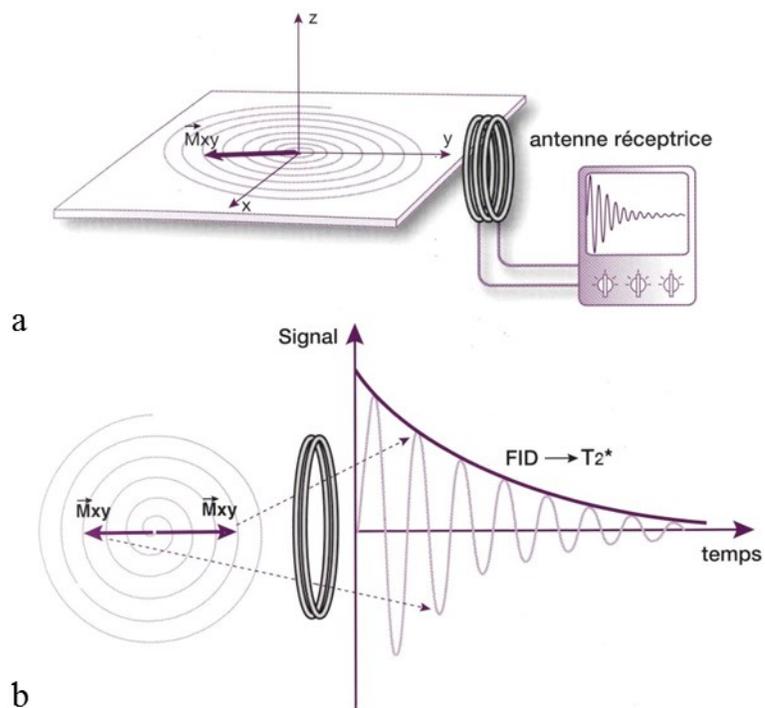


Figure 1.10. (a) Captation du signal FID par l'antenne de réception (b) Représentation graphique de la décroissance du signal FID en fonction du temps (tiré de Kastler 2011).

Malgré que l'on considère, à l'échelle macroscopique, le champ magnétique de \vec{B}_0 homogène, à l'échelle microscopique ce fait ne correspond pas à la réalité. Dans ce cas, l'inhomogénéité de \vec{B}_0 , d'origine instrumentale, est constante et contribue à un déphasage encore plus accentué des spins des protons. De cette manière, le signal de FID mesuré par l'antenne est dû à la fois aux inhomogénéités du champ \vec{B}_0 originaire des petits champs magnétiques locaux qui se superposent à \vec{B}_0 (déphasage des spins) et aux inhomogénéités propres de \vec{B}_0 . Afin de représenter l'effet de ces deux types d'inhomogénéités, on utilise la notation T_2^* . En outre, le signal de FID décroît donc plus rapidement que prévu selon une exponentielle en T_2^* (Kastler 2011).

1.5.3.2 La séquence d'écho de spin

La séquence d'écho de spin permet de s'affranchir des inhomogénéités de \vec{B}_0 et de rétablir la cohérence de phase afin d'obtenir le vrai T_2 , lequel est lié aux interactions entre spins des protons (Hoa et al. 2008; Kastler 2011). Cette séquence comporte deux paramètres essentiels : le temps de répétition (TR) et le temps d'écho (TE). Le TR est l'intervalle de temps entre deux ondes RF de 90° successives, tandis que le TE correspond au temps entre l'impulsion de 90° et le recueil de l'écho de spin (Hoa et al. 2008).

Au temps $t=0$, l'impulsion de 90° bascule $\vec{M}z_0$ dans le plan transversal. Les quatre spins représentés sont en phase et \vec{M}_{xy} (ou $\vec{M}T$) est maximale ($=\vec{M}T_m$). Ensuite, tel que discuté dans la section précédente, les spins se déphasent rapidement (courbe en T_2^*). Au temps $TE/2$, une impulsion RF de 180° est appliquée, ce qui inverse les déphasages des spins sans modifier leurs sens de rotation. En $t=TE$, les spins sont de nouveau en phase, produisant un signal d'écho de spin mesurable. Par contre, l'impulsion de 180° ne permet que de se débarrasser des déphasages occasionnés par les inhomogénéités de \vec{B}_0 . Ainsi, les spins ne sont pas parfaitement réphasés (alignés parallèles), en raison de la relaxation irréversible spin-spin (T_2). Le signal mesuré ($\vec{M}T'm$) est légèrement inférieur à $\vec{M}T_m$ (Kastler 2011).

D'après Kastler (2011), l'équation simplifiée du signal de la séquence d'écho de spin est donnée par :

$$S_{se} = \rho L \left(\frac{TR}{T_1} \right) \times T \left(\frac{TE}{T_2} \right) f(v) \quad (1.3)$$

Où :

S_{se} = signal en écho de spin;

ρ = densité protonique;

$L \left(\frac{TR}{T_1} \right) = 1 - e^{-TR/T_1}$;

$T \left(\frac{TE}{T_2} \right) = e^{-TE/T_2}$;

$f(v)$ = fonction liée au flux dans les voxels

Cette équation montre que le signal est proportionnel à la densité protonique. Il dépend également de la fonction e^{-TE/T_2} , qui traduit la décroissance exponentielle en T_2 et de la fonction $1 - e^{-TR/T_1}$, qui exprime la repousse exponentielle en T_1 . Ces deux fonctions représentent la traduction mathématique des courbes en T_2 et en T_1 . Finalement, le signal dépend également du flux dans les voxels (Kastler 2011).

La séquence d'écho de spin est la plus utilisée en RMN et IRM, permettant d'obtenir des images d'excellente qualité, mais par contre cette séquence est longue. Le cycle décrit ne permet d'obtenir qu'une ligne de la matrice image, normalement composée de 128 ou 256 lignes (Kastler 2011). L'application du codage de phase et fréquence fait partie aussi du chronogramme de la séquence et sera introduit dans la section 1.5.5.

1.5.4 Contraste en T_1 , T_2 et densité protonique

Le contraste en IRM correspond à la traduction du signal RMN (aimantation) en niveaux de gris (noir : signal faible, blanc : signal élevé). Ce contraste révèle les différences en temps de relaxation (allant jusqu'à 1000%) et, dans une moindre mesure, les différences en densité de protons (de 0 à environ 15%). Les temps de relaxation T_1 et T_2 et la densité de protons agissent toujours à des degrés divers dans les images obtenues. L'opérateur peut pondérer la séquence en privilégiant l'un de ces facteurs dans la formation du signal (Kastler 2011).

Dans la séquence d'écho de spin, le TE correspond au temps entre la bascule de 90° et la récolte du signal RMN (sur la courbe de décroissance en T_2). Le TR correspond à l'intervalle entre deux impulsions de 90° , c'est-à-dire le temps de passage d'une ligne sur l'autre de la matrice image (à chaque TR, les lignes de la matrice sont successivement formées une par une). Le TR représente pareillement le temps de repousse de \vec{M}_z : durant chaque intervalle TR, \vec{M}_z repousse en T_1 jusqu'à un certain niveau en fonction de la durée

de TR en relation à T_1 . Ensuite, \vec{M}_z est une autre fois basculée dans le plan transversal xOy par l'impulsion de 90° , ce qui initie le cycle suivant (Kastler 2011).

Ainsi, le TR détermine la pondération en T_1 d'une séquence de telle manière que plus on raccourcit le TR, plus la séquence est pondérée en T_1 . Si on considère deux tissus avec différentes valeurs de T_1 , l'utilisation d'un TR long (2 s) permet que, même qu'ayant des vitesses de récupération distinctes, les T_1 des deux tissus repoussent presque au complet, empêchant ainsi la distinction de ces tissus dans une image. Si le TR est court (0,5 s), le T_1 plus court repousse plus rapidement et le signal obtenu sera plus fort (plus blanc) que le signal du tissu ayant un T_1 plus long (plus noir), permettant la distinction des tissus. La différence blanc/noir ressortira sous forme de contraste sur l'image (contraste en T_1) (Kastler 2011).

En revanche, le TE conditionne la pondération en T_2 d'une séquence, de telle sorte que plus on allonge le TE, plus la séquence est pondérée en T_2 . Si on considère deux tissus avec différentes valeurs de T_2 , l'utilisation d'un TE court ($< 20-30$ ms) dans la séquence ne permet pas que les différences en vitesse de décroissance en T_2 soient exprimées, empêchant ainsi la distinction de ces tissus par leur T_2 . Si le TE est long ($> 80-100$ ms), le T_2 plus long décroît plus lentement et le signal obtenu sera plus fort (plus blanc) que le signal du tissu ayant un T_2 plus court (plus noir), permettant la distinction des tissus. La différence blanc/noir ressortira sous forme de contraste sur l'image (contraste en T_2) (Kastler 2011).

La pondération en densité de protons est obtenue avec un TR long (2000 ms), qui minimise le contraste en T_1 , et un TE court (15 à 20 ms), lequel minimise le contraste en T_2 . Le contraste obtenu en densité protonique est normalement faible (de 10 à 15%) quand on étudie des tissus possédant des teneurs en eau semblables (Kastler 2011).

De cette façon, pour l'obtention d'une image de haute qualité de l'objet d'étude, il faut concevoir des séquences qui favorisent ou non le contraste en T_1 , en T_2 ou en densité protonique. Par contre, il est impossible d'obtenir des images en favorisant uniquement un ces paramètres. Le résultat final sera toujours un compromis où le paramètre le plus intéressant sera favorisé en essayant de minimiser l'effet des deux autres (Kastler 2011).

1.5.5 La formation de l'image

La formation de l'image est conditionnée à la localisation précise du signal de RMN. Pour ce faire, il faut faire appel aux gradients de champs magnétiques (outil physique) et de la transformée de Fourier (une méthode mathématique) (Kastler 2011).

Avant de donner plus de détails sur la formation de l'image en IRM, il faut définir quelques concepts de base utilisés en IRM. Le champ de vue (FOV – *field of view*) représente les dimensions réelles du plan de coupe. La taille de la matrice définit le nombre de lignes (Lp) et de colonnes (Cf). Le voxel constitue le volume élémentaire d'échantillonnage dont l'intensité du signal sera représentée sur le pixel correspondant de l'image (Kastler 2011). À chaque voxel de l'objet correspond un pixel de l'image (Décorps 2011). Les dimensions du FOV et de la taille de la matrice déterminent la résolution spatiale (dimension du pixel). À partir de cette dimension, on obtient la dimension du voxel en multipliant par l'épaisseur de coupe. La figure 1.11 illustre ces définitions.

Les gradients de champs magnétiques utilisés pour le codage spatial de l'image sont des champs linéaires créés par des bobines de gradients. Ces gradients se superposent au champ magnétique principal \vec{B}_0 . Cela produira un champ magnétique résultant qui croît linéairement dans la direction du gradient (centrée par rapport à \vec{B}_0), ce qui donne lieu à une fréquence de Larmor proportionnelle à ce champ. Ainsi, chaque valeur de champ

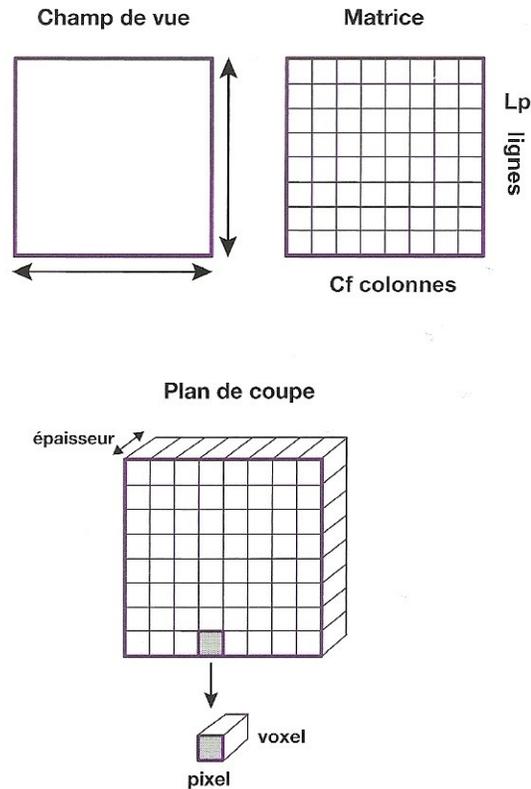


Figure 1.11. Représentation du champ de vue, du plan de coupe, de la matrice, du voxel et du pixel en IRM (tiré de Kastler 2011).

magnétique correspondra à une fréquence de précession spécifique et, par conséquent, à une position précise dans l'espace (localisation par la fréquence) (Kastler 2011).

Pour localiser le signal en IRM, il faut d'abord sélectionner un plan de coupe à l'intérieur de l'objet d'étude, en appliquant un premier gradient de champ, le gradient de sélection de coupe (G_{SS}) (Kastler 2011). Ce plan de coupe permet de sélectionner le volume anatomique qui sera étudié (Hoa et al. 2008).

L'application de G_{SS} , selon un certain axe, engendre une augmentation linéaire de la fréquence angulaire ω des protons selon cet axe. Cela permet de sélectionner un plan de coupe perpendiculaire à la direction d'application de ce gradient de telle manière que

seulement les protons de ce plan de coupe seront à la fréquence de résonance. Pour obtenir des coupes fines, il est nécessaire d'utiliser des gradients élevés ou que la durée de l'application de l'impulsion soit longue (Kastler 2011).

Ensuite, on applique le gradient G_φ , en faisant appel au codage par la phase. Pendant son action, ce gradient modifie les fréquences de précession des spins, induisant un décalage des phases, lequel continue après l'interruption de l'application du gradient. Conséquemment, il y a une précession des tous les protons possédant la même fréquence, mais avec des phases modifiées (Hoa et al. 2008). Ainsi, après l'arrêt de l'application de G_φ , les protons précessent de nouveau à la fréquence angulaire initiale ω_0 , mais conservant leur décalage en phase (codage par la phase) (Kastler 2011).

Le troisième gradient (G_ω), perpendiculaire à G_{SS} , aussi appelé gradient de lecture, est appliqué durant la réception (lecture) du signal (Kastler 2011). Ce gradient modifie les fréquences de précession pendant toute la durée de son application (Hoa et al. 2008). La réception des différentes fréquences des protons se réalise avant qu'ils précessent à nouveau à la fréquence ω_0 , conservant leur décalage en phase (codage par la fréquence) (Kastler 2011).

Ces informations en phase et en fréquence contenues dans le signal permettent de générer une ligne du plan de Fourier (voir section 1.5.5.2). Pour créer des lignes supplémentaires, il faut recommencer ce cycle, avec les mêmes impulsions RF et le même gradient de fréquence, mais en augmentant (ou en diminuant) la force du gradient de phase afin d'obtenir une information différente au moment de la lecture (en fréquence) du signal. Si la matrice contient 256 lignes, il faudra répéter ce cycle 256 fois, c'est-à-dire l'acquisition de données se fait ligne par ligne dans le plan de coupe sélectionné (Kastler 2011).

Ainsi, d'après Kastler (2011), le chronogramme de la séquence d'écho de spin complet est :

- Impulsion de 90° et sélection simultanée du plan de coupe par G_{SS} ;
- Impulsion de 180° et mise en place du gradient G_{SS} ;
- Application du gradient de codage de phase G_φ ;
- Application du gradient de lecture G_ω lors du recueil du signal;
- Formation d'une ligne du plan de Fourier.

Selon Kastler (2011), il s'avère nécessaire, dans certaines situations, afin d'améliorer la qualité de l'image (augmentation du rapport signal/bruit), faire une deuxième fois (ou plus) l'ensemble de la séquence sur chaque ligne avant de passer à la prochaine ligne. Le nombre de passages sur chaque ligne est défini comme nombre d'accumulations ou d'excitations (N_{ex}).

1.5.5.1 Temps d'acquisition d'une image en IRM

Kastler (2011) explique que la durée totale d'une séquence d'IRM dépend du TR, le nombre de lignes (L_p) de la matrice et du nombre d'excitations (nombre de mesures d'un même écho – N_{ex}). Le nombre de colonnes de la matrice n'intervient pas dans la durée de la séquence. Ainsi, le temps d'acquisition (T_{ac}) est exprimé par l'équation suivante :

$$T_{ac} = TR \times L_p \times N_{ex} \quad (1.4)$$

En général, plus on cherche de la qualité d'une image, plus de temps est nécessaire pour l'obtenir (Kastler 2011).

1.5.5.2 Le plan de Fourier et la reconstruction de l'image

La transformée de Fourier est un outil mathématique qui permet d'extraire les différentes fréquences individuelles d'un signal composé de plusieurs fréquences, permettant ainsi d'analyser le contenu fréquentiel du signal (Kastler 2011). Dans ce cas, la transformée de Fourier permet de décrire l'évolution du signal en fonction de sa fréquence et non plus en fonction du temps (Doyon 2001). Plus spécifiquement, les deux gradients utilisés lors de l'acquisition des données (codage de phase et codage de fréquence) conduisent à un codage spatial de l'image et les données obtenues se situent dans le domaine fréquentiel. Ainsi, l'information obtenue est un signal caractérisé par sa fréquence (et/ou sa phase) et non pas par ses coordonnées spatiales. Le plan de Fourier est l'espace qui permet de recueillir les données brutes tandis que la transformée de Fourier inverse est l'outil mathématique qui permet de passer du plan de Fourier au domaine spatial (Kastler 2011).

1.5.5.3 Facteurs de qualité de l'image en IRM

1.5.5.3.1 Le rapport signal bruit (S/B)

Le S/B est le facteur qui conditionne le plus la qualité de l'image en IRM, en influençant le contraste et la résolution spatiale. L'opérateur doit trouver les meilleurs S/B avec la meilleure résolution spatiale (Kastler 2011).

Le bruit est l'ensemble des signaux indésirables qui dégradent la formation de l'image. Il est aléatoire et provient du système électronique de traitement du signal, des mouvements moléculaires et des artéfacts (Kastler 2011). Le bruit thermique, provenant du mouvement brownien des charges électriques dans les composantes associées à la bobine de réception, peut être considéré comme celui le plus important (Décorps 2011).

L'équation 1.5 donne l'intensité du signal en écho de spin (Kastler 2011):

$$s_{se} = \rho(1 - e^{-TR/T_1}) \times e^{-TE/T_2} f(v) \quad (1.5)$$

Le S/B est exprimé par la relation suivante (Kastler 2011):

$$S/B = V_{vox} \times \sqrt{Lp} \times \sqrt{Nex} \times \sqrt{BP} \quad (1.6)$$

Où :

V_{vox} = volume du voxel;

BP = bande passante (plage de fréquence transmise par l'instrumentation lors de l'émission ou à la réception du signal).

Selon Hoa et al. (2008) le S/B dépend de :

- Facteurs non modifiables : intensité du champ, séquence d'ondes RF, caractéristiques des tissus;
- Facteurs modifiables : antenne utilisée;
- Paramètres de la séquence : taille du voxel (résolution spatiale), nombre d'excitations, bande passante de réception.

D'après Décorps (2011), une manière d'améliorer le rapport S/B est de répéter plusieurs fois l'expérience et additionner les résultats numérisés de ces expériences.

1.5.5.3.2 Le contraste

Le contraste (C) est la variation de l'intensité du signal entre deux structures adjacentes. Il dépend à la fois des paramètres des tissus (T_1 , T_2 , densité protonique, propriétés

magnétiques locales et mouvements moléculaires) et des paramètres accessibles à l'opérateur (TR, TE et l'angle de bascule de la séquence d'acquisition) (Kastler 2011).

Le C peut être exprimé par l'équation (Kastler 2011):

$$C/B = \frac{S_a - S_b}{B} \quad (1.7)$$

Où :

S_a = signal en « A »;

S_b = signal en « B »

1.5.5.3.3 La résolution spatiale

La résolution spatiale correspond à la finesse de l'image, c'est-à-dire à la taille du plus petit détail que l'on pourra détecter (Hoa et al. 2008). Elle augmente avec l'augmentation de matrice de données pour un FOV donné, et augmente aussi à matrice équivalente lorsque le FOV diminue. Lorsque l'épaisseur de coupe diminue, la résolution spatiale augmente également. Le gain en résolution spatiale se montre inefficace si l'image est trop bruitée en raison d'un voxel trop petit. En effet, l'opérateur doit rechercher le meilleur compromis entre le S/B, le contraste et la résolution spatiale afin de trouver la qualité d'image qui convient le plus (Kastler 2011).

1.5.5.3.4 Les artéfacts

Les artéfacts sont des perturbations de l'image d'origines diverses, se montrant par l'apparition de fausses images. Ainsi, la présence d'artéfacts peut réduire significativement la qualité de l'image IRM. Selon Kastler (2011), les principaux artéfacts liés au système IRM sont :

- artéfacts de troncature (à son origine au niveau des interfaces présentant une zone de transition abrupte de signal);
- artéfacts de repliement (l'objet est plus grand que le FOV);
- artéfacts de déplacement chimique (conséquence de variations de la fréquence de résonance ou fréquence de Larmor) de protons situés dans des environnements chimiques différents;
- artéfacts de susceptibilité magnétique (lié à la capacité d'un tissu de s'aimanter).

1.6 La résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée aux sciences du bois

La RMN est une technique non destructive utilisée de plus en plus pour étudier les relations eau-bois. Elle permet d'évaluer les différentes phases de l'eau dans le bois (Araujo et al. 1992; Araujo et al. 1993; Almeida et al. 2007; Thygesen et Elder 2008, 2009; Telkki et al. 2013; Zhang et al. 2013), en fournissant des informations qui représentent une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon (MacMillan et al. 2011). La séquence Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG), basée sur la séquence de base d'écho de spin, est normalement utilisée pour étudier les états de l'eau dans le bois (l'eau liée et l'eau liquide), tandis que le signal de FID se montre utile à déterminer la teneur en humidité du matériel (Labbé et al. 2006).

Les paramètres de RMN usuels sont la fréquence de résonance, l'amplitude (ou intensité) du signal proportionnel à la densité de spins (ou au nombre de noyaux), le temps de relaxation spin-réseau T_1 , le temps de relaxation spin-spin T_2 , le coefficient de diffusion, la vitesse d'écoulement et la constante de couplage spin-spin (Bucur 2003).

Le temps de relaxation T_1 présente une dépendance plutôt complexe avec la teneur en humidité et la température, ce qui donne peu d'indications sur la distribution de l'état de l'eau dans le bois. Le temps de relaxation T_2 est plus utile et fournit davantage des informations quantitatives (Labbé et al. 2002, 2006). Les valeurs de T_1 sont d'environ un ordre de grandeur plus élevées que les valeurs de T_2 correspondants (Telkki 2012).

Un des premiers travaux qui a fait appel à la RMN dans le domaine du bois fut celui de Shaw et Elsken (1950). Ces auteurs ont obtenu un rapport linéaire entre l'intensité de l'absorption nucléaire et la teneur en humidité du bois d'érable, montrant ainsi la faisabilité de la détermination de la teneur en humidité des matériaux hygroscopiques à l'aide de cette technique. Plus tard, d'autres chercheurs ont aussi déterminé la teneur en humidité du bois par RMN (Sharp et al. 1978; Menon et al. 1987; Hartley et al. 1996; Casieri et al. 2004; Labbé 2002, 2006; Merela et al. 2009; Telkki 2012).

Nanassy (1974) fut capable d'identifier deux phases d'eau et la force relative entre les liaisons d'hydrogène entre l'eau et le bois d'épinette blanche et de bouleau blanc à partir de l'analyse des spectres de la RMN. La phase faiblement liée au bois est, d'une part, une phase mobile et occupe les vides du bois. Les molécules d'eau fortement liées aux sites de sorption du matériel constituant, d'autre part, une phase immobile.

Hsi et al. (1977) ont identifié deux groupes bien distincts des valeurs de T_2 : une composante rapide de l'ordre de quelques ms, associée à l'eau adsorbée et une composante lente, de l'ordre de dizaines de ms, associée à l'eau non adsorbée (figure 1.12). En outre, ils ont noté que la distribution des sites de sorption de l'eau dans le bois à différents niveaux de teneur en humidité semble avoir une influence sur le comportement des molécules de l'eau et, conséquemment, sur les temps de relaxation.

Le signal de l'eau provenant de la RMN a ensuite été séparé en trois composantes, avec différentes valeurs de T_2 (Menon et al. 1987). Ces trois composantes étaient physiquement séparées, avec peu d'échanges entre elles. La décroissance du signal par rapport au temps est montrée à la figure 1.13. Il est possible de distinguer la présence de ces trois composants autant pour le sapin Douglas comme pour le thuya géant. L'eau dont le signal était le plus rapide représente l'eau liée, soit celle présente dans les parois cellulaires. Dans ce cas, les valeurs de T_2 sont de l'ordre de quelques ms. Les valeurs du signal moyen sont

d'à peu près 50 ms et représentent l'eau localisée dans les lumens des rayons et des trachéides du bois final. Finalement, l'eau dont les valeurs de T_2 sont plus longues (plus de 100 ms) est localisée dans les lumens des trachéides de bois initial. Des résultats semblables montrant la répartition du signal de l'eau en trois composantes ont été rapportés pour le bois de cèdre de l'ouest (Flibotte et al. 1990) et pour trois espèces de feuillus (Almeida et al. 2007).

Labbé et al. (2006) ont détecté, pour des échantillons saturés en eau, en plus de la composante de l'eau liée des parois cellulaires, trois composantes pour l'eau liquide, contrairement aux deux composantes normalement attribuées à l'eau liquide dans le bois au-dessus du PSF. Ils attribuent cette troisième composante à la structure poreuse des fibrilles de la paroi cellulaire du pin maritime. Plus tard, Zhang et al. (2013) ont identifié cinq composantes de l'eau à partir du temps de relaxation T_2 pour le bois de tulipier de Virginie à 112% de teneur en humidité. Au fur et à mesure que le bois séchait, le nombre de composantes de T_2 a diminué (quatre à 99%, trois à 32%, deux à 52,7 % et 20 % et un à 7,10 % de teneur en humidité).

Almeida et al. (2007) ont identifié trois composantes de l'eau à partir de l'analyse du temps de relaxation T_2 de deux espèces feuillues tempérées et une espèce tropicale à différents $H_{\text{éq}}$ (tableaux 1.3, 1.4 et 1.5): T_2 lent (l'eau liquide située dans les vaisseaux), T_2 moyen (l'eau liquide se trouvant dans les tissus de fibres et du parenchyme), et T_2 rapide (associé à l'eau liée ou l'eau des parois cellulaires). Même dans des conditions équilibrées, au cours d'une certaine gamme de teneur en humidité, les parois des cellules ont perdu de l'eau liée, en présence d'eau liquide dans les lumens. Cette plage de teneur en eau varie en fonction de chaque espèce. Par conséquent, il y a de l'eau liquide à des $H_{\text{éq}}$ au-dessous du PSF, contredisant ce concept. Dans le cas de Zhang et al. (2013), les résultats obtenus à l'aide de la RMN ont montré que la perte de l'eau liée du bois de tulipier de Virginie a débuté à partir de 46 % de teneur en humidité, bien au-dessus du PSF.

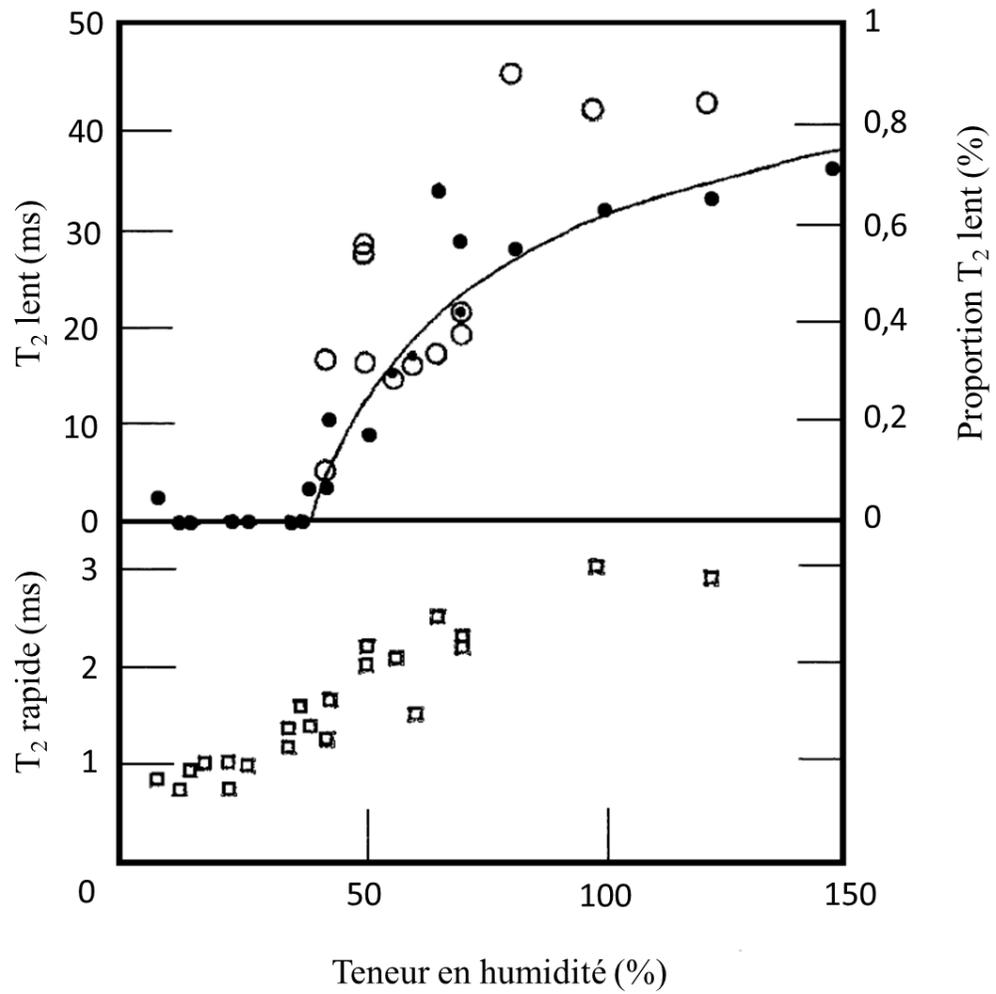


Figure 1.12. T₂ de l'eau dans des copeaux de thuya occidental en fonction de la teneur en humidité. ○ (T₂ lent), ● (proportion de T₂ lent); □ (T₂ rapide) (adapté de Hsi et al. 1977).

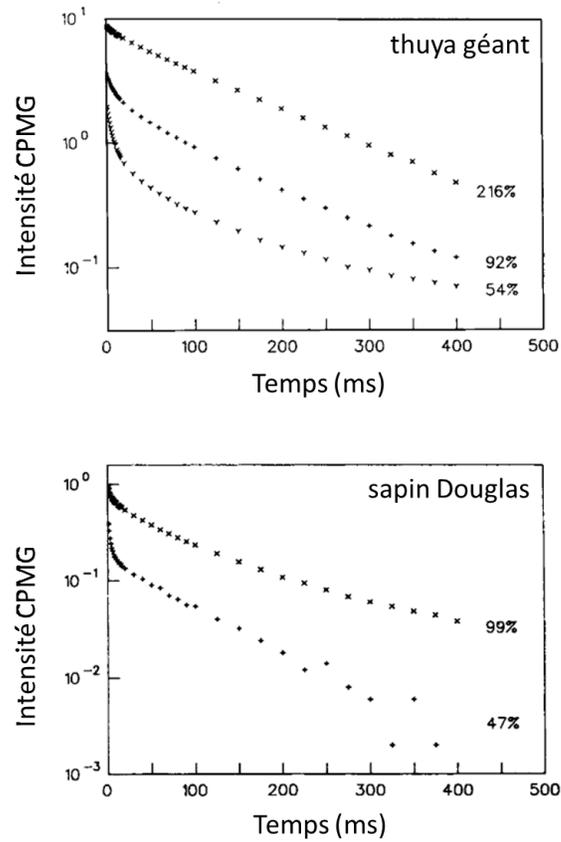


Figure 1.13. Décroissance du signal de RMN par rapport au temps pour le bois de thuya géant (trois niveaux d'hydratation) et pour le bois de sapin Douglas (deux niveaux d'hydratation). Chaque courbe est constituée de trois composantes (T_2 lent, moyen et rapide) (adapté de Menon et al. 1987).

Tableau 1.3. Humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) et valeurs de T_2 en fonction de l'humidité relative (HR) à 25°C pour le bois d'érable à sucre (d'après Almeida et al. 2007).

HR (%)	$H_{\text{éq}}$ (%)	Temps T_2 (ms) ^a			Proportion T_2 (%)		
		Rapide	Moyen	Lent	Rapide	Moyen	Lent
100	103,8	-	12 (± 1) ^b	120 (± 9)	-	69	31
96	35,0	0,95 ($\pm 0,06$)	5,8 ($\pm 0,7$)	-	77	23	0
90	23,4	0,78 ($\pm 0,05$)	4,2 ($\pm 0,8$)	-	85	15	0
86	20,6	0,64 ($\pm 0,04$)	2,8 ($\pm 0,7$)	-	88	12	0
76	16,4	0,53 ($\pm 0,06$)	1,1 ($\pm 0,2$)	-	67	33	0
58	11,5	0,64 ($\pm 0,03$)	-	-	100	0	0
33	7,7	0,37 ($\pm 0,02$)	-	-	100	0	0

^a Le temps T_2 rapide correspond à valeurs inférieures à 1 ms, le temps T_2 moyen est entre 1 et 20 ms, et le temps lent est supérieur à 20 ms. ^b Les valeurs entre parenthèses montrent l'intervalle de confiance du temps T_2 à un niveau de signification de 95%.

Tableau 1.4. Humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) et valeurs de T_2 en fonction de l'humidité relative (HR) à 25°C pour le bois de hêtre à grandes feuilles (d'après Almeida et al. 2007).

HR (%)	$H_{\text{éq}}$ (%)	Temps T_2 (ms) ^a			Proportion T_2 (%)		
		Rapide	Moyen	Lent	Rapide	Moyen	Lent
100	117,5	-	13 (± 3) ^b	125 (± 7)	-	40	60
96	39,2	0,97 ($\pm 0,06$)	8,3 ($\pm 0,8$)	-	73	27	0
90	23,1	0,85 ($\pm 0,07$)	5 (± 1)	-	86	14	0
86	20,8	0,71 ($\pm 0,09$)	3 (± 1)	-	84	16	0
76	16,6	0,6 ($\pm 0,2$)	1,5 ($\pm 0,3$)	-	62	38	0
58	11,4	0,67 ($\pm 0,03$)	-	-	100	0	0
33	7,2	0,37 ($\pm 0,02$)	-	-	100	0	0

^a Le temps T_2 rapide correspond à valeurs inférieures à 1 ms, le temps T_2 moyen est entre 1 et 20 ms, et le temps lent est supérieur à 20 ms. ^b Les valeurs entre parenthèses montrent l'intervalle de confiance du temps T_2 à un niveau de signification de 95%.

Tableau 1.5. Humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) et valeurs de T_2 en fonction de l'humidité relative (HR) à 25°C pour le bois de huayruro (d'après Almeida et al. 2007).

HR (%)	$H_{\text{éq}}$ (%)	Temps T_2 (ms) ^a			Proportion T_2 (%)		
		Rapide	Moyen	Lent	Rapide	Moyen	Lent
100	84,7	-	11 (± 2)/40 (± 3)	311 (± 58)	-	30/64	6
96	24,8	1,40 ($\pm 0,06$)	34 (± 6)	-	83	17	0
90	18,0	1,43 ($\pm 0,06$)	-	-	100	0	0
86	17,2	1,38 ($\pm 0,05$)	-	-	100	0	0
76	15,8	1,26 ($\pm 0,04$)	-	-	100	0	0
58	11,0	0,90 ($\pm 0,03$)	-	-	100	0	0
33	6,8	0,44 ($\pm 0,02$)	-	-	100	0	0

^a Le temps T_2 rapide correspond à valeurs inférieures à 1,5 ms, le temps T_2 moyen est entre 1,5 et 40 ms, et le temps lent est supérieur à 40 ms. ^b Les valeurs entre parenthèses montrent l'intervalle de confiance du temps T_2 à un niveau de signification de 95%.

Les valeurs de T_2 dépendent de l'environnement local des protons ^1H des molécules de l'eau et reflètent la mobilité de ces protons (Thygesen et Elder 2008, 2009; Cox et al. 2010), de sorte que la dynamique des molécules de l'eau liée est plus lente que celle de l'eau liquide (Telkki 2012). Ainsi, à mesure que le bois perd de l'humidité, les molécules d'eau liée deviennent attachées aux sites de sorption par des forces de plus en plus fortes. Cela fait que la mobilité des protons de l'eau soit plus restreinte, réduisant les valeurs de relaxation T_2 (Thygesen et Elder 2008; Elder et Houtman 2013; Zhang et al. 2013). La réduction du T_2 de l'eau liquide à mesure que le bois sèche a été attribuée à la diminution de la taille des réservoirs d'eau dans le bois, tel que les lumens des cellules (Brownstein et Tarr 1979; Menon et al. 1989). De cette façon, les dimensions des cellules peuvent être estimées à partir des données de RMN (Brownstein et Tarr 1979), étant le temps de relaxation T_2 de l'eau liquide approximativement proportionnel au diamètre des lumens des cellules du bois (Menon et al. 1987; Flibotte et al. 1990).

1.7 L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) appliquée aux sciences du bois

Le signal obtenu par RMN peut être converti en images à l'aide de la technique de l'IRM. L'IRM s'appuie sur l'interaction du moment magnétique du proton dans une petite partie de l'échantillon, lequel est placé dans un champ magnétique inhomogène (Bucur 2003). Cette technique est une des plus puissantes et polyvalentes pour la caractérisation des matériaux (Bucur 2003; Oven et al. 2011). Elle est non invasive, relativement rapide, ne requiert pas de chauffage ou rayonnement ionisant et elle est idéale pour étudier la distribution de l'eau dans plusieurs matériaux vivants, *in situ* ou *in vivo* (Hall et Rajanayagam 1986; Bucur 2003), autant au niveau micro que macroscopique (Araujo et al. 1992; Oven et al. 2011). Selon Dvinskikh et al. (2011), cette technique est très sensible à l'état dynamique de l'eau dans le bois et permet ainsi d'étudier des états d'équilibre dans une grande variété d'espèces. L'IRM peut être utilisée pour étudier la distribution spatiale de tous les paramètres qui peuvent être déterminés par la RMN, comme la densité protonique,

48

le T₁ et le T₂ (Hall et al. 1986; Araujo et al. 1992). Par contre, un des désavantages de cette technique est le coût des équipements capables de produire des champs magnétiques élevés afin d'obtenir et traiter des images de haute qualité (Bucur 2003).

Le bois humide possède suffisamment d'humidité pour fournir un signal adéquat pour l'analyse par IRM (Hall et Rajanayagam 1986; Hall et al. 1986; Oven et al. 2011). Par contre, il est très problématique d'obtenir des images par IRM lorsque la teneur en humidité du bois est inférieure à 30 %, ce qui correspond au PSF (MacMillan et al. 2011). Les images obtenues peuvent montrer le format extérieur du matériel, ainsi que les aspects internes, comme les démarcations des cernes, nœuds et duramen, la présence des rayons, les défauts comme le bois de réaction, poches humides, pourriture, et poche de gomme (Wang et Chang 1986; Hall et Rajanayagam 1986; Hall et al. 1986; Oven et al. 2011).

La plupart des études en IRM furent faites en 2D de telle manière que l'emploi de la technique de résonance magnétique microscopique en 3D de haute résolution est un sujet peu exploité en sciences du bois (Oven et al. 2011). Cette dernière technique permet de montrer l'arrangement spatial de la distribution de l'eau dans la structure du bois, information impossible à obtenir avec l'IRM 2D traditionnelle (Oven et al. 2011). Ainsi, à partir des signaux émis par les différentes teneurs en humidité, il est possible d'identifier la structure anatomique de même que des défauts internes du bois, devenant ainsi un outil prometteur (Oven et al. 2011). À titre d'exemple, la figure 1.14 montre des images obtenues par IRM en 3D d'une branche de chêne pédonculé (*Quercus robur*).

L'IRM permet aussi de visualiser l'eau liquide dans la structure du bois sur une large gamme de teneurs en humidité, car l'intensité de l'image est proportionnelle à la quantité de l'eau liquide présente (Quick et al. 1990; Hernández et Cáceres 2010; Telkki 2012; Mazela et al. 2014). Il est alors possible de suivre le processus de séchage du bois, de caractériser la distribution de la taille des lumens, d'identifier le bois juvénile, le bois de compression (Quick et al. 1990; Araujo et al. 1992; Meder et al. 2003) et de suivre

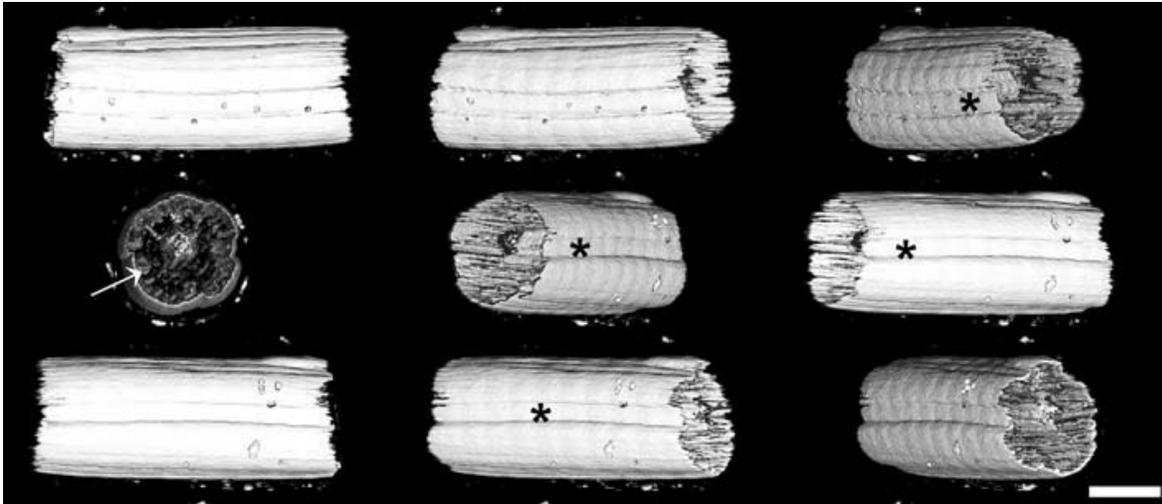


Figure 1.14. Images d'une branche de chêne pédonculé (*Quercus robur*) sous différents angles obtenues par IRM en 3D. Les régions plus claires indiquent une teneur en humidité plus élevée. La flèche indique des tissus conducteurs du bois et (*) représente des cernes déplacés. La barre d'échelle correspond à 5 mm (d'après Oven et al. 2011).

l'imprégnation du bois avec solutions aqueuses de préservation ou produits ignifuges (Hall et Rajanayagam 1986; Mazela et al. 2014). Hall et al. (1986) soulignent que le contraste de l'image finale dépend fortement de la méthode pour obtenir les données. Malgré que les images puissent bien représenter la distribution de l'eau dans le bois, il est nécessaire ajuster la synchronisation des impulsions des radiofréquences selon T_1 et T_2 de l'échantillon pour obtenir le meilleur contraste entre les composantes du bois. Les zones du bois de faible teneur en humidité ont des intensités de signal relativement faibles, résultant dans de régions noires dans l'image. D'autre part, les zones avec teneurs en humidité élevées ont des intensités de signal plus fortes, produisant des images plus claires (Eberhardt et al. 2009).

L'IRM de haute résolution s'est montrée utile pour étudier la distribution spatiale de la teneur en humidité du bois de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) soumis à des variations d'HR typiques des ambients internes (chambre, bureau, etc). Les images ont permis de constater que les échanges d'humidité entre l'air et le bois sont limités à quelques millimètres au-

dessous de la surface du bois lorsque le flux d'humidité est radial ou tangentiel (Hameury et Sterley 2006).

Almeida et al. (2008) se sont servis d'une combinaison de l'IRM et de la méthode de la plaque poreuse sous pression pour visualiser le drainage longitudinal de l'eau dans le bois de sapin Douglas (figure 1.15). Contrairement à toute attente, le bois final s'est montré beaucoup plus perméable que le bois initial. Des évidences d'initiation de drainage du bois initial n'ont apparus que vers la fin de l'expérience, où le bois final était complètement drainé. Ces auteurs expliquent que ces résultats sont une conséquence de la structure anatomique du bois, où l'aspiration des ponctuations du bois initial a lieu plus facilement que dans le bois final.

Hernández et Cáceres (2010) ont visualisé par IRM la distribution de l'eau liquide dans le bois d'érable à sucre sous différentes $H_{\text{éq}}$ au-dessous du PSF. Les échantillons ont été soumis à deux types de désorption, une à partir du PSF et l'autre à partir de la saturation intégrale. L'équilibre fut atteint sous cinq conditions d'HR : 58, 76, 86, 90 et 96%. Pour chacune de ces conditions, des images de la concentration de ^1H ont confirmé le fait que l'eau liquide et l'eau liée peuvent être présentes même au-dessous du PSF. Les couleurs rouge, orange et jaune des images des figures 1.16, 1.17 et 1.18 indiquent la présence de l'eau liquide. À 96% d'HR (figures 1.16a et 1.16b), les lumens des vaisseaux étaient déjà vidés de l'eau liquide (cercles noirs), tel quel déduit indirectement dans les expériences de Hernández et Bizoñ (1994), Hernández et Pontin (2006) et Almeida et Hernández (2006a, 2006b). À ce niveau d'HR, les rayons étaient complètement vidés d'eau liquide pour les deux types de désorption. À 86% d'HR, il restait encore un peu d'eau liquide dans l'échantillon soumis à la désorption à partir de la saturation intégrale (figure 1.17a, cercles rouges) tandis qu'à 76% d'HR, il n'avait aucune trace d'eau liquide pour les deux types de désorption (figures 1.18a et 1.18b). Ainsi, le drainage de toute l'eau liquide a été achevé quelque part entre 76 et 86% d'HR, c'est-à-dire entre 21,8 et 17,1% d' $H_{\text{éq}}$. Dans le but de donner une localisation plus précise de l'eau liquide, des images de MEB furent obtenues sur la même section utilisée pour le balayage d'IRM. Les auteurs ont ainsi émis l'hypothèse

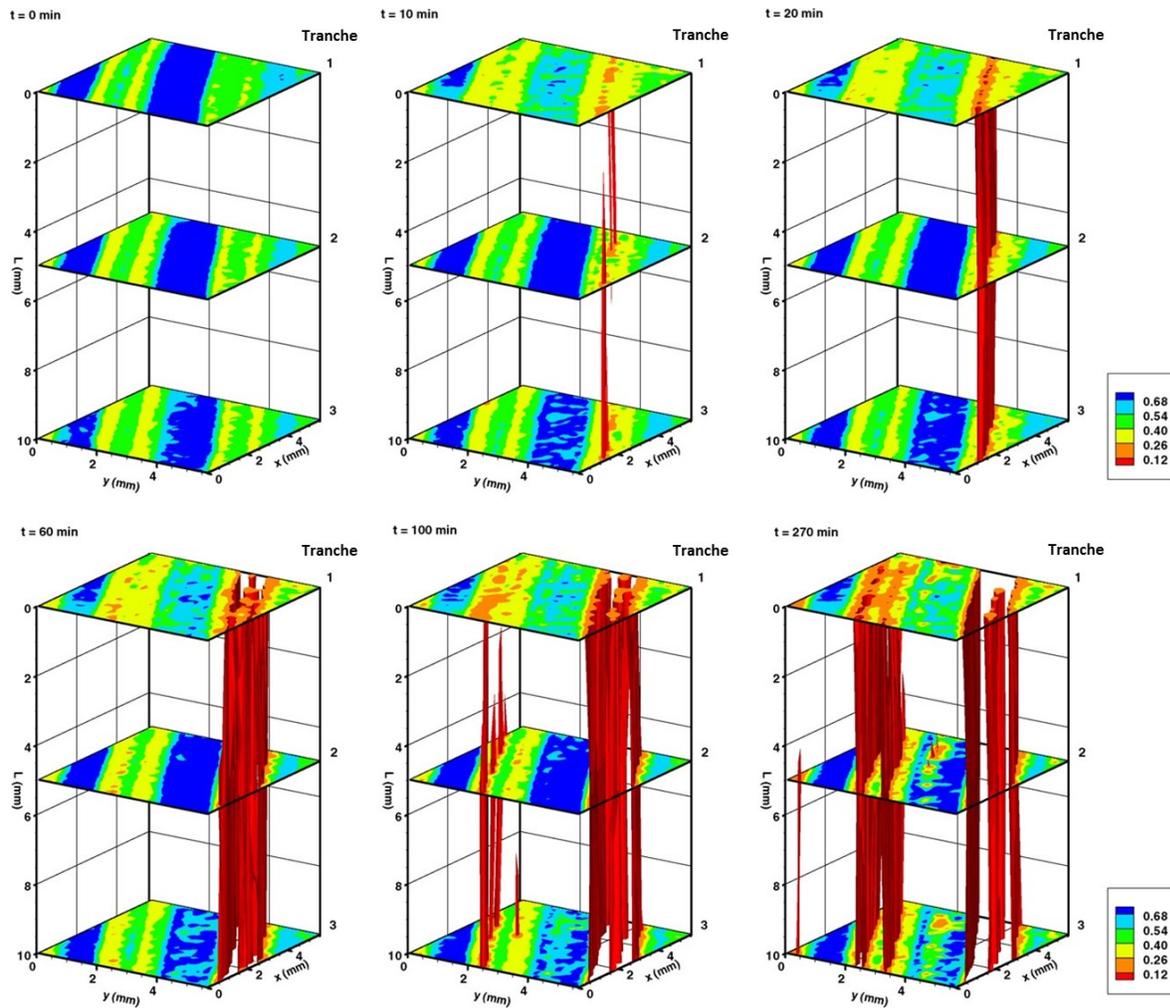


Figure 1.15. IRM tridimensionnelle de la densité apparente de l'eau liquide à six différents temps de drainage. Au début de l'expérience ($t=0$), les valeurs entre 0,6 et 0,8 et entre 0,3 et 0,5 représentent le bois initial et le bois final, respectivement (tiré et adapté d'Almeida et al. 2008).

que l'eau liquide pourrait être logée dans les extrémités des lumens de fibres libriformes, ou même dans les espaces intercellulaires associés à ces éléments. Cette étude a ainsi montré que l'IRM est un outil précieux pour visualiser la distribution de l'eau liquide dans une large gamme de teneur en humidité et que le concept de PSF doit être réévalué.

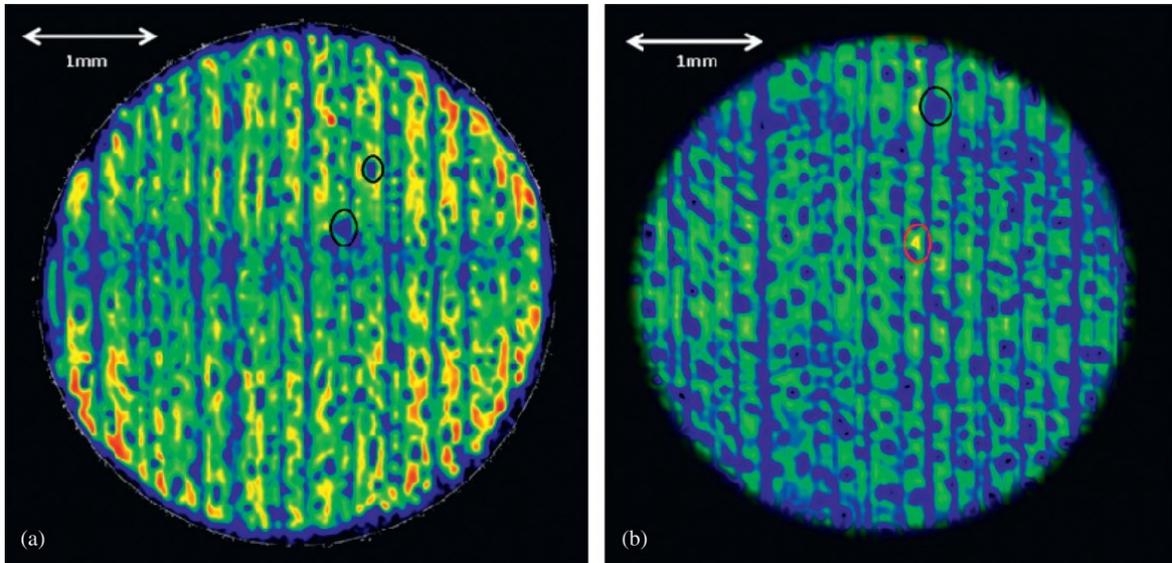


Figure 1.16. Images transversales du bois d'érable à sucre obtenues par IRM à 96% d'HR. (a) Désorption à partir de la saturation intégrale ($H_{\text{eq}}= 31,1\%$) (b) Désorption à partir du PSF ($H_{\text{eq}}= 28,9\%$) (tiré de Hernández et Cáceres 2010).

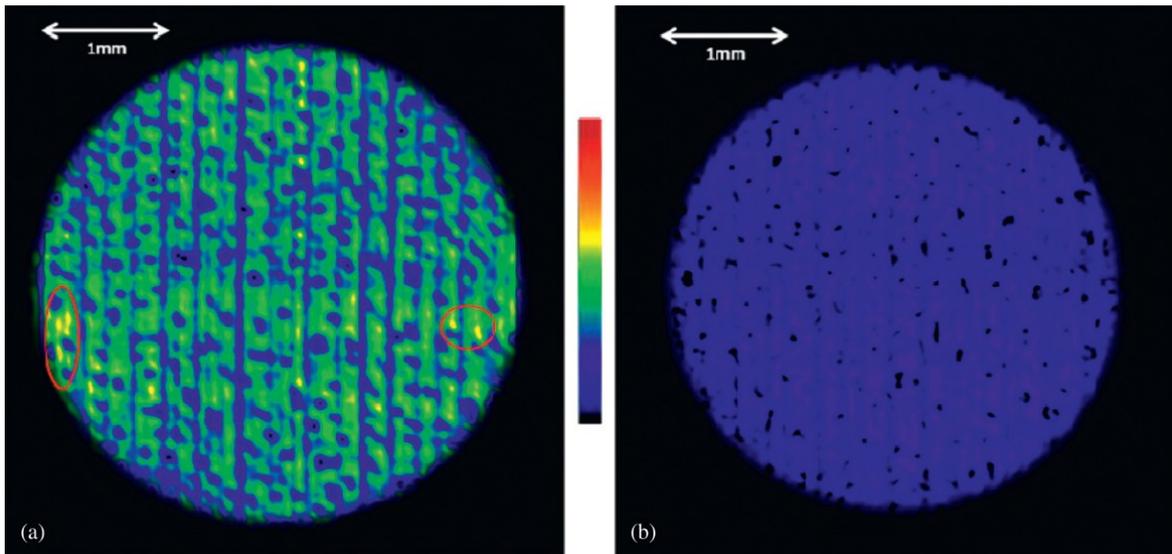


Figure 1.17. Images transversales du bois d'érable à sucre obtenues par IRM à 86% d'HR. (a) Désorption à partir de la saturation intégrale ($H_{\text{eq}}= 21,8\%$) (b) Désorption à partir du PSF ($H_{\text{eq}}= 20,7\%$) (tiré de Hernández et Cáceres 2010).

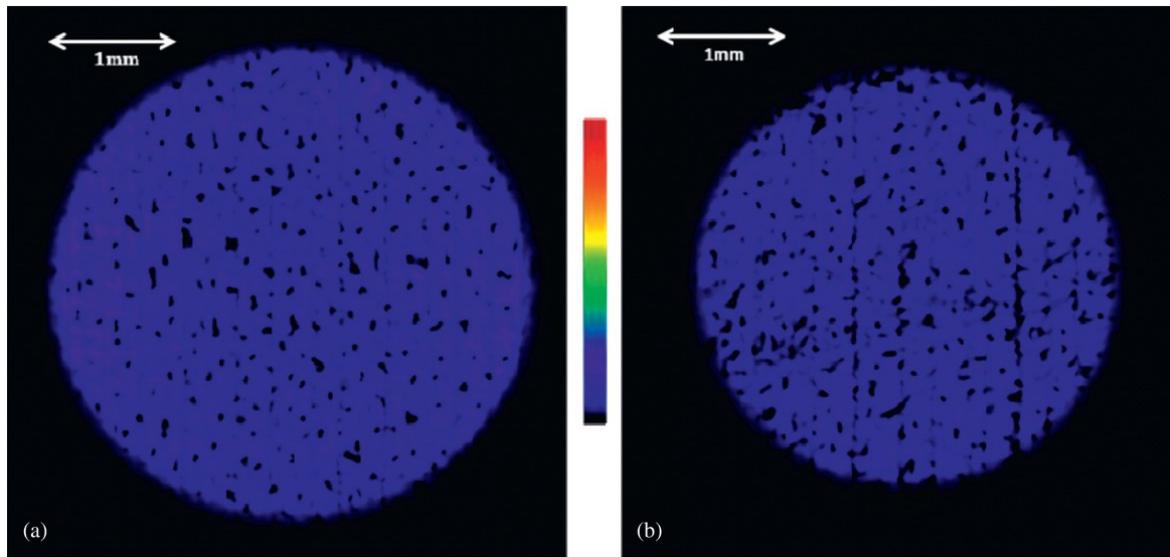


Figure 1.18. Images transversales du bois d'érable à sucre obtenues par IRM à 76% d'HR. (a) Désorption à partir de la saturation intégrale ($H_{\text{eq}}= 17,1\%$) (b) Désorption à partir du PSF ($H_{\text{eq}}= 17,4\%$) (tiré de Hernández et Cáceres 2010).

1.8 Le collapse du bois

1.8.1 Définition et description

Le collapse est l'un des problèmes les plus graves et fréquents qui survient lors du séchage du bois. C'est une forme sévère de retrait qui se produit dans la plupart d'espèces de bois (Kuo et Arganbright 1978; Blakemore et Northway 2009). Le collapse se produit au début du séchage, en présence d'eau liquide, c'est-à-dire au-dessus du PSF, alors que le retrait normal a lieu dans le domaine hygroscopique (Panshin et de Zeeuw 1980; Hart 1984; Chafe 1985). Ainsi, dans le cas du retrait, on observe un rétrécissement des parois cellulaires au fur et à mesure que l'eau liée s'évapore, alors que dans le collapse les vides cellulaires se referment (Tiemann 1941; Panshin et de Zeeuw 1980; Chafe 1985). Le collapse se produit typiquement dans des bois peu perméables, ce qui suggère une association avec des valeurs élevées de tension capillaire (Siau 1984, 1995). Il se présente

cependant chez les bois de feuillus pourvus de bois de tension à n'importe quelle teneur d'humidité (Bariska 1992). Selon Tiemann (1941) et Siau (1995), le collapse a lieu lorsque la tension capillaire à l'intérieur des cellules excède la résistance de la paroi cellulaire à la compression perpendiculaire au fil. D'après Kauman (2002), les contraintes macroscopiques qui surgissent lors du séchage et qui agissent dans un plan perpendiculaire au fil du bois sont d'autres éléments qui contribuent au collapse. Selon Ellwood et Ecklund (1963), le fluage, la relaxation et le remplissage des parois cellulaires peuvent aussi y être impliqués.

1.8.2 La formation du collapse

La figure 1.19 montre schématiquement l'enlèvement de l'eau capillaire et le phénomène du collapse. Initialement, deux lumens sont complètement remplis d'eau et deux autres ont des bulles d'air (figure 1.19). Au fur et à mesure que l'eau s'évapore par la surface exposée à l'air ambiant, des ménisques concaves se forment dans les surfaces exposées (1.19a). Dans cette étape de séchage, la tension capillaire est faible en raison du large rayon du ménisque. Ensuite, l'évaporation continue et l'eau atteint le niveau de l'ouverture des ponctuations (1.19b), où le rayon est inférieur à celui de la grande bulle d'air. Cela va permettre l'expansion de la bulle (1.19c) et le lumen sera vidé (1.19d). Le processus continue et la petite bulle d'air grossit aussi (1.19e) et conséquemment l'autre lumen sera vidé (1.19f). L'évaporation d'eau se poursuit et la tension capillaire est à ce moment déterminée par la taille de la plus grande ponctuation vu qu'il n'existe plus de bulles d'air pour réduire la tension au moyen de leur expansion. La plupart des bois sont capables de supporter cette tension sans collapse. Dans ce cas, le ménisque continue à pénétrer dans la cellule et la bulle d'air grossit (1.19g) accompagné de la diminution de la tension et de l'élimination de l'eau (1.19h). Les autres cellules de la figure 1.19 perdent l'eau pareillement. Cependant, dans certaines espèces, la résistance à la compression perpendiculaire au fil n'est pas suffisante pour supporter ces tensions, ce qui conduit au collapse (1.19i et 1.19j) (Siau 1995). De cette manière, les conséquences sont des surfaces

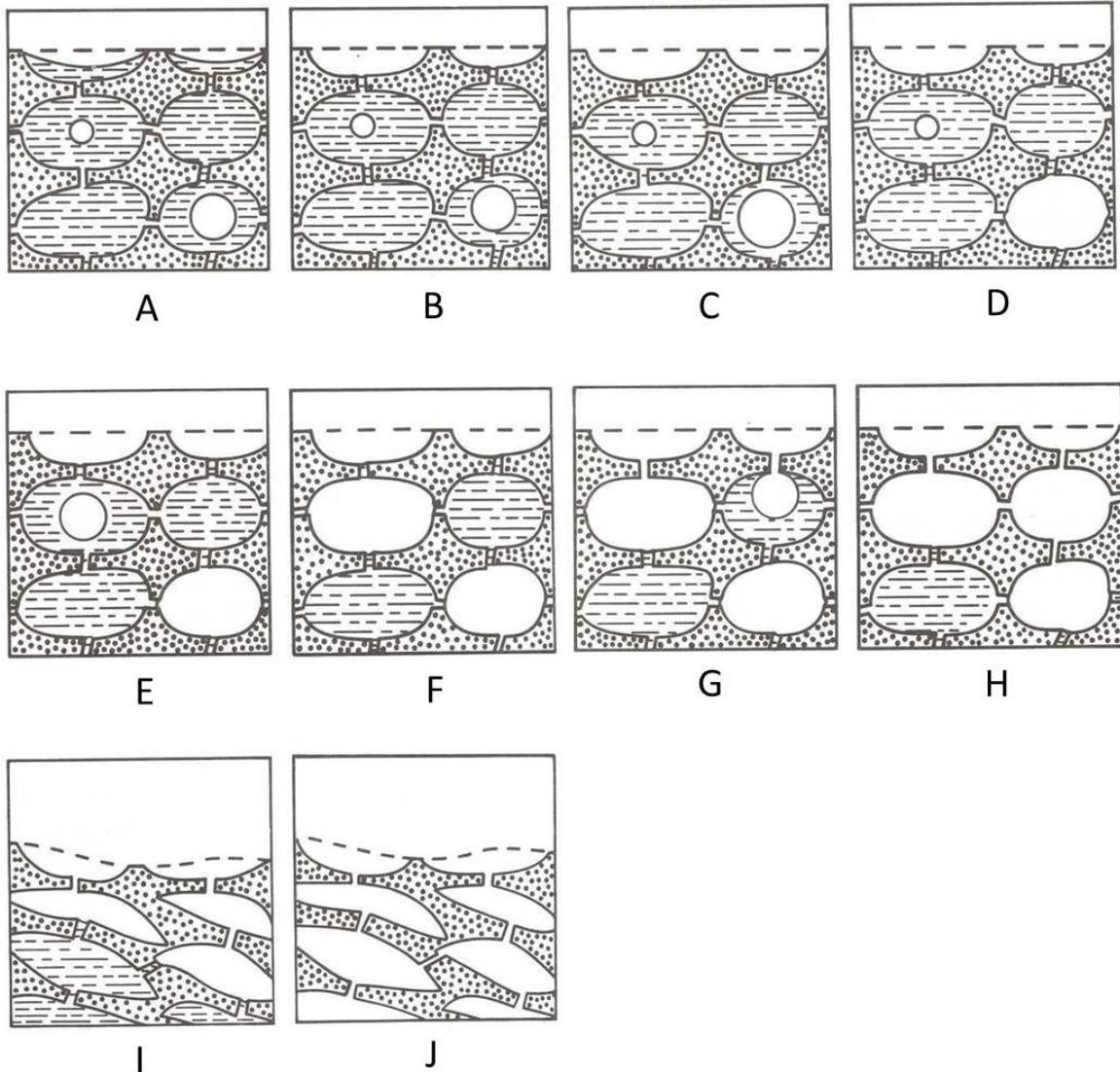


Figure 1.19. Les étapes de l'évaporation de l'eau liquide et la formation du collapse dans les cellules du bois (adapté de Siau 1995).

inégales et rugueuses et/ou de gauchissement du bois scié et des surfaces ondulées, produisant l'augmentation des coûts de séchage et la diminution du volume utilisable (Bariska 1992; Siau 1995).

Ces auteurs ont étudié le collapse au niveau microscopique sur deux espèces de feuillus et deux de résineux. Selon eux, les éléments anatomiques possèdent différentes susceptibilités

au collapse à cause de leur morphologie, résistance mécanique et perméabilité. Les éléments les plus susceptibles au collapse furent les trachéides et les fibres tandis que les vaisseaux et le parenchyme axial le sont moins. Le collapse fut aussi le responsable du désalignement des cellules dans les plans transversal et longitudinal. De plus, il est nécessaire de tenir compte de la déformation d'éléments non susceptibles au collapse produite par les éléments voisins collapsés (Kuo et Arganbright 1978).

1.8.3 La relation entre le collapse et les gerces superficielles et internes

Toutes les formes de gerce dans le bois, que ce soit superficiel ou interne, sont dues au retrait différentiel résultant des contraintes internes. Ce retrait est une combinaison très variable du rétrécissement des parois cellulaires et du collapse des cellules. Les gerces se produisent lorsque les contraintes locales de traction ou de cisaillement sont supérieures à la résistance à la traction du bois (Blakemore et Northway 2009). Les zones de faiblesse sont principalement associées aux régions de contact entre les vaisseaux pauvrement lignifiés et les parois cellulaires des rayons (Ilic 1999).

Le développement des gerces internes demeure l'un des problèmes les plus difficiles à résoudre pour les espèces susceptibles au collapse. Un programme de réduction des gerces internes doit viser non seulement la diminution des contraintes de séchage, mais aussi la modification des facteurs responsables du collapse (Chafe et Carr 1998).

Le retrait des parois cellulaires est en grande partie responsable des gerces superficielles qui se produisent lorsque le collapse est minime et les planches sont presque ou complètement sciées sur dosse (Blakemore et Northway 2009). Selon ces auteurs, les gerces causées par des niveaux modérés à sévères de collapse sont la principale source de perte financière des industries de bois d'eucalyptus dans le sud-est de l'Australie.

1.8.4 Susceptibilité des pièces de bois au collapse selon leur localisation dans l'arbre

La distribution du collapse du bois selon la localisation des pièces dans le tronc d'un arbre est reliée aux variations importantes des propriétés physiques et mécaniques du bois. Chez l'*Eucalyptus regnans*, Chafe (1985) a observé que la magnitude du collapse fut négativement corrélée à la hauteur dans l'arbre. Au niveau de variation radiale, ce phénomène fut faible près de la périphérie, a augmenté vers le centre et a décré en se rapprochant de la moelle (Chafe 1986a). L'affaiblissement du collapse près de la moelle fut abrupt et inattendu, possiblement expliqué par la présence du cœur mou, condition communément présente chez les eucalyptus et qui se caractérise par de faibles propriétés mécaniques et des ruptures à la compression dans les parois cellulaires des fibres. Cette compression minimise les forces de tension, facteur primordial pour l'occurrence du collapse cellulaire (Chafe 1986a).

1.8.5 Localisation du collapse dans les pièces de bois

La principale source de variation du retrait est due à la variation radiale dans la structure du bois, ainsi qu'aux différences entre le bois initial et le bois final. Les parois plus minces et plus faibles du bois initial impliquent que l'intensité du collapse est souvent beaucoup plus élevée dans cette partie du cerne. C'est cette variation de l'intensité du collapse qui mène à l'effet couramment observé de la « planche à laver ». Ce défaut se produit sur les faces des planches sciées sur quartier et sur les bords des planches sciées sur dosse (figure 1.20) (Blakemore et Northway 2009).



Figure 1.20. À gauche, face transversale d'une planche sciée sur quartier d'*Eucalyptus nitens* montrant le défaut de la planche à laver causé par le collapse et les gerces internes. À droite, vue d'une planche de la même espèce sciée sur dosse montrant le collapse sur ses bords (d'après Blakemore et Northway 2009).

La combinaison de l'anisotropie du retrait et les grandes différences des propriétés du bois initial et du bois final font que la plupart des gerces liées au collapse s'amorcent dans le bois initial. Ces gerces s'alignent radialement et adoptent une forme elliptique (figure 1.21). La présence de rayons probablement contribue aussi à l'alignement radial, car ils peuvent souvent servir de lignes de faiblesse pour l'initiation et la propagation des gerces (Blakemore et Northway 2009).

Les gerces superficielles provoquées par le collapse ont tendance à se produire principalement dans les bandes de bois initial qui interceptent la surface. Ceci est particulièrement visible dans les planches sciées sur dosse (figure 1.22). Dans la plupart des eucalyptus, si les gerces intracerne se trouvent seulement dans le bois initial, elles seront donc presque toujours induites par le collapse (Blakemore et Northway 2009).

Les dommages causés par le collapse sont plus graves dans les pièces plus grandes (Bariska 1992) et ils peuvent évoluer à partir de la surface vers le centre des planches (Blakemore et Northway 2009).



Figure 1.21. Gerces internes liées au collapse dans le bois initial d'*Eucalyptus* sp. (tiré de Blakemore et Northway 2009).

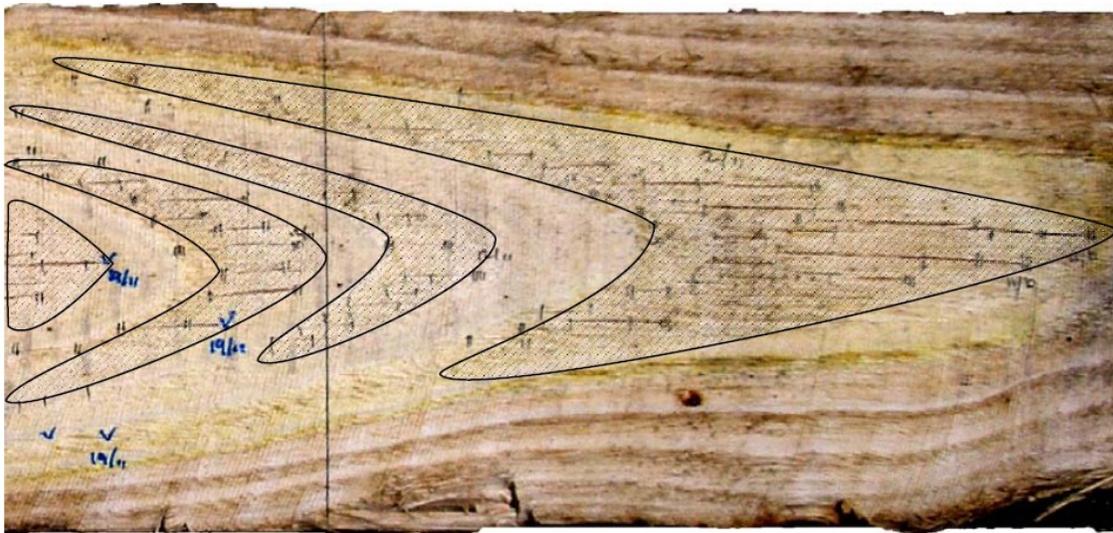


Figure 1.22. Gerces superficielles induites par le collapse dans le bois initial d'une planche d'*Eucalyptus nitens* sciée sur dosse (d'après Blakemore et Northway 2009).

1.8.6 Le collapse au niveau cellulaire

Selon Kuo et Arganbright (1978), les trachéides et les fibres sont les principaux éléments responsables du collapse. Ainsi, Bariska (1992) montre que le collapse semble apparaître d'abord dans les fibres avec des parois cellulaires épaisses. Les déformations des vaisseaux, du parenchyme et des fibres à parois cellulaires fines voisines n'apparaissent que comme étant une continuité à ce collapse initial (Kuo et Arganbright 1978; Wilkins et Wilkes 1987). Selon Wilkes et Wilkins (1987), la tendance des fibres individuelles au collapse n'est pas toujours liée au rapport épaisseur de la paroi cellulaire/diamètre du lumen. D'après eux, un ensemble de facteurs comme la proximité à d'autres types de cellules peuvent y être impliqués.

Wilkes et Wilkins (1987) ont constaté, pour cinq espèces d'*Eucalyptus*, que le collapse est rarement accompagné par des dommages de la structure de la paroi cellulaire. Cela suggère que la résistance mécanique du bois ne devrait pas être sérieusement compromise.

1.8.7 Facteurs qui favorisent la formation du collapse

Les facteurs qui favorisent la formation du collapse sont : A) petites ouvertures de la membrane de ponctuation et, conséquemment, une tension capillaire plus grande (Siau 1995), B) parois cellulaires minces qui auront une résistance à la compression plus faible (Siau 1995), C) faible densité du bois (Chafe 1985), D) températures élevées de séchage, qui enlèvent l'humidité trop rapidement et affectent la résistance mécanique du bois (Tiemann 1941; Siau 1984, 1995), E) températures de séchage trop élevées avant d'atteindre le PSF (Vermaas et Bariska 1995), F) contraintes de séchage produites par des gradients d'humidité à travers de la pièce de bois (Kollmann et Côté 1968), F) teneurs en humidité élevées (Greenhill 1938; Chafe 1985; Chafe 1986a). Selon Hillis (1978), le bois dont la masse volumique est supérieure à 650 kg/m³ serait libre de collapse.

Il est alors recommandé d'éviter des températures élevées au début de séchage pour des espèces susceptibles au collapse, car des bulles d'air commencent à disparaître à partir de 50°C et, de cette manière, la pression capillaire ne pourra pas être réduite par ces bulles (Hayashi et Terazawa 1992).

L'aspiration des ponctuations et l'épaississement des membranes des ponctuations pendant la duraminisation peuvent rendre le bois susceptible au collapse (Kuo et Arganbright 1978). Normalement, le collapse s'initie dans des poches humides du bois (Kollmann et Côté 1968), spécialement dans les portions très humides du duramen (Tiemann 1941). Cette partie du bois est moins perméable en vertu de la présence d'extractibles, lesquels remplissent partiellement ou totalement les cavités cellulaires et aussi en raison de la formation des tyllés et des ponctuations aspirées (Panshin et de Zeeuw 1980). Selon Kauman (1964) et Hillis (1978), le duramen est plus sujet au collapse que l'aubier, fait confirmé par Chafe (1985) dans le cas du bois d'*Eucalyptus regnans*. Bariska (1992) explique que cela est dû au fait que l'aubier reçoit en permanence de l'eau provenant du duramen lors du séchage. Cependant, Chafe (1986a) a trouvé quelques valeurs assez élevées de collapse pour le bois d'aubier de cette même espèce.

Par ailleurs, les extractibles peuvent favoriser l'occurrence du collapse chez certaines espèces moyennant la réduction de la perméabilité par déposition sur les membranes de ponctuation (Chafe 1987). Par contre, les extractibles peuvent avoir une action de remplissage des parois cellulaires, limitant le retrait et le collapse pour les bois où la concentration de ces éléments est élevée. Dans le cas de l'*Eucalyptus regnans*, le collapse fut positivement relié aux extractibles, mais négativement relié aux polysaccharides de la paroi cellulaire (Chafe 1987).

La teneur en humidité apparaît comme un facteur plus important pour la formation du collapse que la densité (Chafe 1985; Chafe 1986a). Ces auteurs affirment qu'il faut considérer les interrelations entre la teneur en humidité et la densité, vu que cela révèle le

pourcentage de saturation du bois et des lumens, caractéristiques fondamentales pour l'apparition de ce défaut dans le bois. Dans certains cas, le bois final peut-être plus susceptible au collapse que le bois initial, vu que les cellules du bois final tendent à avoir un pourcentage de saturation en eau plus élevée que celle du bois initial (Chafe 1985; Chafe 1986a). Cela satisfait la condition de remplissage complet des cavités cellulaires pour le début du collapse (Tiemann 1941; Chafe 1985, 1986a). Selon ces deux derniers travaux, la détermination de la teneur en humidité et, dans une moindre mesure, la masse volumique juste après la coupe de l'arbre, apparaissant comme une bonne manière d'évaluer la susceptibilité du bois d'*Eucalyptus regnans* au collapse. La masse volumique à l'état vert (rapport masse verte/volume vert) s'est montrée également prometteuse pour estimer le collapse, étant donné qu'elle est simple et rapide à obtenir.

1.8.8 L'anisotropie du collapse

Le retrait et le collapse du bois sont fortement anisotropes selon l'orientation du bois. Bariska (1992) a observé, chez certaines espèces d'*Eucalyptus*, que les contraintes associées au collapse agissent majoritairement dans la direction tangentielle. Ainsi, les lumens des fibres se sont aplatis de 5 à 10 fois plus dans la direction tangentielle que dans la direction radiale. De possibles explications seraient le mouvement plus important de l'eau des fibres du duramen vers les rayons suivant la direction tangentielle (Bariska 1992) et la contribution mécanique des rayons dans la direction radiale (Wilkes et Wilkins 1987). De plus, le collapse plus important dans la direction tangentielle peut être aussi une indication de la faible résistance mécanique des fibres dans la direction tangentielle (Bariska 1992; Demanet et Morlier 2000). Il est en effet connu que la résistance en traction radiale est plus élevée qu'en direction tangentielle (Goulet et Ouellet 1968). La déformation des lumens dans la direction longitudinale n'a pas été observée. Ainsi, il serait facile de déduire la présence de collapse à partir des valeurs de retrait tangentiel trop élevées pour une espèce donnée (Santos 2002).

1.8.9 Prévention et amélioration du collapse

1.8.9.1 Traitements de préséchage

Plusieurs travaux de recherche ont été dirigés vers le prétraitement du bois vert d'eucalyptus et d'autres espèces afin de prévenir ou de réduire le collapse et de minimiser ainsi la dégradation au cours du séchage. Bien que la plupart des méthodes aient montré un certain degré de succès, aucune ne s'est avérée commercialement viable (Ilic 1995; Blakemore et Northway 2009).

De l'eau chaude et de la vapeur peuvent être employées avant séchage afin de réduire le collapse. Dans ce cas, la modification des extractibles du bois permet d'augmenter le flux d'eau, principalement dans et autour des membranes de ponctuation. Néanmoins, pour le succès du prétraitement, il faut assurer un équilibre entre des températures suffisamment chaudes pour avoir des effets significatifs sur les extractibles et des températures trop chaudes, qui peuvent causer la dégradation des parois cellulaires et, conséquemment, augmentent le collapse (Blakemore et Northway 2009).

La vaporisation consiste à traiter le bois vert à la vapeur avant le séchage à l'air ou au séchoir dans le but de réduire le temps de séchage (Campbell 1961). Ce traitement augmente la perméabilité du bois (Chafe 1990). Selon Simpson (1975), la vaporisation a l'avantage de pouvoir d'être introduite sans ou avec peu de modifications dans les équipements ou méthodes industrielles de séchage.

Un autre traitement avant séchage est la congélation du bois. Cette méthode a été utilisée avec succès pour réduire le retrait et le collapse pendant le séchage des feuillus et de conifères (Erickson et al. 1966; Cooper et al. 1970; Ilic 1995). Le bois vert est congelé

avant le séchage à l'air ou au séchoir (Ilic 1999). La température de pré congélation de -20°C semble être la plus adéquate (Ilic 1999).

Un certain nombre de propositions ont été avancées pour expliquer pourquoi la congélation produit la diminution du retrait et du collapse et, dans certains cas, des changements dans le taux de séchage. L'augmentation de la perméabilité, en raison de l'expansion de l'eau lors de la congélation, peut apparaître intuitivement comme le mécanisme expliquant les différences observées. Cet effet a été rapporté pour le bois de balsa. Des gerces fines ont ainsi été observées dans les membranes des ponctuations attribuées à l'expansion de la glace (Hayashi et Terazawa 1974). Selon Blakemore et Northway (2009), la congélation déplace de l'eau à travers la paroi de la cellule vers le lumen où cette eau se dilate. Cette expansion et la perte d'humidité de la paroi la rendent plus rigide et moins susceptible au collapse. Le déplacement des extractibles du lumen vers les parois cellulaires peut également les renforcer.

Selon Cooper et al. (1970), la réduction du retrait avec le traitement de congélation est au moins partiellement due à la réduction du collapse. L'évolution du séchage a permis d'observer que la congélation apparemment a augmenté la perméabilité des planches. La congélation peut avoir aussi un effet sur l'hygroscopicité (Cooper et al. 1970) et les propriétés rhéologiques du bois (Erickson 1969).

Les travaux sur l'effet du traitement de congélation pour le bois d'eucalyptus ont donné des résultats mitigés (Ilic 1995).

Le tableau 1.6 montre une compilation des principaux résultats de quelques travaux portant sur les traitements avant séchage afin de réduire le collapse et de minimiser les défauts de séchage. Pour les bois d'eucalyptus, ces traitements se sont montrés prometteurs pour la réduction du collapse. Le principal défi consiste à développer des méthodes économiquement rentables à l'échelle industrielle.

Tableau 1.6. Compilation de principaux résultats des traitements avant séchage et leurs effets sur le collapse du bois.

Méthode	Espèce	Matériel	Traitement	Effet	Source
Chauffage dans l'eau	<i>Eucalyptus regnans</i>	Carottes (5 mm diamètre)	0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 32 et 64 min	Augmentation de 4,4% du collapse récupérable ¹ (duramen) – 16 min	Chafe (1993)
Vaporisation	<i>Eucalyptus regnans</i>	Carottes (5 mm diamètre)	30 min à 100°C	Augmentation de 0,8% du collapse récupérable (duramen)	Chafe (1990)
Vaporisation	<i>Ochroma</i> spp. (balsa)		20°C, 40°C, 50°C, 60°C, 80°C et 100°C	Augmentation de 20% de l'intensité du collapse entre 20°C et 100°C	Hayashi et Terazawa (1992)
Congélation	<i>Eucalyptus regnans</i>	Planches sciées sur dosse (section 100 x 50 mm)	-20°C pour 72 h	Diminution de 36% du collapse	Ilic (1999)

¹ collapse récupérable : différence entre le retrait avant le reconditionnement et le retrait après le reconditionnement

1.8.9.2 Reconditionnement

Les pièces collapsées peuvent récupérer leur forme originale, partiellement ou totalement, au moyen d'un traitement à des températures et des humidités élevées après séchage (Tiemann 1941; Kauman 1964; Bland 1971; Mackay 1972; Blakemore et Northway 2009). L'air et la vapeur d'eau rentrent dans le bois et exercent une pression, laquelle renverse les forces de tension qui furent responsables du collapse (Panshin et de Zeeuw 1980; Siau 1984, 1995). Ainsi, une récupération du collapse du bois a lieu de telle manière que le retrait est réduit à une valeur proche de celui que normalement se produit sans collapse. L'excès de retrait restant est le collapse résiduel. Dans certains cas, la reprise est faible et le collapse résiduel important (Bland 1971). Cependant, le reconditionnement est valable seulement si le collapse est manifesté à l'extérieur de la pièce, de telle façon qu'il n'y a pas d'effet sur les gerces internes (Chafe 1995).

Les dommages dus au collapse furent rapportés pour environ 10 genres de résineux et 30 de feuillus (Bariska 1992), mais les cas les plus sévères sont associés à des feuillus de densité moyenne (Kauman 1964), comme les eucalyptus. Selon Panshin et de Zeeuw (1980), le

séquoia, le cèdre de l'ouest, le chêne, le peuplier, le caryer et le noyer noir sont des espèces susceptibles au collapse.

Selon Tiemann (1941), après un deuxième séchage, le bois reconditionné ne subit plus le collapse en raison du fait que les parois cellulaires deviennent plus perméables après le premier séchage ou les cellules ne peuvent plus être complètement remplies d'eau. Cependant, si les forces responsables du collapse furent plus élevées que celles de la limite élastique des parois cellulaires, le reconditionnement peut être nul ou partiel.

Le reconditionnement est un processus simple où le bois est maintenu dans un environnement en présence de vapeur saturée à 100°C pendant des périodes qui dépendent principalement des dimensions et de la teneur en humidité des échantillons (Mackay 1972). Cet auteur a trouvé que des blocs d'*Eucalyptus delegatensis* à 12 et 18% de teneur en humidité ont demandé considérablement moins de temps pour atteindre la récupération maximale que ceux traités à 5% de teneur en humidité. Dans ce cas, le traitement des blocs à 12 % de teneur en humidité a présenté la meilleure récupération du collapse. Cela pourrait être expliqué par des tensions capillaires existantes dans les cellules partiellement séchées sous une teneur en humidité de 18%, ce qui pourrait empêcher la récupération du collapse (Mackay 1972). Selon Vermaas (1995), le reconditionnement de planches de bois dont le cœur possède des teneurs en humidité élevées est également affecté.

Le succès du reconditionnement du bois, c'est-à-dire la mesure dans laquelle on récupère le collapse du bois, dépend de l'histoire antérieure de séchage, la température de la vapeur au cours du processus de reconditionnement et la teneur en humidité du bois (Greenhill 1938). Selon Blakemore et Langrish (2007), la teneur en humidité optimale pour la récupération du collapse des planches d'*Eucalyptus regnans* est entre 15 et 20%.

Santos (2002) a constaté une légère différence dans la forme des cellules avant et après traitement à la vapeur du bois d'eucalyptus.

Pour le bois d'*Eucalyptus regnans*, le reconditionnement a une tendance de réduire le retrait dans le bois de masse volumique plus élevée et d'augmenter le retrait dans le bois de plus faible densité (Chafe et Ilic 1992). En outre, le reconditionnement n'a pas récupéré le collapse en totalité. De plus, le collapse a diminué davantage dans la région du bois près de la limite aubier-duramen. Il a par contre demeuré davantage à la proximité du centre du duramen (Chafe et Ilic 1992).

D'après Santos (2002), le reconditionnement augmente évidemment le prix du bois, mais il est souvent nécessaire, car autrement le bois peut devenir presque inutile pour la production de bois de qualité.

À plus long terme, l'amélioration génétique des arbres pourrait servir à réduire le collapse du bois. Selon Kube et Raymond (2005), des programmes d'amélioration génétique sont importants pour le bois qui sera destiné à des produits d'apparence. Selon eux, le collapse d'*Eucalyptus nitens*, par exemple, était sous contrôle génétique de modéré à fort et l'héritabilité a varié, selon le site, de 0,23 à 0,61.

1.8.10 Les *Eucalyptus* et le collapse

Les *Eucalyptus* comportent plus de 500 espèces et sont les feuillus les plus plantés au monde (Turnbull 1999). L'aire occupée par ces plantations comprend environ 20 millions de ha, localisés principalement en Inde (22%), Brésil (20%) et Chine (14%) (Iglesias-Trabado et Wilstermann 2008). La raison pour ce succès est leur taux de croissance élevé, grande adaptabilité à différents sols et climats, facilité d'aménagement pour taillis et produits du bois et produits non ligneux (Turnbull 1999). D'après cet auteur, les eucalyptus fournissent différents types de produits, tels que les sciages, les pâtes à papier, les panneaux de fibres, les poteaux, le bois de chauffage, le charbon de bois, les huiles essentielles, le miel, les tanins, etc.

La productivité des plantations des arbres d'*Eucalyptus* peut dépasser 50 m³/ha/an dans certaines régions de l'Amérique du Sud (Brésil, Chili, Argentine, Uruguay et Paraguay) (Acosta et al. 2008). Selon cet auteur, ce genre est de plus en plus utilisé dans cette région comme bois de sciage, remplaçant dans plusieurs cas les bois indigènes. Au Brésil, il suffit de 20 ans pour avoir du bois d'eucalyptus par fins de sciage, lequel peut être utilisé, par exemple, comme matériau de construction ou pour fabriquer des meubles (Acosta et al. 2008). La fibre d'*Eucalyptus* est la fibre de feuillus la plus utilisée au monde pour la fabrication de papier (Clarke et al. 2008). Ces caractéristiques ont contribué à la plantation d'espèces d'eucalyptus à multiples usages dans plusieurs pays (Turnbull 1999).

Cependant, le bois d'eucalyptus présente quelques problèmes, tels que ceux associés aux contraintes de croissance, au retrait élevé lors du séchage, au contrefil et à la susceptibilité au collapse, ce qui représente un défi pour l'industrie du bois (FAO 1981).

Ce genre est spécialement susceptible au collapse (Panshin et de Zeeuw 1980; Vermaas et Bariska 1995; Kauman 2002), lequel varie significativement entre les espèces (Bariska 1992; Vermaas et Bariska 1995). La maîtrise du séchage des eucalyptus devient de plus en plus importante, car l'augmentation de l'offre de bois de plantation augmente, principalement en Amérique du Sud et en Asie (Carle et Holmgren 2008). Le bois des eucalyptus possède une faible perméabilité, ce qui implique un séchage lent et le développement de gradients de teneur en humidité élevés dans les planches. De plus, le bois suite au séchage devient difficile et vulnérable à des défauts, principalement pour les sciages sur dosse (Vermaas 1995; Jankowsky et Santos 2005; Jankowsky et al. 2008). C'est surtout l'apparition du collapse qui provoque beaucoup de problèmes de gerces superficielles et internes lors du séchage du bois de nombreuses espèces d'*Eucalyptus* (Blakemore et Northway 2009).

En plus de leur tendance au collapse, les principaux défauts de séchage des bois d'eucalyptus sont les gerces superficielles, le retrait élevé, les gradients d'humidité élevés

et les contraintes de séchage prononcées. La plupart des eucalyptus ont tendance à avoir des gerces superficielles sur les faces de planches sciées sur dosse pendant le séchage, ce qui n'est pas le cas pour les planches sciées sur quartier (Vermaas 1995). L'élimination adéquate de l'eau liquide est fondamentale pour la réduction de tous ces problèmes lors du séchage (Siau 1995), tandis que le retrait normal n'est pas affecté ce séchage (Vermaas 1995). Ainsi, Vermaas (1995) recommande de températures basses (inférieures à 45°C) pour les étapes initiales de séchage du bois vert de plus de 25 mm d'épaisseur et l'utilisation d'HR élevées. Par contre, Jankowsky et Santos (2005) soulignent que ces programmes de séchage peuvent rendre leur utilisation industrielle non viable en raison de la longue durée requise pour ce séchage. D'après Vermaas (1995), les cas les plus sévères de collapse sont directement liés à des teneurs en humidité élevées au cœur de la pièce. En outre, le bois de jeunes arbres est plus susceptible au collapse, vu qu'il est moins dense et ainsi moins résistant mécaniquement.

1.9 Objectifs et hypothèses de travail

1.9.1 Objectif général

Étudier le comportement physique de quatre espèces de feuillus à différentes teneurs en humidité au-dessus et au-dessous du PSF.

1.9.2 Objectifs spécifiques

- Examiner l'état de l'eau et la distribution et concentration de la teneur en humidité d'équilibre dans le bois au-dessous du PSF à l'aide de la RMN et de l'IRM.

- Mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques de la sorption de l'humidité au niveau moléculaire et les associer avec les propriétés physiques qui se manifestent à l'échelle macroscopique.
- Analyser l'effet du taux de désorption sur la teneur en humidité d'équilibre et le retrait du bois d'*Eucalyptus saligna* sous une gamme de teneurs en humidité couvrant tout le domaine hygroscopique.
- Évaluer les effets du collapse du bois d'*Eucalyptus saligna* sur les relations entre le retrait et la teneur en humidité d'équilibre.

1.9.3 Hypothèses de recherche

- Sous certaines conditions, il est possible d'avoir, même à l'équilibre d'humidité, à la fois de l'eau liquide et de l'eau liée au-dessous du PSF dans la structure poreuse du bois.
- L'intervalle d'humidité où ce phénomène a lieu varie selon l'espèce.
- La localisation dans les éléments anatomiques du bois où cette l'eau liquide resterait emprisonnée est dépendante aussi de la structure poreuse du bois.
- Le retrait et le collapse du bois d'*Eucalyptus saligna* soumis à des taux de désorption plus intenses sont plus élevés que ceux produits par des taux de désorption plus doux.

Chapitre 2 - A water state study in the wood structure of four hardwoods below fiber saturation point by NMR technique

2.1 Résumé

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique puissante et non-invasive qui sert à étudier la dynamique des relations eau-bois, à la fois quantitativement et qualitativement. L'objectif principal de ce travail fut d'utiliser la technique de RMN pour caractériser l'état de l'eau au-dessous du point de saturation des fibres. Deux espèces de feuillus tropicaux, le huayruro (*Robinia coccinea* Aublet) et le cachimbo [(*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers)], une espèce d'eucalyptus de plantation (*Eucalyptus saligna* Smith), et une espèce tempérée, le chêne rouge (*Quercus rubra* L.) ont été étudiées. Ces espèces ont été choisies à cause de leur diversité en termes de propriétés anatomiques et physiques. Des tests de désorption ont été effectués à 21°C dans une seule étape à partir de l'état de saturation intégrale pour le huayruro, le cachimbo et le chêne rouge et à partir de l'état vert pour *E. saligna*. Des valeurs discrètes de T_2 ont été obtenues pour chaque espèce et humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$). Les résultats ont montré que, même à l' $H_{\text{éq}}$, il y avait une région dans le domaine hygroscopique où la perte d'eau liée a commencé avant que toute l'eau liquide ait été drainée. Cette région varie en fonction de l'espèce de bois. De plus, la variation des valeurs de T_2 rapide entre les différentes espèces de bois peut fournir une indication sur la façon dont l'eau liée est distribuée et disposée dans les sites de sorption.

2.2 Abstract

The nuclear magnetic resonance (NMR) is a useful, powerful and non-invasive technique to study the dynamics of wood-water relations, both quantitatively and qualitatively. The main

objective of this work was to use the NMR technique to characterize the state of water below fiber saturation point. Two tropical hardwood species, huayruro (*Robinia coccinea* Aublet) and cachimbo [(*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers)], a plantation grown eucalyptus species (*Eucalyptus saligna* Smith), and a temperate species, red oak (*Quercus rubra* L.) were studied. These species were chosen considering their diversity in terms of anatomical and physical properties. Desorption tests were carried out at 21°C in a single step procedure from full saturation state for huayruro, cachimbo, and red oak and from green condition for *E. saligna*. Discrete T₂ times were obtained for each species and equilibrium moisture content (EMC). The results showed that even under EMC, there was a region in the hygroscopic range where the loss of bound water takes place before all liquid water was drained. This region will vary according to wood species. Furthermore, the variation in the fast T₂ values among the different wood species can give an indication on how bound water is distributed and arranged in sorption sites.

2.3 Introduction

Wood is one of the most important and versatile engineering materials used worldwide. It is a complex biological material growing in a saturated environment in the living tree. This condition makes water omnipresent in wood structure before harvesting. Wood needs to be dry until it reaches adequate equilibrium moisture content (EMC) in a new environment, ie atmospheric air, to achieve an improved and stable performance as a finished product.

Moisture content has a significant effect on almost all physical properties of wood. As the bound water content increases, wood swells, mechanical strength decreases, thermal and electrical conductivities increase, and the rate of bound water diffusion increases (Siau 1984). For this reason, it is very important to understand and characterize the water state in wood at different EMCs and how it is related to the anatomical structure of wood.

Water exists in the wood structure in three states. Liquid water or capillary water is present in the micropores of cell walls, in the lumens of cells, and in the intercellular spaces. This water is subjected to the action of capillary pressure and thus differs from ordinary liquid water. A second form of water is the bound or hygroscopic water, which is adsorbed by free sorption sites or by hydroxyl groups. These groups are present mainly in the macromolecules of hemicellulose and amorphous cellulose and, to a lesser extent, associated with lignin and with the surface of crystalline parts of the cellulose. Water may also be present as vapor in the lumens and in the micropores of cell walls (Stamm 1964; Navi and Heger 2005).

The fiber saturation point (FSP) is an important concept of wood hygroscopicity. Tiemann (1906) defined it as the moisture content at which the cell walls are saturated with bound water and the lumens are free of liquid water. In other words, the FSP is a transition point between the bound and liquid water (Stamm 1971). Since 1906, several studies on this concept have been advanced (Barkas 1935; Stone and Scallan 1967; Menon et al. 1987; Skaar 1988; Hernández and Bizoñ 1994; Babiak and Kúdela 1995; Siau 1995; Almeida and Hernández 2006a, 2006b; Hernández and Pontin 2006; Hernández 2007c; Hernández and Cáceres 2010; Hoffmeyer et al 2011). FSP is a very useful concept for understanding the influence of bound water on physical and mechanical properties of wood, because below this point, these properties are affected by changes in moisture content (Skaar 1988; Siau 1995).

However, liquid water may still be entrapped in the wood even below FSP (Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992; Hernández and Bizoñ 1994; Hernández and Pontin 2006; Almeida and Hernández 2006a, 2006b; Hernández and Cáceres 2010). This water could be entrapped in the less permeable cells, probably those of radial parenchyma, since, according to different authors, these are the least permeable flow paths in hardwoods (Wheeler 1982; Siau 1984). In the case of sugar maple, liquid water seemed to be entrapped

principally in the lumina of the least accessible libriform fibers (Hernández and Cáceres 2010).

Nondestructive evaluation of wood allows studying wood properties, performance, and condition of the material without changing its end-use capabilities (Ross et al. 1998; Bucur 2003). Nuclear magnetic resonance (NMR) can provide detailed information of wood both at the microscopic and macroscopic levels, especially in the study of wood-water relations. This tool permits to study the distribution and the various states of water in wood (Araujo et al. 1992; Araujo et al. 1993; Hartley et al. 1996) from changes in the magnetization of the nuclei hydrogen in the material. In this technique, a phase of excitation is followed by a relaxation of the protons (^1H) to a lower energy state, through the phenomena of longitudinal (T_1) and transverse (T_2) relaxations (Kastler 2011).

However, the T_1 and T_2 relaxations of the water in wood are very different from that of pure water. In this last case, the decay of the magnetization of the nuclei is characterized by a single exponential decay with a time constant of the order of a few seconds. Conversely, for water in a biological system, as water in wood cells, this relaxation is a multi-exponential phenomena produced in a milliseconds or tens of milliseconds (Brownstein 1980). This behavior is a consequence of the size and shape of the cells (Brownstein and Tarr 1979). The NRM signal from green wood may be distinguished into three main components from different T_2 values: solid wood, bound water, and liquid water (Araujo et al. 1993). In this manner, the solidwood signal disappears in tens of microseconds, allowing an easy way to separate from the cellwater signal, whose T_2 values ranges from one to a few milliseconds. The third component, the liquid water located in cell lumina, is characterized by a T_2 value in order of tens to hundreds of milliseconds (Hsi et al. 1977; Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992; Araujo et al. 1993; Thygesen and Elder 2008).

Almeida et al. (2007) used the NMR technique to separate the components of water in wood of two temperate and one tropical species at different EMCs. Three different water

components were observed from T₂ relaxation times analyses: slow T₂ (liquid water located in vessel elements), medium T₂ (liquid water located in fiber and parenchyma tissues), and fast T₂ (associated to bound or cell wall water). Further, their results showed that, even at equilibrated conditions, during a certain range of moisture content, cell walls lost bound water even in presence of liquid water in the cell lumina. This range of moisture content varied according to each species. Therefore, they found liquid water at an EMC below FSP, contradicting this concept. The main objective of this work was to use the NMR technique to study the state of water below FSP in wood samples whose EMCs were reached from full saturated and green conditions. Four wood species were chosen in order to better understand the effects of the anatomical structure on wood-water relations.

2.4 Materials and methods

Two hardwood species of economic importance from Peru, namely huayruro (*Robinia coccinea* Aublet) and cachimbo (*Cariniana domesticata* [C. Martius] Miers), a plantation grown eucalyptus species (*Eucalyptus saligna* Smith) from Brazil and a temperate species red oak (*Quercus rubra* L.) were used for this study. The wood species were selected considering their diversity in terms of anatomical and physical properties.

Two boards of each tropical species were taken for the preparation of samples. These boards were stored in a conditioning room at 20°C and 60% relative humidity (RH) until EMC was reached. The eucalypt samples were obtained from a board stored in green condition (never-dried) at -4°C and wrapped in polyethylene for preventing moisture loss. The red oak board was selected from a batch of kiln-dried boards conditioned at 20°C and 40% RH. All boards were without crook, visible decay, with a minimum of knots and grain distortion. The average basic density (BD, oven dry mass to green volume) of huayruro was 627 kg/m³ (coefficient of variation [CV] of 2.4%), while that of cachimbo, eucalyptus, and red oak were 569 kg/m³ (CV of 2.2%), 515 kg/m³ (CV of 2.6%), and 490 kg/m³ (CV of 1.7%), respectively.

For NMR studies, small cylinders samples of 3.6 mm in diameter (transverse to the grain) by 20 mm in length (parallel to the grain) were prepared from the selected boards of each species using a small lathe mounted with a freshly sharpened knife.

2.4.1 Experiments

Three groups of ten matched samples were obtained for each species. These groups of samples were destined for three desorption conditions (table 2.1). The desorption tests were carried out in a single step procedure from full saturation state for huayruro, cachimbo and red oak (99%, 106% and 143% EMC, respectively) and from the initial green condition for eucalyptus (78% EMC). In order to avoid internal defects in wood structure due to a fast full saturation process, the re-wetting treatment was done in three steps (Naderi and Hernández 1997). The samples were initially placed over a KCl saturated salt solution (86% RH) for 11 da, followed by 14 da over distilled water (100% RH). Finally, they were immersed in water and underwent two 24 h cycles of vacuum and atmospheric pressure.

Samples of all groups were then conditioned in desorption over saturated salt solutions inside glass desiccators. These small sorption chambers were placed for long periods in vats kept at $21 \pm 0.01^\circ\text{C}$, allowing a precise RH control. A similar procedure has been previously described by Hernández and Bizoñ (1994). For each desorption condition, ten samples, one for NMR experiments and nine for EMC assessment, were weighed periodically without being removed from the desiccator until a constant value was reached. To minimize moisture content (MC) exchange during NMR tests, the NMR tubes were placed inside the desiccators at the beginning of the sorption test.

Once the EMC was reached, the specimen destined to NMR experience was placed in the NMR tube (200 mm long, 5 mm outside diameter). A Teflon dowel (180 mm long, 4 mm in

Table 2.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in this experiment.

State of sorption	Saturated salt solution	Nominal RH at 21°C (%)	Days to reach EMC (average)
Desorption	ZnSO ₄	90	10
Desorption	NaCl	76	10
Desorption	NaBr	58	10

diameter) was also inserted in the tube in order to minimize the air space and consequently reduce MC changes during NMR tests. A tight screw cap sealed the tube. Finally, the NMR tube was put in a 25 mm thick Styrofoam box to protect it against any hygrothermal changes during the transportation to the University of Montreal where the NMR tests were done. The tube was weighed before transportation, at the beginning and at the end of the NMR test to detect any MC variation in the sample.

2.4.2 NMR Analysis

The NMR tests were done at 21°C on a 14.1 T Bruker Avance 600 WB spectrometer equipped with a Micro 5 probe, operating at a ¹H frequency of 600 MHz. The T₂ relaxation times were calculated by the Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequence: 90 – [t – 180 – t]_n-acquire. The ¹H spectral width was 20 kHz and an acquisition time of 100 ms. The ¹H pulses were applied at field strength of 29 kHz, with a recycle delay of 1 to 2 s.

The global T₂ values of the samples having three different MCs were obtained from the relationship between decay intensity (magnetization decrease) and the echo-time. This relationship is graphically shown for the four species having three different MCs (figure 2.1). Once this relationship obtained, discrete global T₂ values could be obtained by fitting the data to the following equation:

$$I(\tau) = I(0)_I \exp\left(-\frac{2\tau n}{T_{2I}}\right) + I(0)_{II} \exp\left(-\frac{2\tau n}{T_{2II}}\right) + I(0)_{III} \exp\left(-\frac{2\tau n}{T_{2III}}\right) \quad (2.1)$$

where I is the signal intensity, t is the echo-time, n is the number of loops or the number of echoes, and I , II and III are the component 1, 2 and 3, respectively.

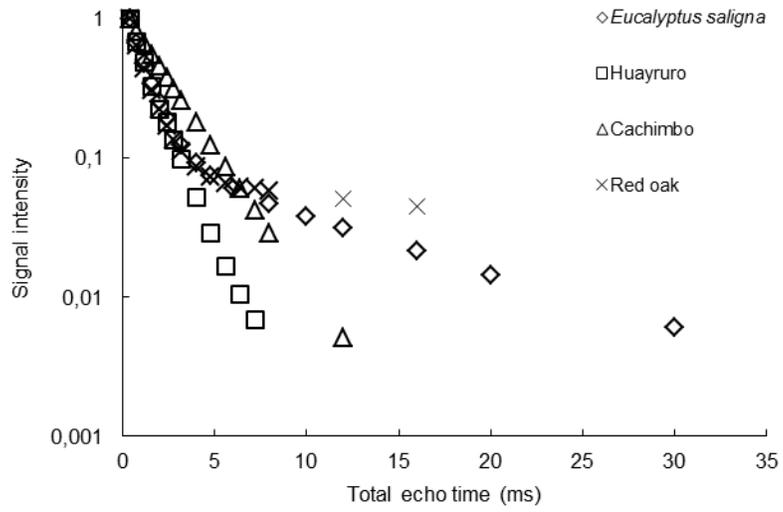
Equation 1 illustrates a tri-exponential fitting of data. In this case, one, two or three components of water in wood may be involved in the fitting. The estimation of parameters in a nonlinear regression model is not a straightforward process. It is an iterative process that demands good starting values in order to obtain fast and realistic results (Draper and Smith 1998). The Simfit software estimated values for the parameters of the equation 1 that minimized the residual sum of squares (RSS). The RSS provides a measure of the discrepancy between the real data and the values predicted by an estimation model. Usually the smaller the RSS values can explain the model better. The RSS can be written as:

$$RSS = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.2)$$

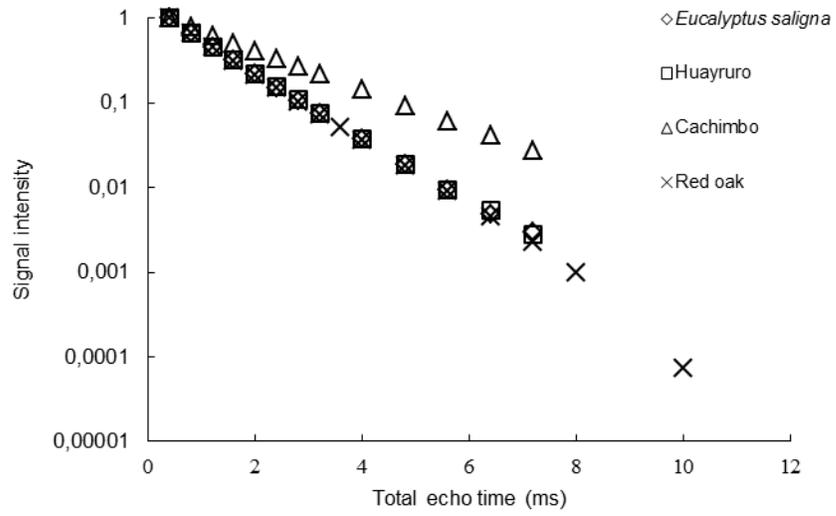
where I is the signal intensity, τ is the echo-time, n is the number of loops or the number of echoes, and I , II and III are the component 1, 2 and 3, respectively.

The RSS cannot be decreased to zero because of the noise contaminating the measures of the signal of NMR (Whittall and MacKay 1989).

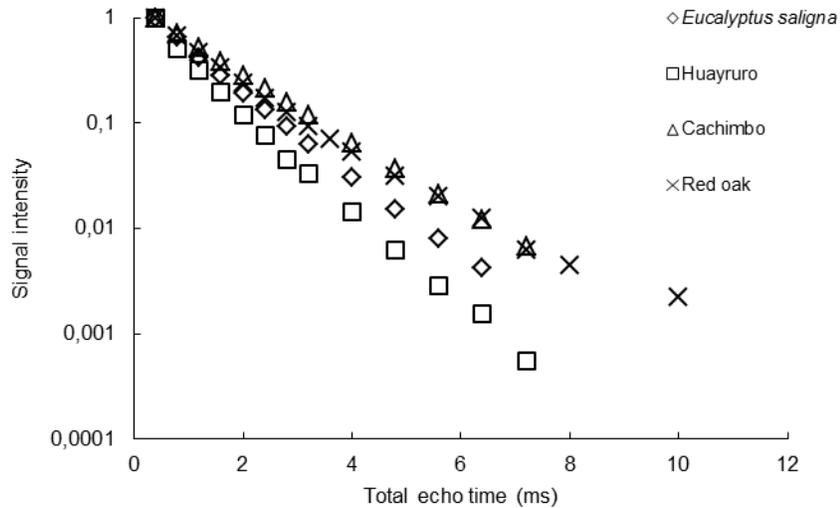
In this manner, Simfit software was able to decide the best model, ie if data were best described by a monoexponential equation, biexponential equation, or a triexponential equation.



a)



b)



c)

Figure 2.1. Signal intensity (arbitrary units) as a function of total echo time. (a) Specimens equilibrated in desorption at 90% RH. (b) Specimens equilibrated in desorption at 76% RH. (c) Specimens equilibrated in desorption at 58% RH.

2.5 Results and discussion

The relationship between EMC and RH for the three desorption conditions and for the four species studied is shown in figure 2.2. Because the experiments were carried out from the full-saturated state for huayruro, cachimbo, and red oak, the maximum EMC for each RH was obtained for such species. In this case, the term boundary desorption curve is used to describe this feature. For *Eucalyptus saligna*, there was not a boundary curve given because the desorption was conducted from the green state. At 58% RH, the EMC was slightly higher for *Eucalyptus saligna* (13.3%), similar for huayruro (12.4%) and cachimbo (12.3%), and slightly lower for red oak (11.8%). As RH increased, the differences of EMC among species, especially for *Eucalyptus saligna*, became more evident. This behavior has been previously found elsewhere (Almeida and Hernández 2007; Hernández 2007c). The difference in EMC observed at 90% RH could have been greater if desorption of *Eucalyptus saligna* was carried out from the full-saturated state as was done for the other

three species. The low extractive content of *Eucalyptus saligna* may explain this behavior. In this case, low extractive content allowed greater availability of sorption sites in *Eucalyptus saligna* wood compared with the other three species, especially at higher moisture content (Nzokou and Kamdem 2004; Hernández 2007c).

The results of the global T_2 times and their proportions obtained for each species and RH condition are shown in table 2.2. The T_2 signal from solid wood material was not considered, because it was too fast to be measured adequately by the CPMG pulse sequence used in this study.

The separation and characterization of water in wood from different T_2 times have already been performed by several authors. Initially, only softwood species, whose anatomical structure is simpler and more homogeneous than hardwood species, were considered (Brownstein and Tarr 1979; Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992, 1993). Later, a similar study was performed by Almeida et al. (2007) with hardwood species. The main difference between these two kinds of wood is the presence of vessel elements (large capillary tubes responsible mainly for sap transportation) in hardwoods. Thus, water in hardwoods may be separated into three parts: bound water or cell wall water with faster T_2 times, liquid water with medium T_2 times, and liquid water presenting slower T_2 times. Depending on the size of cell cavities, the medium and slow T_2 could correspond to the parenchyma, fibers, or vessels present in hardwoods. For some hardwood species, the large proportion of longitudinal parenchyma can also play a particular role (Almeida et al. 2007).

The absence of slow T_2 values in table 2.2 indicates that vessels of all species were already empty at 90% RH. Similar results were found by Almeida et al. (2007) for huayruro and for two temperate species at the same RH as this study. These authors did not find any slow T_2 values in wood structure for all species studied even at 96% RH.

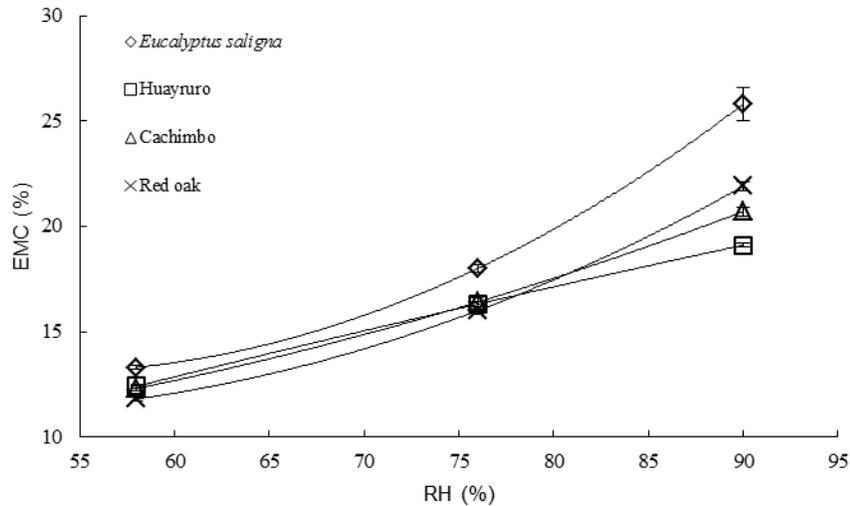


Figure 2.2. Equilibrium moisture content (EMC) obtained in desorption as a function of RH at 21°C for the four species studied (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).

Table 2.2. Equilibrium moisture content (EMC) and T_2 values as a function of RH at 21°C for the four hardwoods studied.

	RH (%)	EMC (%)	T_2 times (ms)			T_2 proportions (%)		
			Fast	Medium	Slow	Fast	Medium	Slow
<i>Eucalyptus saligna</i>	90	25.8	0.9	8.2	-	94	6	0
	76	18.0	1.1	-	-	100	0	0
	58	13.3	1.0	-	-	100	0	0
Huayruro	90	19.1	1.2	-	-	100	0	0
	76	16.3	1.0	-	-	100	0	0
	58	12.4	0.7	-	-	100	0	0
Cachimbo	90	20.7	2.1	-	-	100	0	0
	76	16.4	1.8	-	-	100	0	0
	58	12.3	1.3	-	-	100	0	0
Red oak	90	21.9	0.9	22	-	94	6	0
	76	16.0	1.0	-	-	100	0	0
	58	11.8	1.1	-	-	100	0	0

However, at this RH, huayruro showed a medium T_2 value (34 ms) four times higher than for the other two species, even if its EMC was lower. According to these authors, the high proportion of axial parenchyma in huayruro wood could explain this discrepancy.

The presence of two T_2 times for *Eucalyptus saligna* and red oak at 90% RH may be seen in figure 2.1a from the curve representing the decreasing signal intensity as a function of total echo time. This curve is composed of two distinct parts: one from 0 to nearly 5 ms, representing fast T_2 times, and another from 5 ms, representing medium T_2 times. Thus, only these two species showed evidence of having liquid water, which is confirmed by the presence of medium T_2 values at 90% RH in table 2 for *Eucalyptus saligna* and red oak. Medium T_2 was higher in red oak (22 ms) than in *Eucalyptus saligna* (8 ms). Scanning electron microscope images of *Eucalyptus saligna* and red oak (not shown) showed that the diameters of fiber and parenchyma lumens were smaller for *Eucalyptus saligna* than for red oak. This smaller area allows for a more efficient relaxation (less mobile) and consequently a shorter T_2 time for *Eucalyptus saligna* compared with red oak (Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992). According to Thygesen and Elder (2008), during the T_2 relaxation measurement, if cell lumen is small enough to allow a considerable portion of water molecules to collide with the cell wall, these molecules will exhibit a faster T_2 time than unconfined water.

The drainage of liquid water was completed between 90 and 76% RH for *Eucalyptus saligna* (between 25.8 and 18% EMC; table 2.2) and for red oak (between 21.9 and 16% EMC; table 2.2). The T_2 proportion at 90% RH (both for fast and medium T_2 times) was the same for both species despite the higher EMC of *Eucalyptus saligna*. The percentage of bound water at 90% RH was 24.6% for *Eucalyptus saligna* (94% of 25.8% EMC; table 2.2) and 20.6% for red oak (94% of 21.9% EMC; table 2.2). For huayruro and cachimbo woods, the drainage of all liquid water occurred above 90% RH, ie above 19.1 and 20.7% EMC, respectively (table 2.2). Similar results were found for huayruro wood by Almeida et al. (2007). Huayruro and cachimbo are tropical hardwoods with special anatomical characteristics. Axial parenchyma represents 33.5% of the volume in huayruro wood (Almeida et al. 2007), whereas in cachimbo wood, this tissue is classified as reticulate-apotracheal type. These tissues could therefore play a significant role in the liquid water drainage for these woods.

Within the studied RH range, huayruro and cachimbo woods presented close EMC values (table 2.2). As EMC decreased, fast T_2 also decreased, especially for cachimbo wood. Many authors have reported this same tendency for softwoods (Menon et al. 1987; Flibotte et al. 1990; Araujo et al. 1994; Cox et al. 2010) and for hardwoods (Almeida et al. 2007; Elder and Houtman 2013; Zhang et al. 2013). According to Elder and Houtman (2013), the relaxation behavior of water molecules in wood is affected by the physical and chemical environments and can therefore reveal changes in structure and composition of wood. In other words, different T_2 times of bound water can reveal the way in which bound water is held in the cell wall. The T_2 relaxation process depends on magnetic field fluctuations in any direction, and the principal source of fluctuating magnetic fields is molecular motion (Reich 2013). The tighter the water molecules are held by the wood polymers, the shorter their T_2 times will be. Below FSP, as EMC decreases, wood loses water molecules sorbed to hydroxyl groups by hydrogen bonding in the cell wall. This allows a more intimate contact and a tighter energy bind between water and cell wall polymers, decreasing water molecular motion (shorter T_2 times) (Thygesen and Elder 2008, 2009; Elder and Houtman 2013; Zhang et al. 2013).

Within all RH ranges, huayruro wood presented shorter T_2 times than cachimbo wood. This indicates that bound water was less mobile for huayruro than for cachimbo for the same RH. At the same time, both woods showed similar EMC (table 2.2). Hartley et al. (1992) and Hartley and Avramidis (1993) studied adsorption and desorption isotherm characteristics by means of the cluster theory. According to this theory, water molecules interact with each other and with available hydroxyl groups within the cell wall (Rawat and Khali 1998). As the clusters grow in size, the forces attaching them to the sorption sites should weaken. Consequently, the clusters should become more mobile (Hartley et al. 1992; Hartley and Avramidis 1993), which should increase T_2 times. This led us to infer that huayruro wood had more available sorption sites than cachimbo wood. In this way, a higher amount of water molecules might be held by strong sorption forces with low mobility. On the other hand, cachimbo wood could have less available sorption sites, where water molecules were held in larger clusters with higher mobility than huayruro wood

clusters. Therefore, both woods can retain a similar amount of water molecules but these molecules are arranged differently. Thus, it might appear reasonable to assume that clusters in cachimbo wood were larger than in huayruro wood. Further studies are needed to investigate these hypotheses in more detail.

2.6 Conclusions

Water state in wood was studied with NMR at three EMCs below FSP. Desorption experiments from a full-saturated state and from green condition were carried out at 21°C on four hardwood species to better understand how their variable anatomical and physical features may influence water-wood relations. Even in small samples, liquid water may be found entrapped in wood structures below FSP in equilibrated conditions. In this case, wood lost bound water in the presence of liquid water, contradicting the concept of FSP. The range of EMCs in which it takes place will vary according to wood species. The wood elements that entrap liquid water below FSP could also vary according to wood species. Finally, the variation observed in fast T_2 times shows that the mechanisms for how sorption sites keep bound water are also species-dependent.

Chapitre 3 - Distribution of the equilibrium moisture content in four hardwoods below fiber saturation point with magnetic resonance microimaging

3.1 Résumé

La distribution de l'eau liquide et de l'eau liée dans des échantillons à l'humidité d'équilibre (H_{eq}) au-dessous du point de saturation des fibres (PSF) a été évaluée par imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM). Deux espèces de feuillus amazoniennes, le huayruro (*Robinia coccinea* Aublet) et le cachimbo [(*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers)], une espèce d'eucalyptus de plantation (*Eucalyptus saligna* Smith), et une espèce tempérée, le chêne rouge (*Quercus rubra* L.) ont été étudiées. Des essais de désorption ont été effectués à 21°C dans une seule étape à partir de l'état de saturation intégrale pour le huayruro, le cachimbo et le chêne rouge et à partir de l'état vert pour *E. saligna*. L' H_{eq} a été atteinte sous trois conditions de désorption [58, 76, et 90% d'humidité relative (HR)]. Les images IRM ont été obtenues à partir des temps T_2 et de la concentration ^1H . Des images de microscopie électronique à balayage ont servi à interpréter les images IRM. Les résultats ont montré que la structure du bois joue un rôle important dans le drainage de l'eau liquide et dans la diffusion de l'eau. L'*Eucalyptus saligna* et le chêne rouge ont retenu de l'eau liquide dans les tissus du parenchyme même au-dessous du PSF (90% d'HR). À ce même niveau d'HR, toute l'eau liquide a été drainée pour le cachimbo et le huayruro. Pour ces derniers bois, l'eau liée n'a pas été distribuée uniformément dans les tissus du bois, en se concentrant davantage dans les fibres. La distribution de hygroscopicité du bois de huayruro fut la plus hétérogène étant donné son anatomie particulière.

3.2 Abstract

The distribution of liquid and bound water in wood samples under equilibrium moisture contents (EMC) below fiber saturation point (FSP) was assessed by magnetic resonance (MR) microimaging. Two Amazonian hardwoods, huayruro (*Robinia coccinea*) and cachimbo [*Cariniana domesticata*], a plantation grown eucalyptus (*Eucalyptus saligna*), and a temperate species red oak (*Quercus rubra*), were studied. Desorption tests were performed at 21°C from full saturation state for huayruro, cachimbo, and red oak, and from green condition for eucalyptus. The EMC was reached under three desorption conditions [58, 76, and 90% relative humidity (RH)]. Magnetic resonance (MR) microimages were obtained based on T₂ times and on ¹H concentration. Scanning electron microscopy images helped us to interpret MR microimages. The results showed that wood structure plays a major role in liquid water drainage and in water diffusion. *Eucalyptus saligna* and red oak showed liquid water entrapped in parenchyma tissues, even below FSP (90% RH). At this same RH level, all liquid water was however drained for cachimbo and huayruro. For these woods, bound water was not uniformly distributed in wood structure, concentrating it more in fibers for both species. Huayruro showed the highest heterogeneity in hygroscopicity, which is explained by its particular wood anatomy.

3.3 Introduction

Wood is a natural fiber composite material formed as a product of the metabolism of the living tree which, in turn, is affected by external factors such as wind, soil, and luminosity. Structural and chemical variability of wood is reflected in its physical properties such as permeability, capillary behavior, thermal conductivity, and the diffusion of bound water (Siau 1984; Panshin and de Zeeuw 1980).

One of more remarkable characteristics of wood is its hygroscopicity. Water may be present in wood in three states. Liquid water or capillary water is held in the micropores of cell walls, in the lumens of cells, and in the intercellular spaces. This water is subjected to the action of capillary pressure and thus differs from the ordinary liquid water. Bound or hygroscopic water is adsorbed by free sorption sites or by hydroxyl groups. These groups are present mainly in the macromolecules of hemicellulose and amorphous cellulose and, to a lesser extent, associated to lignin and to the surface of crystalline parts of the cellulose. Water may also be present as vapor in the lumens and in the micropores of cell walls (Stamm 1964; Navi and Heger 2005).

Moisture content has a significant effect on almost all the physical properties of wood. As the bound water content increases, wood swells, mechanical strength decreases, thermal and electrical conductivities increase and the rate of bound water diffusion increases (Siau 1984). Bound water is sorbed at or near the sorption sites distributed throughout the surface area of the cell walls. The strong attractive forces are mainly attributed to the attraction of polar hydroxyl groups for the polar water molecules by hydrogen-bonding (Skaar 1988).

Wood exchanges water molecules with the surrounding environment until reaching a dynamic equilibrium, known as equilibrium moisture content (EMC) (Skaar 1988). Relative humidity (RH) plays an important role in EMC of wood, but other factors as temperature, sorption state (adsorption or desorption), mechanical stress, species, density, and extractable compounds may also be implied (Siau 1995).

The FSP is a very useful concept for understanding the influence of bound water on the physical and mechanical properties of wood. It was initially introduced by Tiemann (1906) as the moisture content at which the cell walls are saturated with bound water, while the lumens are free of liquid water. In other words, the FSP is a transition point between bound and liquid water (Stamm 1971). Below this point, these properties are affected by changes in the moisture content (Skaar 1988; Siau 1995). Since 1906, several studies on this

concept have been advanced (Barkas 1935; Stone and Scallan 1967; Menon et al. 1987; Skaar 1988; Babiak and Kudela 1995; Siau 1995; Hernández 2007a; Hoffmeyer et al. 2011).

However, liquid water may still be entrapped in the wood even below FSP (Hart et al. 1974; Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992; Hernández and Bizoň 1994; Hernández and Pontin 2006; Almeida and Hernández 2006a, 2006b; Hernández and Cáceres 2010; Passarini et al. 2014). This water could be entrapped in the less permeable flow paths in hardwoods. For sugar maple wood, liquid water appeared to be entrapped principally in the lumina of the least accessible libriform fibers (Hernández and Cáceres 2010).

Nondestructive evaluation of wood allows studying wood properties, performance, and condition of the material without changing its end-use capabilities (Ross et al. 1998; Bucur 2003). Nuclear magnetic resonance (NMR) can provide detailed information of wood both at the microscopic and macroscopic levels, especially in the study of wood-water relations. This tool permits to study the distribution and the various states of water in wood (Araujo et al. 1992; Araujo et al. 1993; Almeida et al. 2007; Passarini et al. 2014) from changes in the magnetization of the nuclei hydrogen in the material. In this technique, a phase of excitation is followed by a relaxation of the protons (^1H) to a lower energy state, through the phenomena of longitudinal (T_1) and transverse (T_2) relaxations (Kastler 2011).

However, the T_1 and T_2 relaxations of the water in wood are very different from that of pure water. The decay of the magnetization of the nuclei in pure water is characterized by a single exponential decay with a time constant of the order of a few seconds. Conversely, for water in a biological system, as water in wood cells, this relaxation shows a multi-exponential phenomenon produced in milliseconds or tens of milliseconds (Brownstein 1980). This behavior is a consequence of the size and shape of the cells (Brownstein and Tarr 1979). The NRM signal from green wood may be distinguished into three main components from different T_2 values: solid wood, bound water, and liquid water (Araujo et

al. 1993). In this manner, the solid-wood signal disappears in tens of microseconds, allowing an easy way to separate it from the cell-water signal, whose T_2 values range from one to a few milliseconds. The third component, the liquid water located in cell lumina, is characterized by T_2 values in the order of tens to hundreds of milliseconds (Hsi et al. 1977; Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992; Araujo et al. 1993; Thygesen and Elder 2008).

Almeida et al. (2007) used the NMR technique to separate the components of water in wood of two temperate and one tropical species at different EMCs. Three water components were observed from T_2 relaxation times analyses: slow T_2 (liquid water located in vessel elements), medium T_2 (liquid water located in fiber and parenchyma tissues), and fast T_2 (associated to bound or cell wall water). Their results also showed that, even at equilibrated conditions, during a certain range of moisture content, cell walls lost bound water even in presence of liquid water. This range of moisture content varied according to each species. Therefore, they found liquid water at an EMC below FSP, contradicting this concept.

Similar results were reported by Passarini et al. (2014) studying water state of four hardwood species below FSP with NMR technique. Besides the loss of bound water before the complete drainage of liquid water, these authors could hypothesized, from the variation observed in fast T_2 times, how water molecules were distributed and arranged in sorption sites of wood.

To have a more in depth insight on water state and EMC distribution in hardwood structure, Hernández and Cáceres (2010) used the MR microimaging technique to visualize the distribution of liquid water in sugar maple wood samples at different EMCs below FSP. The MR imaging technique has been proven effective in studying moisture content distribution in wood (Quick et al. 1990; Meder et al. 2003; Hameury and Sterley 2006; Almeida et al. 2008; Dvinskikh et al. 2011; Telkki 2012). As the moisture content, that is ^1H concentration, decreases, the signal intensity will be lower. High resolution images

confirmed visually the coexistence of liquid and bound water below FSP (Hernández and Cáceres 2010), a fact that already been indirectly deduced in previous studies (Hart 1984; Menon et al. 1987; Araujo et al. 1992; Hernández and Bizoñ 1994; Hernández and Pontin 2006; Almeida and Hernández 2006a, 2006b). The drainage of all liquid water in sugar maple wood was accomplished between 76 and 86% of RH, that is between 21.8 and 17.1% of EMC (Hernández and Cáceres 2010), below the 30% EMC established as FSP for this species (Hernández 2007a). SEM images obtained from the same section used for MR microimaging analysis showed that liquid water could be entrapped in the ends of the lumens of libriform fibers, or even in the intercellular spaces associated with these elements (Hernández and Cáceres 2010). Thus, it is expected that the location of the entrapped water will vary according to the wood species.

The main objective of this work was to use the MR microimaging technique to visualize liquid and bound water distribution in wood samples under EMC below FSP for four hardwood species with heterogeneous wood anatomy.

3.4 Materials and methods

Two hardwood species from Peru, namely huayruro (*Robinia coccinea* Aublet) and cachimbo [*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers], a plantation grown eucalyptus species (*Eucalyptus saligna* Smith) from Brazil, and a temperate species red oak (*Quercus rubra* L.) were used for this study. These species show a large diversity in terms of anatomical properties of wood.

Two boards of each tropical species were taken for the preparation of samples. These boards were stored in a conditioning room at 20°C and 60% RH until the EMC was reached. The eucalypt samples were obtained from a board stored in green condition (never-dried) at -4°C and wrapped in polyethylene to prevent moisture loss. The red oak

board was selected from a batch of kiln-dried boards conditioned at 20°C and 40% RH. All boards were without crook, visible decay, with a minimum of knots and grain distortion. The average basic density (BD, oven dry mass to green volume) of huayruro was 627 kg m⁻³ [coefficient of variation (CV) of 2.4%], while that of cachimbo, *Eucalyptus saligna*, and red oak were 569 kg m⁻³ (CV of 2.2%), 515 kg m⁻³ (CV of 2.6%), and 490 kg m⁻³ (CV of 1.7%), respectively.

For MR microimaging studies, small cylinders of 3.6 mm in diameter (transverse to the grain) by 20 mm in length (parallel to the grain) were prepared for each species using a small lathe mounted with a freshly sharpened knife.

3.4.1 Experiments

Three groups of ten matched samples were formed for each species. These groups were destined for three desorption conditions (table 3.1). The desorption tests were carried out in a single step procedure from full saturation state for huayruro, cachimbo, and red oak (99%, 106% and 143% EMC, respectively) and from the initial green condition for eucalyptus (78% EMC). The re-wetting treatment of samples was done in three steps in order to avoid internal defects in wood structure due to a fast full saturation process (Naderi and Hernández 1997; Almeida and Hernández 2007). The samples were initially placed over a KCl saturated salt solution (86% RH) for 11 days, followed by 14 days over distilled water (100% RH). Finally, they were immersed in water and underwent two 24 h cycles of vacuum and atmospheric pressure.

Samples of all groups were then conditioned in desorption over saturated salt solutions inside glass desiccators. These small sorption chambers were placed for long periods in vats filled with water kept at 21±0.01°C, allowing a precise RH control. A similar procedure has been previously described by Hernández and Bizoñ (1994). For each

Table 3.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in this experiment (from Goulet and Hernández 1991).

State of sorption	Saturated salt solution	Nominal RH at 21°C (%)	Days to reach EMC (average)
Desorption	ZnSO ₄	90	10
Desorption	NaCl	76	10
Desorption	NaBr	58	10

desorption condition, ten samples, one for MR microimaging experiments and nine for EMC assessment, were weighed periodically without being removed from the desiccator until a constant value was reached. The MR microimaging tubes were placed inside the desiccators at the beginning of the sorption test to minimize moisture content (MC) exchange during the tests.

The specimen destined to the MR microimaging experience was placed in the MR microimaging tube (200 mm long, 5 mm outside diameter) once its EMC was reached. A Teflon dowel (180 mm long, 4 mm in diameter) was inserted in the tube to minimize the air space and consequently to reduce MC changes during MR microimaging tests. A tight screw cap sealed the tube. A 25 mm thick Styrofoam box protected the MR microimaging tubes against any hygrothermal changes during transportation to the University of Montreal, where the MR microimaging tests were done. The tube was weighed before transportation, at the beginning and at the end of the MR microimaging test to detect any MC variation in the sample.

3.4.2 MR microimaging analysis

The MR microimaging tests were done at 21°C on a 14.1 T Bruker Avance 600 WB spectrometer equipped with a Micro 5 probe, operating at a ¹H frequency of 600 MHz. The T₂ relaxation times were calculated by the Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequence: 90 - [τ -180 - τ]_n-acquire. The ¹H spectral width was 20 kHz and with an

acquisition time of 100 ms. The ^1H pulses were applied at field strength of 29 kHz, with a recycle delay of 1 to 2 s.

A standard slice-selective spin-echo imaging sequence was used to acquire images of the ^1H present in wood samples. A similar parameter configuration to this equipment had been used in a previously work (Hernández and Cáceres 2010) to MR microimaging experiments of sugar maple wood. Nevertheless, some adjustments were done in the parameter configuration due to the greater variability and to the heterogeneous characteristics of the four woods studied in this work. A 1-mm-thick slice at the mid-height of each sample was selected by means of sinc-shaped selective pulses for all species and sorption conditions. The ^1H spectral width was 100 kHz. The selection of a field of view of 4 mm allowed obtaining a nominal in-plane resolution of 40 μm for all images. However, some parameters were adjusted according to each species and sorption condition to obtain the best image quality. These parameters are shown in table 3.2. This parameter configuration generated a voxel size of 40 μm of surface and 1 mm of depth, representing an average of multiple and smaller units data.

Two types of images were acquired from the data contained in the 1-mm slice for all species and sorption conditions. One represents the ^1H concentration of the sample and another represents the distribution of T_2 values. Transverse images were obtained for each of the three desorption conditions and for all species. The images were taken from a section at mid-height of the longitudinal axis of the samples. The digital processing software Bruker's ParaVision 4.0, was used for data acquisition, reconstruction, analysis, and visualization of images. The intensity of ^1H concentration images was calibrated according to the images obtained at 90% RH. However, for T_2 images, this calibration was possible only for red oak wood. A color scale was created to facilitate the visualisation, interpretation, and comparison of images. Red represented the highest ^1H concentration and black represented no signal in the arbitrary scale for the ^1H concentration images. For T_2 images, red indicated a value of T_2 of 6 ms for *Eucalyptus saligna*, huayruro, and cachimbo. For these species, liquid water is associated with the red, orange, and yellow

Table 3.2. Parameters of MR microimaging used for each species and sorption condition.

	Eucalyptus			Huayruro			Cachimbo			Red oak		
	58%	76%	90%	58%	76%	90%	58%	76%	90%	58%	76%	90%
Field strength of ¹ H pulses (kHz)	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	25	25	25	25	25	25
Scans	1024	1024	1024	1024	1024	1024	400	400	400	400	400	400
Repetition time (s)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5
Echo time (ms)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Experience time (min)	340	340	340	340	340	340	1334	1334	1334	1334	1000	1000

colors. In the case of red oak, red color indicated a value of 15 ms, being red, orange, yellow, and green an indication of liquid water. There was a gradual transition of colors until a null value of T₂.

3.4.3 Scanning Electron Microscopy Tests

All samples used for MR microimaging scans at 90% RH were cross-cut using a circular saw at mid-height i.e. at the same section where the MR microimaging scans were made. The new end-grain section obtained was gingerly refreshed with a sharp microtome blade mounted in a microtome. This was done to match the MR microimages with the Scanning Electron Microscopy (SEM) images. The samples were then oven-dried for 2h and mounted on standard aluminum stubs with silver paint, and coated with gold/palladium in a sputter-coater to obtain transversal images by SEM using a JEOL 840-A microscope.

3.5 Results and discussion

The EMC as a function of RH for the four species studied is given in figure 3.1. The desorption tests were performed from the full-saturated state for huayruro, cachimbo, and red oak hardwoods. Thus, maximum EMCs for each RH were obtained for these species. As a result, the curves in figure 3.1 represent the boundary desorption for these woods. However, for *Eucalyptus saligna*, the EMC did not correspond to the maximum, given that desorption was conducted in this case from the green state. At 58% RH, the EMC was

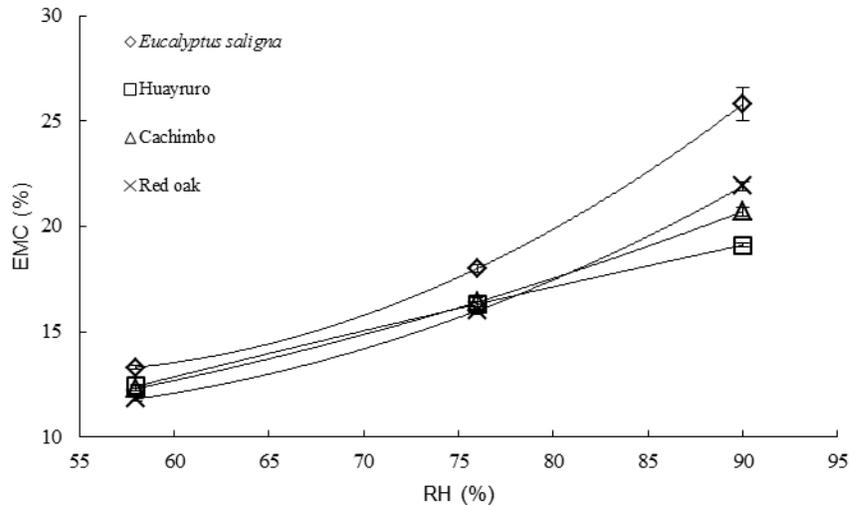


Figure 3.1. Equilibrium moisture content (EMC) obtained in desorption as a function of relative humidity (RH) at 21°C for the four hardwoods studied (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).

slightly higher for *Eucalyptus saligna* (13.3%), similar for huayruro (12.4%), and cachimbo (12.3%) and slightly lower for red oak (11.8%). At this RH level, these differences in EMC among species are probably explained by the bound water content variation only. However, as RH increases, the differences in EMC among species become more evident showing, as we will discuss later, an evidence of entrapped liquid water in some species. *Eucalyptus saligna* showed higher sensitivity to changes in RH compared to the other species. This high variation in EMC among species has been previously reported by Almeida et al. (2007) and Hernández (2007c). The difference in EMC observed at 90% RH could probably have been greater if desorption tests of *Eucalyptus saligna* had been carried out from the full-saturated state. The low extractive content of *Eucalyptus saligna* may explain this behavior. Low extractive contents in woods allows a greater availability of sorption sites, which result in higher MC, especially at higher RH (Nzokou and Kamdem 2004; Hernández 2007c).

3.5.1 MR microimaging analyses

As described previously, two types of images were obtained, one showing the ^1H concentration distribution and another revealing the T_2 values distribution in the transverse section of the samples. Each voxel of the images represents the average concentration of ^1H or the average T_2 value (1 mm depth). Any element below 40 μm might not be well represented.

3.5.1.1 *Eucalyptus saligna* wood

^1H concentration and T_2 values of *Eucalyptus saligna* wood at 90% RH are represented in figures 3.2a and 3.2b, respectively. The images reveal the absence of signal from vessel lumens, indicating that all liquid water has been removed from these elements. Early drainage of vessels lumens has been reported for sugar maple (Hernández and Bizoñ 1994; Hernández and Cáceres 2010), and for other hardwoods (Hernández and Pontin 2006; Almeida et al. 2007). Vessels are large tube-like structures responsible mainly for sap transportation. Any free water located in vessel lumens is held by low capillary forces and easily removed, even at high RH.

The correspondence between high ^1H concentration (orange and red spots, figure 3.2a) with T_2 values near 6 ms (orange and red spots, figure 3.2b) indicates that liquid water could be entrapped in *Eucalyptus saligna* wood structure. This water appears located mainly in areas surrounding the vessels (white square). These regions correspond to the lumens of the axial parenchyma (figure 3.2c). These tissues have thin-walled cells and generally simple pits. According to Hart (1974), the longitudinal and radial parenchymas are the less permeable flows pathways of water in hardwoods.

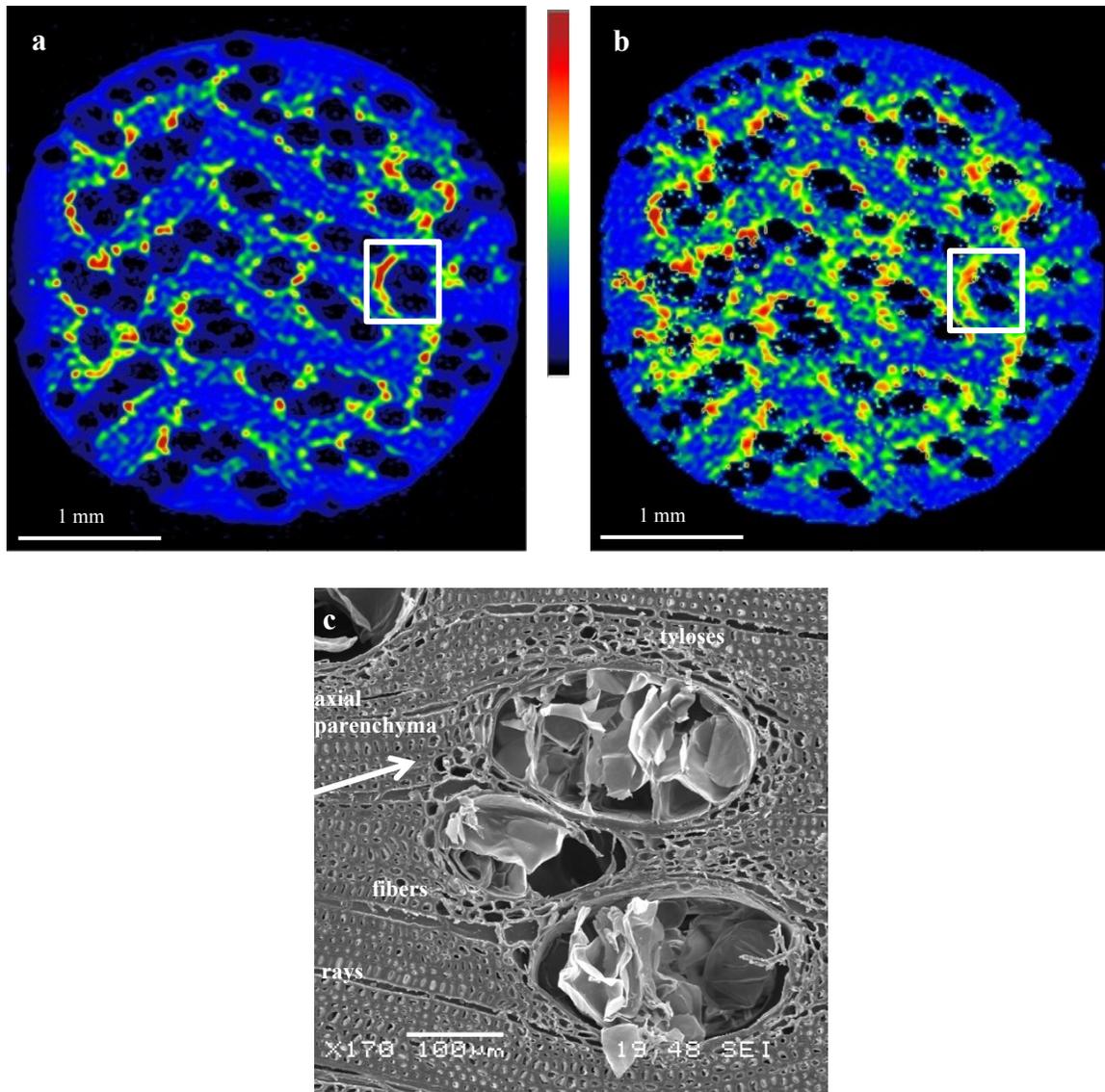


Figure 3.2. Transverse MR microimages of *Eucalyptus saligna* samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ^1H concentration distribution with a global EMC of 25.8%, and (b) corresponding distribution of T_2 values (c) SEM image of the section indicated by the white squares in (a) and (b).

The presence of vestured pits connecting axial parenchyma and vessels could provoke the entrapment of liquid water in axial parenchyma lumens. Vestured pits present a pit cavity and/or an aperture wholly or partly lined with projections from the secondary cell wall (IAWA Committee 1989). According to Jansen et al. (2008), these structures could be

involved in increasing hydraulic resistance in trees. They were observed in vessel-axial parenchyma pits in some species of the Myrtales order (Jensen et al. 2008), in pits between vessel and ray parenchyma cells of *Eucalyptus regnans* (Scurfield and Silva 1970), in pits of tracheid elements of *Eucalyptus delegatensis* (Singh 1983) and in pit cavities of fiber and vessel walls of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus camaldulensis* (Watanabe et al. 2006).

Conspicuous tyloses blocking vessels are shown in figure 3.2c. Tyloses are bubble-like outgrowths of the parenchyma cells adjacent to the vessels (Panshin and de Zeeuw 1980). When they are well developed, wood may be difficult to dry or to impregnate with decay-preventive products (Shmulsky and Jones 2011). Therefore, tyloses might constitute another element blocking axial parenchyma-vessels pits, contributing to the entrapment of liquid water in axial parenchyma lumens at 90% RH.

Therefore, commercial *Eucalyptus saligna* planks might contain considerable amounts of liquid water blocked in their structure even below FSP. Wood drying of *Eucalyptus* spp. is laborious and at the origin of various defects (Vermaas 1995; Jankowsky and Santos 2005; Jankowsky et al. 2008) and this entrapped liquid water could further interfere with *Eucalyptus saligna* seasoning.

Furthermore, the lowest extractive content in this wood among the four species considered in this study, as explained previously, and the entrapped liquid water in axial parenchyma cells of *Eucalyptus saligna*, might explain the highest EMC at 90%, as illustrated in figure 3.1.

Bound-water is represented in figures 3.2a and 3.2b by green and blue colors. Green color in figure 3.2a shows a higher concentration of bound water, which appears to be related to the axial parenchyma tissue. Water molecules in this zone could be weakly attached to the sorption sites, as expressed by higher T_2 times (higher molecular motion) (figure 3.2b). On

the other hand, blue color shows that bound water is uniformly distributed in fiber and ray cell walls throughout the sample at 90% RH. Ray cell walls are predominantly uniseriate (97%) in *Eucalyptus saligna* (Alzate 2004), with cell walls thinner than the in-plane resolution of the images (40 μm). In this case, we cannot distinguish between water molecules of fiber and ray walls, justifying therefore the uniformity of the bound water distribution in these two heterogeneous tissues.

The external layers of *Eucalyptus saligna* sample at 90% RH (figures 3.2a and 3.2b, blue color) reveal that liquid and/or bound water could have been lost during the manipulation before MR microimaging tests and during the test itself. Likewise, this superficial drying might reflect the easiness of the surface layers of *Eucalyptus saligna* wood to lose moisture.

The absence of red, orange and yellow colors at 76% RH revealed that all liquid water has been drained from *Eucalyptus saligna* sample (images not shown). Thus, all liquid water has flowed away at some point between 90% (25.8% EMC) and 76% RH (18.0 % EMC). However, *Eucalyptus saligna* showed a higher EMC than the other species at 76% RH. In this case, the difference in EMC should be attributed only to bound water. As discussed earlier, the low extractive content in *Eucalyptus saligna* wood might play a key role in this fact.

Axial parenchyma walls presented little higher T_2 values compared to the fiber tissues. Higher T_2 values indicate more molecular motion of water molecules, but these values are low enough to be considered as representing liquid water.

For the 58% RH condition (13.3% EMC, images not shown), ^1H concentration images represented, as for 76% RH, uniform ^1H concentration throughout the whole section. The blue color was darker, indicating, as expected, lower bound water molecules concentration in the sample at 58% RH condition. Green color in T_2 images indicates a higher molecular motion in axial parenchyma walls, but without any trace of liquid water.

3.5.1.2 Huayruro wood

Huayruro wood has a quite heterogeneous anatomy, with a large proportion of axial parenchyma (33.5%) (Almeida 2006). ^1H concentration and T_2 values of huayruro wood at 90% RH are represented in figures 3.3a and 3.3b, respectively. Contrarily to *Eucalyptus saligna*, T_2 values of huayruro wood reveals no evidence of entrapped liquid water at 90% RH, confirming the results of Almeida et al. (2007) for the same species at 90% RH. However, these authors reported medium T_2 values at 96% RH (24.8% EMC), indicating thus the presence of liquid water entrapped in this wood. Therefore, it is highly probably that all liquid water has been drained at some point between 96% RH (24.8% EMC) and 90% RH (19.1% EMC) (Almeida et al. 2007).

Bound water was not uniformly distributed in huayruro tissues at 90% RH (figure 3.3a). Blue bands represent axial parenchyma while yellow, orange, and red spots represent fiber regions crossed by ray tissue. Multiseriate rays are represented by darker blue color in axial parenchyma zone and green color in fiber zone. This clearly reveals the different hygroscopicity of huayruro tissues even under equilibrated MC conditions. Each tissue possesses different EMC under a same water potential, being 19.1% EMC an average for the entire sample. A typical SEM image (figure 3.3c) shows that fibers have remarkably thicker cell walls than axial parenchyma and rays. The lumen of fibers is also very small (almost not visible in figure 3.3c), constituting a denser zone in huayruro wood. Parenchyma cell walls are thin-walled and devoid of S2 layer. Thus, axial parenchyma cells and rays have less wood material, and consequently less sorption sites available for water molecules attachment. Moreover, figure 3.3b shows that bound water molecules in fibers have lower T_2 values (blue areas) than in axial parenchyma (blue-green zones), revealing a tighter attachment of water molecules to the sorption sites of fibers. Rays are barely distinguished in figure 3.3b. When visible, they constitute green bundles in fiber zone, indicating a higher molecular motion of bound water in their walls than in fiber walls.

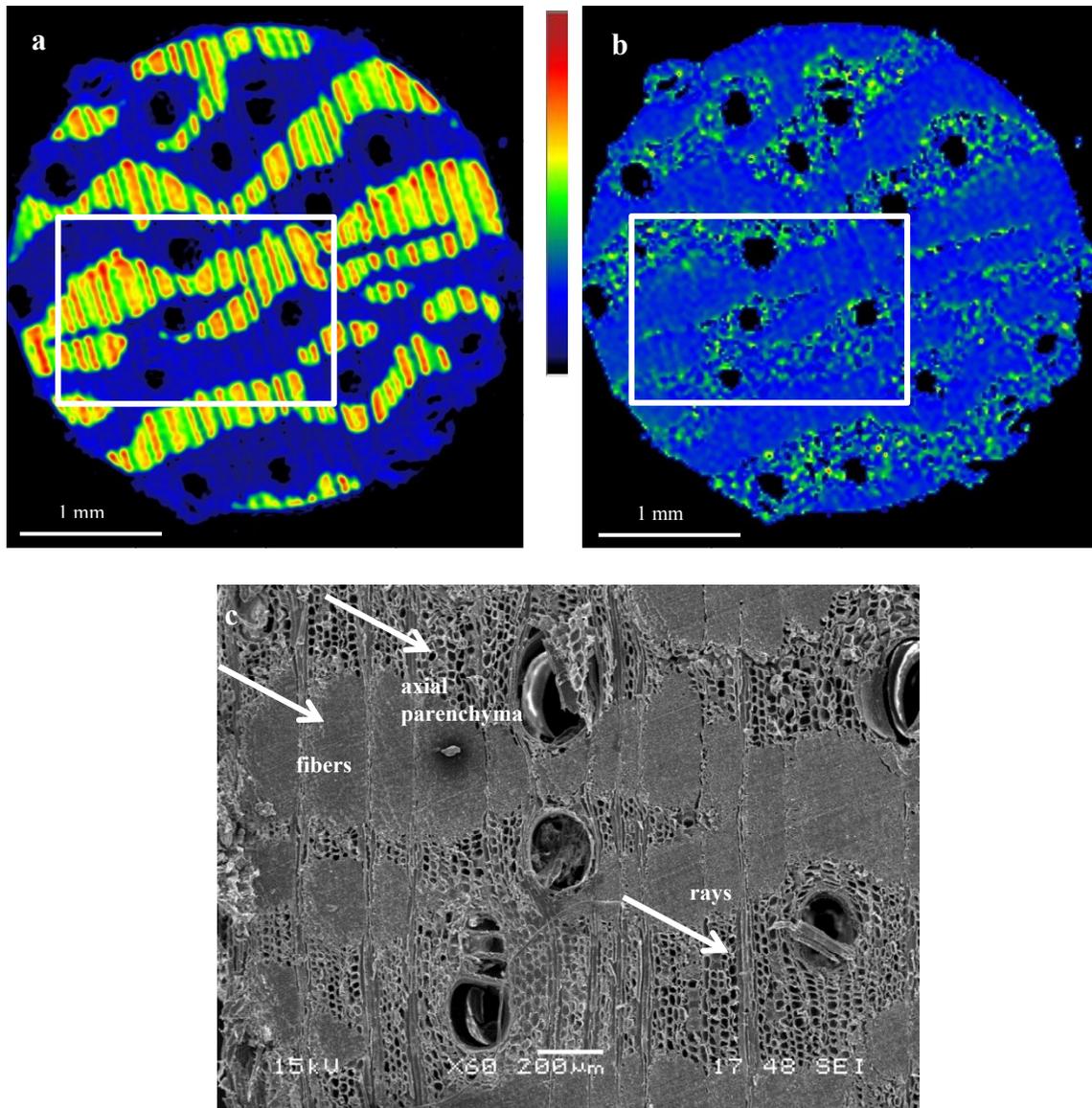


Figure 3.3. Transverse MR microimages of huayruo samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ^1H concentration distribution with a global EMC of 19.1%, and (b) corresponding distribution of T_2 values (c) SEM image of the same section indicated by the white rectangles in (a) and (b).

As well as at 90% RH, at 76% RH, fibers had higher bound water concentration (green, yellow, orange and red colors) than axial parenchyma (blue zones) and lower T_2 values (image not shown). Multiseriate rays are also represented by darker blue color in axial

parenchyma zone and blue color in fiber zone. Therefore, at 76% RH, the different hygroscopicity of huayruo tissues was still present.

^1H concentration images represent, as for 90% and 76% RH, an inhomogeneous MC distribution for the 58% RH condition (12.4% EMC, images not shown). At this RH, the amount of water molecules adsorbed by the sorption sites of axial parenchyma and rays cell walls was too low to produce a detectable MR signal both for ^1H concentration as for T_2 images.

3.5.1.3 Cachimbo wood

Images of ^1H concentration and T_2 values for cachimbo wood at 90% RH are given in figures 3.4a and 3.4b, respectively. Figure 3.4b does not show any significant spots representing T_2 values associated with liquid water. Thereby, as for huayruo wood at 90% RH, no evidence of entrapped liquid water in cachimbo wood was found. As for huayruo wood, bound water was not uniformly distributed in wood tissues even under EMC. In figure 3.4a, red, orange and yellow colors represent fibers and green color represents rays. Blue and green colors indicate reticulate-apotracheal axial parenchyma and vessels cell walls, respectively. As already discussed for huayruo wood, this heterogeneous moisture distribution under EMC conditions reveals the different hygroscopicity of tissues. In this case, each tissue possesses different MC under a same water potential, being 20.7% EMC an average for the entire sample.

Rays and axial parenchyma in cachimbo wood may be distinguished of the other elements in figure 3.4b and they are associated to green color. The same figure 3.4b shows that fibers are represented by blue color. As explained for huayruo, axial parenchyma and ray cells have less wood material and, consequently, less sorption sites available for water molecules attachment, revealing thus higher T_2 times, expressed in figure 3.4b by green color. SEM images (figure 3.4c) reveal with more detail the anatomical structure of cachimbo wood.

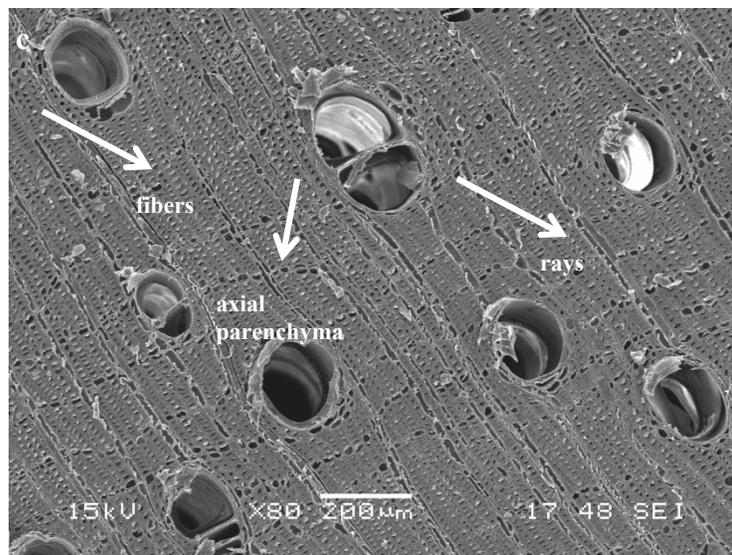
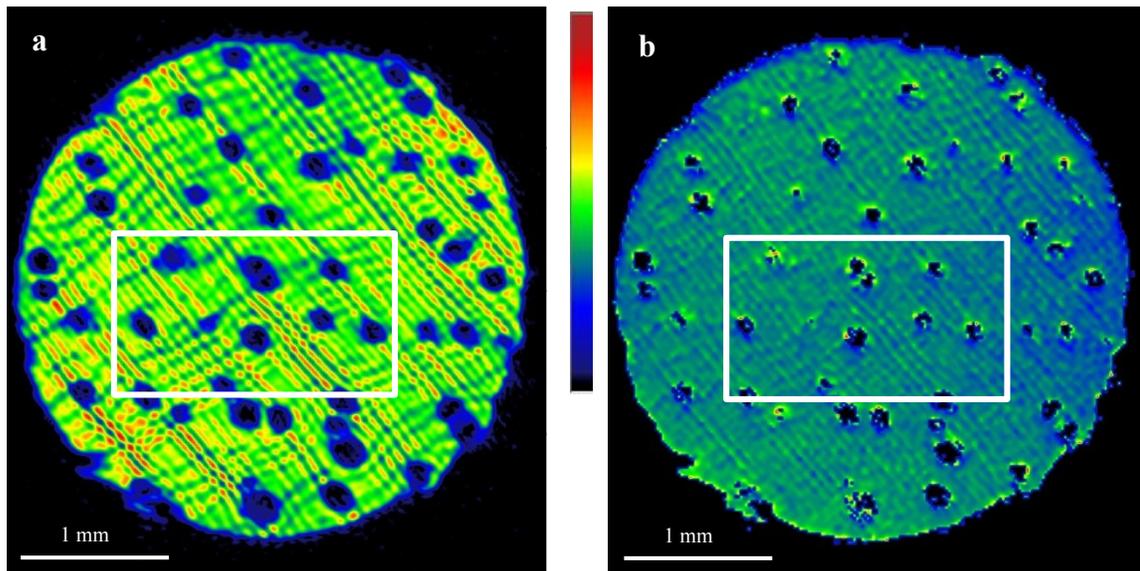


Figure 3.4. Transverse MR microimages of cachimbo samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ^1H concentration distribution with a global EMC of 20.7%, and (b) corresponding distribution of T_2 values (c) SEM image of the same section indicated by the white rectangles in (a) and (b).

At 76% RH condition, both rays and axial parenchyma showed equivalent ^1H concentration (blue color, image not shown). Thus, from 90 to 76% RH, rays and axial parenchyma lost

bound water in a more important rate than fibers (green color, image not shown). Fibers showed a lighter blue color at 58% RH (image not shown), indicating that they still have higher ^1H concentration than rays and axial parenchyma at this RH condition.

3.5.1.4 Red oak wood

Red oak is a ring-porous wood with very distinct growth rings. Figures 3.5a and 3.5b show, respectively, MR micro-images of ^1H concentration and T_2 values of red oak wood at 90% RH. These images reveal, as for the other three species, absence of signal from vessel lumens of earlywood and latewood, indicating that all liquid water has been removed from these elements. As discussed for *Eucalyptus saligna*, early drainage of vessel lumens had been reported for sugar maple (Hernández and Bizoň 1994; Hernández and Cáceres 2010), and for tropical and temperate species (Hernández and Pontin 2006; Almeida et al. 2007; Passarini et al. 2014). The correspondence between high ^1H concentration (orange and red spots, figure 3.5a) with T_2 values near 7 ms (green spots, figure 3.5b) indicates that liquid water could be entrapped in the lumen of multiseriate rays and in the lumen of axial parenchyma of latewood (figure 3.5c). According to Siau (1984), earlywood of ring-porous woods is usually much more permeable than that of diffuse-porous woods. Contrarily, uniseriate rays showed no evidence of entrapped liquid water. Red oak wood has very conspicuous multiseriate rays, and narrow uniseriate rays, which are much more numerous (Panshin and de Zeeuw 1980).

According to Côté (1963), uniseriate rays in oak seem to be one of the most permeable elements excluding vessels, and they are clearly more permeable than multiseriate rays. For sycamore wood, low permeability of broad rays may be explained by the lack of pit communication between vessels and rays (Côté 1963). Hart (1984) reported evidence of entrapped liquid in water red oak above 90% RH, which was located in parenchyma cells. This entrapped liquid water in red oak may explain its higher values of EMC compared to

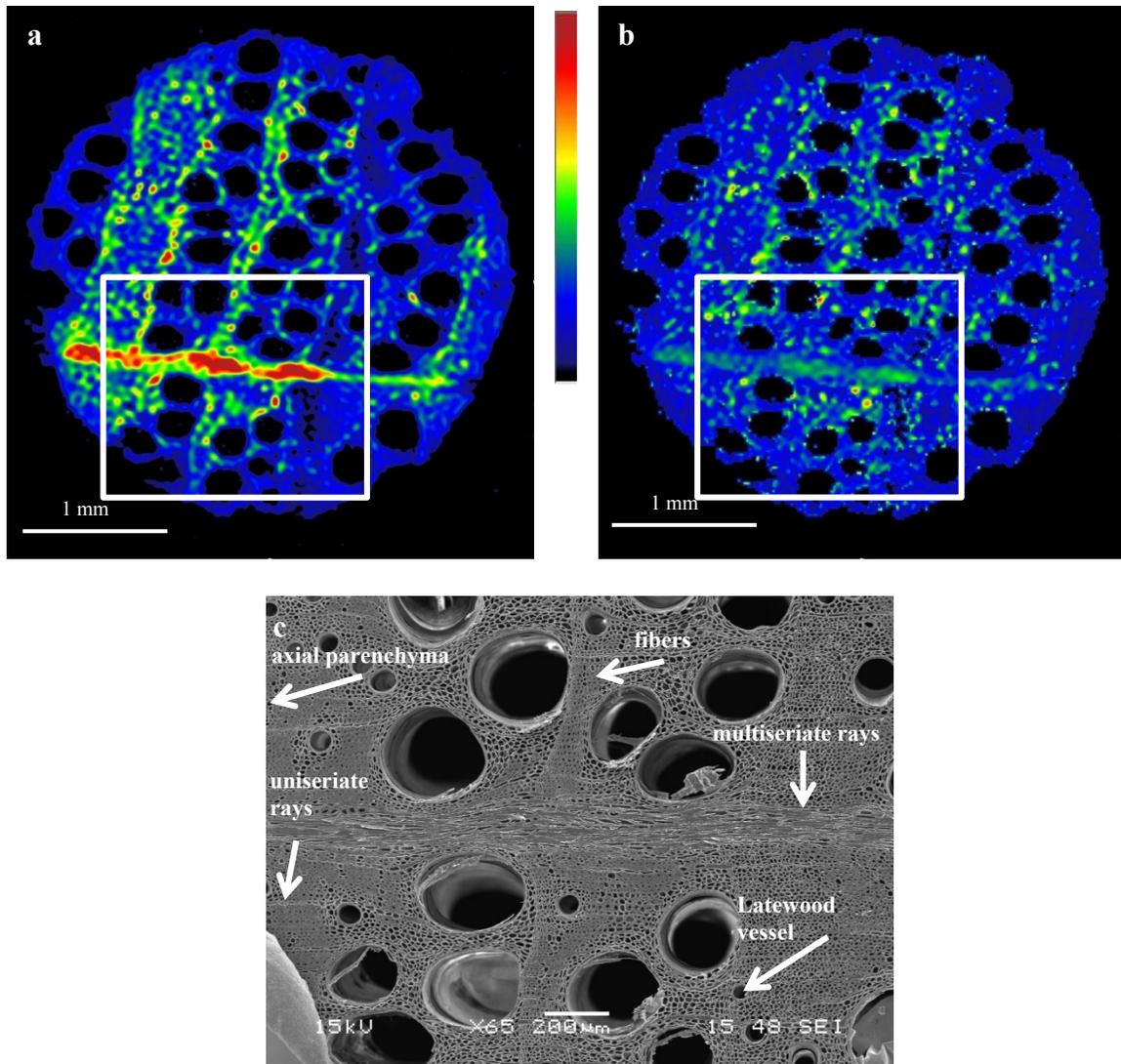


Figure 3.5. Transverse MR microimages of red oak samples equilibrated at 90% RH, representing (a) ^1H concentration distribution with a global EMC of 21.9%, and (b) corresponding distribution of T_2 values (c) SEM image of the same section indicated by the white rectangles in (a) and (b).

cachimbo and huayruro at 90% (figure 3.2). At 30% EMC, Hart (1984) reported that entrapped liquid water could constitute a MC as high as 6 to 8% in oak wood.

As for *Eucalyptus saligna*, the absence of red, orange, yellow color and significant spots of green color at 76% RH (images not shown) revealed that all liquid water has been drained from red oak. Thus, the drainage of all liquid water was accomplished at some point between 90% (21.9% EMC) and 76 % RH (16.0 % EMC). Bound-water was uniformly distributed in red oak samples at this RH level.

For the 58% RH condition (11.8% EMC, images not shown), ^1H concentration images represent, as for 76% RH, uniform ^1H concentration throughout the whole section. However, the blue color is darker, indicating, as expected, lower bound water molecules concentration in the sample at 58% RH condition.

3.6 Conclusions

The liquid and bound water distribution in wood samples under three EMCs below FSP were studied by MR microimaging technique. Desorption experiments were carried out at 21°C from full saturated state and from green condition on four hardwood species. The main conclusions are listed below:

1. MR microimages based on ^1H concentration coupled with T_2 values distribution images are an useful non-destructive tool for mapping MC distribution on heterogeneous hardwoods, contributing to a better understanding of wood-water relations.
2. As observed in previous works (Hernández and Bizoñ 1994; Hernández and Pontin 2006; Almeida and Hernández 2006a, 2006b; Hernández and Cáceres 2010; Passarini et al. 2014), liquid water may be found entrapped in wood structure below FSP under equilibrated conditions, even in small samples. In this case, wood lost bound water in the presence of liquid water, contradicting the concept of FSP.
3. Parenchyma cells (axial parenchyma and rays) seem to be a reservoir of entrapped liquid water below FSP in difficult to dry and collapse prone species, as *Eucalyptus saligna* and red oak. Occluded pits and/or poor communication between parenchyma and vessels might explain this fact.

4. For huayruro and cachimbo wood, even at a global EMC, the images showed that bound water was not uniformly distributed in wood structure, concentrating more in fibers than parenchyma for both species. Therefore, moisture concentration varied according to the wood tissue, revealing that denser tissues are more hygroscopic than lighter ones.

Chapitre 4 - Effects of the desorption rate on the dimensional changes of *Eucalyptus saligna* wood

4.1 Résumé

La compréhension des phénomènes impliqués durant la sorption et les variations dimensionnelles du bois est essentielle à l'amélioration du procédé de séchage afin d'obtenir des produits finaux de haute qualité à un prix raisonnable. L'objectif principal de cette étude fut d'examiner les relations eau-bois et le comportement dimensionnel du bois vert d'*Eucalyptus saligna* sous une large gamme de teneurs en humidité au-dessous et au-dessus du point de saturation des fibres (PSF). Pour ce faire, des échantillons furent soumis à quatre différentes conditions de désorption à 21°C à partir de la saturation intégrale jusqu'à 58% d'humidité relative. Les taux de désorption les plus lents ont entraîné des retraits radiales, tangentiels et volumiques les plus élevés. Le collapse constaté, également affecté positivement par ces taux de désorption plus doux, fut plus important dans la direction tangentielle. Toutefois, les taux de désorption n'ont pas changé la pente des courbes retrait-humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) dans la zone entre 0 et 58% d'HR. En outre, le PSF établi par la extrapolation de la portion linéaire de ces courbes jusqu'à 0% de retrait ne s'est pas montré réaliste pour une espèce sujette au collapse tel que l'*Eucalyptus saligna*. De plus, les courbes retrait- $H_{\text{éq}}$ suggèrent la présence d'eau liquide emprisonnée à des HR supérieures à environ 76%, indiquant l'existence d'une région dans le domaine hygroscopique dans laquelle la perte d'eau liée a lieu avant que toute l'eau liquide soit drainée.

4.2 Abstract

The understanding of the fundamental process involved in wood sorption and wood dimensional changes is essential to improve wood drying to obtain high quality end products at a reasonable price. The main objective of this study was to examine the dimensional behaviour and the wood-water relationships of never-dried *Eucalyptus saligna* wood under a wide range of moisture contents below and above the fiber saturation point (FSP). Four desorption conditions from full saturated state were carried out at 21°C in several steps until reach 58% relative humidity (RH). Slower desorption rates implied higher radial, tangential and volumetric shrinkage. The estimated collapse was also positively affected by milder desorption rates, being greater in the tangential direction. However, desorption rates did not change the slope of shrinkage-equilibrium moisture content (EMC) curves in the 0-58% RH range. Also, the FSP established by extending the straight linear portion of these curves to 0% shrinkage revealed to be not realistic for a collapse-prone species as *Eucalyptus saligna*. Furthermore, shrinkage-EMC curves suggests the presence of entrapped liquid water at RH higher than about 76%, confirming the occurrence of a region in the hygroscopic range in which the loss of bound water takes place before all liquid water has been drained.

4.3 Introduction

Wood is a renewable and versatile material used for engineering and energy purposes. One of its main features is its high hygroscopicity, which allows wood to exchange water molecules with the surrounding environment until reach a dynamic equilibrium state, known as equilibrium moisture content (EMC) (Panshin and de Zeeuw 1980; Skaar 1988). Relative humidity (RH) plays an important role in EMC of wood, but other factors as temperature, sorption state (adsorption or desorption), mechanical stress, species, density, and extractable compounds may also be implied (Siau 1995). Below fiber saturation point

(FSP), wood dimensional changes takes place as result of the loss and gain of moisture in the cell walls, being shrinkage and swelling consequences of internal deformation of the woody tissue (Panshin and de Zeeuw 1980; FPL 2010).

According to Shmulsky and Jones (2011), the variations in the dimensions of the same species under the same conditioning condition are explained by the dimensions and size of the specimen, the sample density, and also by the drying rate. Except under steady conditions, drying rate assessment is technically demanding in account of the interaction of diffusion and capillary forces, both of which vary with environmental factors (Brown et al. 1952).

Eucalyptus is the most cultivated hardwood species in the world. The high growth rate, high adaptability to different soils and climates, ease of management by coppice, and valuable wood and non-wood products contribute to this success (Turnbull 1999). However, *Eucalyptus* wood has some problems, such as those associated with growth stresses, high shrinkage during drying, interlocked grain and collapse, constituting a challenge for the wood industry (FAO 1981). Its low permeability implies slow drying and development of high moisture gradients in boards. Consequently, drying becomes difficult and vulnerable to defects, mainly on backsawn boards (Vermaas 1995; Jankowsky and Santos 2005; Jankowsky et al. 2008). Control of drying becomes increasingly important as the supply of plantation timber rises, mainly in South America and Asia (Carle and Holmgren 2008).

In the early stages of kiln drying, that is, in presence of liquid water, it is recommended to use low temperatures (below 45°C) and high RH (above 75%) (Ciniglio 1998; Andrade 2000). However, these conditions imply long periods of drying, becoming non economically viable in a industrial scale (Jankowsky and Santos 2005). Using adequate drying schedules, it is possible to avoid defects such as cracks, collapse and warping, reducing significantly losses in wood volume and production costs (Martins et al. 2001).

Collapse is one of the most frequent and serious wood drying defects and *Eucalyptus* are especially susceptible to it (Panshin and de Zeeuw 1980; Vermaas and Bariska 1995; Kauman 2002). Collapse varies significantly among species (Bariska 1992; Vermaas and Bariska 1995). This defect occurs at the beginning of drying, in the presence of liquid water, that is, above the FSP, while normal shrinkage takes place in the hygroscopic range (Panshin and de Zeeuw 1980; Hart 1984; Chafe 1985). Thus, in the case of normal shrinkage, a shrinkage of the cell walls is observed as wood loose bound water, while in the case of collapse, the cell lumens are flattened (Tiemann 1941; Panshin and de Zeeuw 1980; Chafe 1985). Furthermore, collapse is responsible for severe checking problems in *Eucalyptus* wood, causing important financial loss to wood industry (Blakemore and Northway 2009).

Thus, starting from an initial hypothesis that rapid drying is responsible for many wood seasoning defects (Simpson 1991; Dening et al. 2000), such as those discussed above and the increasing importance of *Eucalyptus* wood in the wood industry, the main purpose of this work was to examine the effect of four desorption rates on dimensional behaviour and the wood-water relationships of never-dried *Eucalyptus saligna* wood under a wide range of EMC below and above the FSP.

4.4 Materials and methods

Samples prepared for this study were obtained from a mature (more than 20 years old) eucalypt tree (*Eucalyptus saligna*) from a fast-grown plantation located in Itirapina, Sao Paulo, Brazil (Lat. 22°13' S, 47°50' W). Preliminary tests revealed that *Eucalyptus saligna* wood is highly prone to collapse.

A single board stored in green condition (never-dried) at -4°C and wrapped in polyethylene to prevent moisture loss was taken for the preparation of samples. The material was without

crook, visible decay, with a minimum of knots and grain distortion. The average basic density (BD, oven-dry mass to green volume) of *Eucalyptus saligna* wood was 515 kg/m³ [coefficient of variation (CV) of 2.6%]. According to Brito et al. (2008), the average chemical composition of *Eucalyptus saligna* is 47% cellulose, 0.9% arabinose, 11.5% mannose, 2.7% galactose, 6.8% xylose, 27.1% lignine and 4.8% extractives.

4.4.1 Experiments

Four desorption experiments were conducted with groups of twenty matched cubic samples of 20x20x20 mm³ each. All groups of samples were immersed in water and underwent two 24 h cycles of vacuum and atmospheric pressure. Desorption tests were performed from full saturated state until the target EMC was reached. One group of twenty samples was destined to the fastest desorption experiment, that is, from full saturated state until the EMC at 58% RH was reached in one step. Loss of liquid water should occur within this interval of RH. For the three other desorption experiments, intermediate steps were added in order to have four different desorption rates from the saturated state to 58% RH. Once EMC at 58% RH was reached, all groups were then equilibrated at 33% RH and finally 0% RH (table 4.1). After that, adsorption experiments at nearly 100% RH were carried out for samples of group 1, 2 and 3 in order to determine the nominal FSP of *Eucalyptus saligna* wood.

Samples of all groups were conditioned over saturated salt solutions inside tight glass desiccators, except for 0% RH condition, in which desorption took place over P₂O₅. These small sorption chambers were placed for long periods in vats filled with water, kept at 21±0.01°C, allowing a precise RH control. A similar procedure has been previously described by Hernández and Bizoñ (1994). For each desorption step, all samples were weighed periodically without being removed from the desiccator until the EMC was reached. Except for the 96% RH condition, in which samples were placed to the next RH condition without attaining EMC, it was assumed that the EMC was reached when the loss

Table 4.1. Steps of the four desorption conditions used for each group of *Eucalyptus saligna* wood samples.

Group	Chemical saturated solutions used for the desorption	Nominal RH at 21°C (%)
1	NaBr – MgCl ₂ – P ₂ O ₅	58 – 33 – 0
2	NaCl – NaBr – MgCl ₂ – P ₂ O ₅	76 – 58 – 33 – 0
3	KCl – NaCl – NaBr – MgCl ₂ – P ₂ O ₅	86 – 76 – 58 – 33 – 0
4	K ₂ SO ₄ – ZnSO ₄ – KCl – NaCl – NaBr – MgCl ₂ – P ₂ O ₅	96 – 90 – 86 – 76 – 58 – 33 – 0

in moisture content (MC) was at least less than 0.01% per day, considering all the twenty samples together.

Once EMC reached, samples were individually weighed using an analytical balance to the nearest 0.0001 g in order to determine the EMC of each sample precisely. Immediately following, the longitudinal, radial and tangential dimensions were measured with a micrometer to the nearest 0.001 mm. Thereafter, samples were put again inside desiccators to the next desorption step. Dimensional measurements were used to calculate, at each EMC, radial, tangential, and volumetric shrinkages.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Desorption rates

The loss of MC in all steps of the four desorption conditions as function of days of experiment is shown in figure 4.1. While samples of the fastest experiment reached the EMC at 58% RH in approximately 90 days, it took more than 500 days for the samples submitted to the slowest experiment to reach this condition. Table 4.2 shows that EMC at 58% RH increases as the number of desorption steps increased.

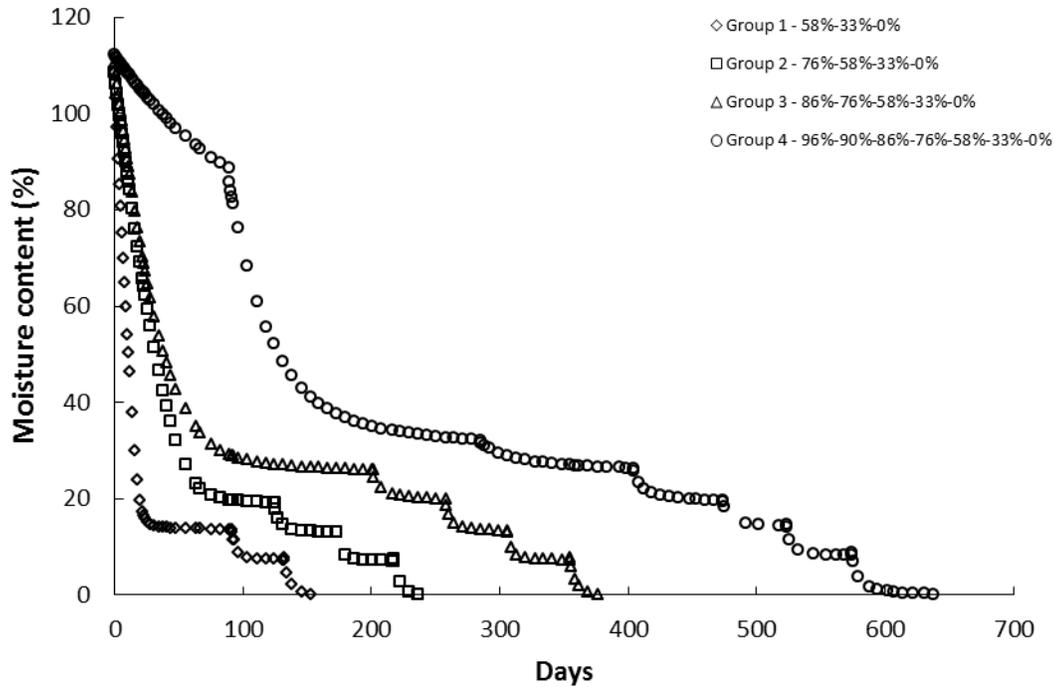


Figure 4.1. Loss of MC at each step of the four desorption conditions as function of time of experiment.

Table 4.2. EMC at the end of each step of desorption for the four experiments.

Group	RH (%)				
	90	86	76	58	33
1				13.18 ^a (0.04) ^b	7.81 (0.03)
2			18.21 (0.03)	13.26 (0.02)	7.66 (0.02)
3		24.6 (0.1)	18.79 (0.04)	13.43 (0.02)	7.76 (0.02)
4	30.9 (0.3)	24.9 (0.2)	18.61 (0.03)	13.52 (0.02)	7.85 (0.02)

^a average of 20 replicates. ^b standard error of the mean

In the first step of each desorption condition i.e. from full saturated state, the desorption rate was higher at low RH, corroborating the observations of Xie et al. (2011). Figure 4.1 shows that the desorption process is made up of two steps. At the beginning, desorption rate is high, and as it approaches EMC, it is drastically reduced. According to Hill et al.

(2010a, 2010b), the sorption behaviour of wood may be described by a model called parallel exponential kinetics (PEK). This model is composed by two exponential terms that represent the fast and slow processes, which have characteristic times and moisture contents associated with them (Hill et al. 2010a, 2010b; Hill et al. 2012). As shown in figure 4.1, greater amounts of moisture were lost during the fastest process.

Molecular rearrangements within the cell wall are related to the reduction of sorption rate (Hill et al. 2010a). It could then be hypothesised that these rearrangements might be more intense at the end of the desorption step. From T_2 times obtained by NMR analyses of water in wood, bound water is more tightly attached to wood at lower MC (Almeida et al. 2007; Thygesen and Elder 2008; Cox et al. 2010; Elder and Houtman 2013; Zhang et al. 2013; Passarini et al. 2014), which could hinder water loss and reduce desorption rate.

4.5.2 Dimensional changes and wood water relationships

The partial and total shrinkages of *Eucalyptus saligna* wood samples submitted to four desorption rates are presented in table 4.3. The total shrinkage increased as the desorption rate decreased. The partial shrinkage, obtained from saturated state to 58% RH, showed the same behavior. The difference in shrinkage among the four groups was therefore produced before reaching this RH condition (58% RH). According to Passarini et al. (2014), all loss of liquid water of *Eucalyptus saligna* wood could have occurred above 58% RH. In fact, figures 4.2, 4.3 and 4.4 show that shrinkage values obtained at 58% RH are located in the straight linear part of the relationship between shrinkage and EMC. This demonstrates that differences in shrinkage among the four desorption rates were established in presence of liquid water.

Table 4.3. Partial shrinkage, total shrinkage, and estimated collapse for the four desorption conditions.

Group	Shrinkage from full saturated state to 58% RH (%)			Total shrinkage (%)			Estimated collapse ¹ (%)	
	R	T	V	R	T	V	R	T
1	3.77 ^a (0.05) ^b	8.2 (0.1)	11.6 (0.1)	6.93 (0.06)	11.9 (0.1)	18.0 (0.1)	0.6	0.9
2	3.97 (0.04)	8.5 (0.2)	12.1 (0.2)	7.16 (0.04)	12.2 (0.2)	18.5 (0.1)	0.9	1.2
3	3.99 (0.05)	8.7 (0.1)	12.4 (0.1)	7.18 (0.06)	12.5 (0.1)	18.8 (0.1)	0.9	1.5
4	4.17 (0.05)	9.0 (0.1)	12.8 (0.2)	7.39 (0.06)	12.9 (0.1)	19.4 (0.1)	1.1	1.9

R, radial direction. T, tangential direction. V, volumetric shrinkage. ¹ estimated from Almeida et al. (2009)
^a average of 20 values. ^b standard error of the mean

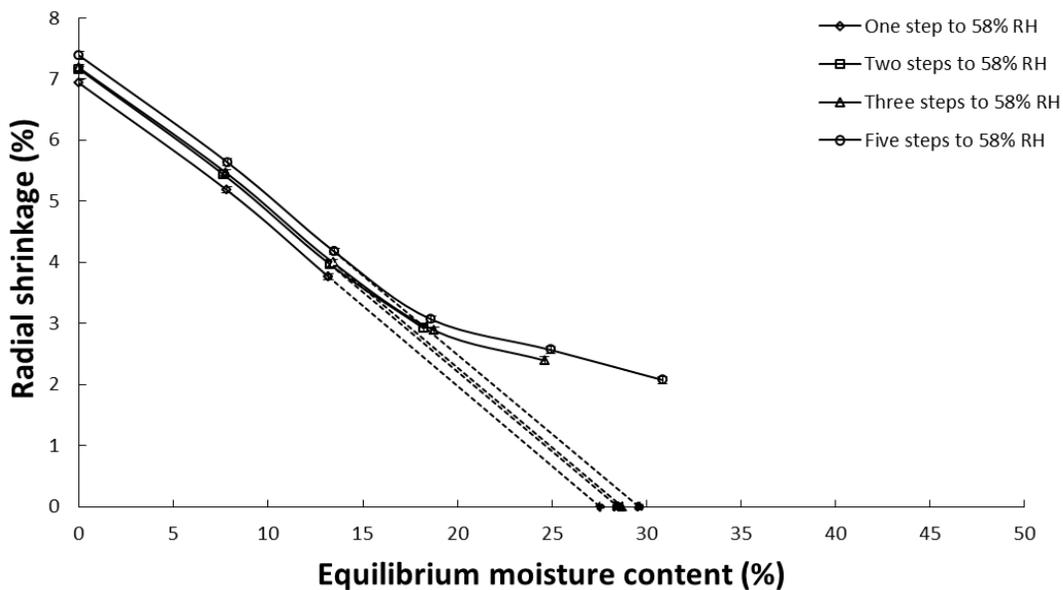


Figure 4.2. Radial shrinkage of *Eucalyptus saligna* wood as a function of EMC at 21°C. The symbols in the x-axis represent the FSP estimated by the shrinkage intersection point method (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).

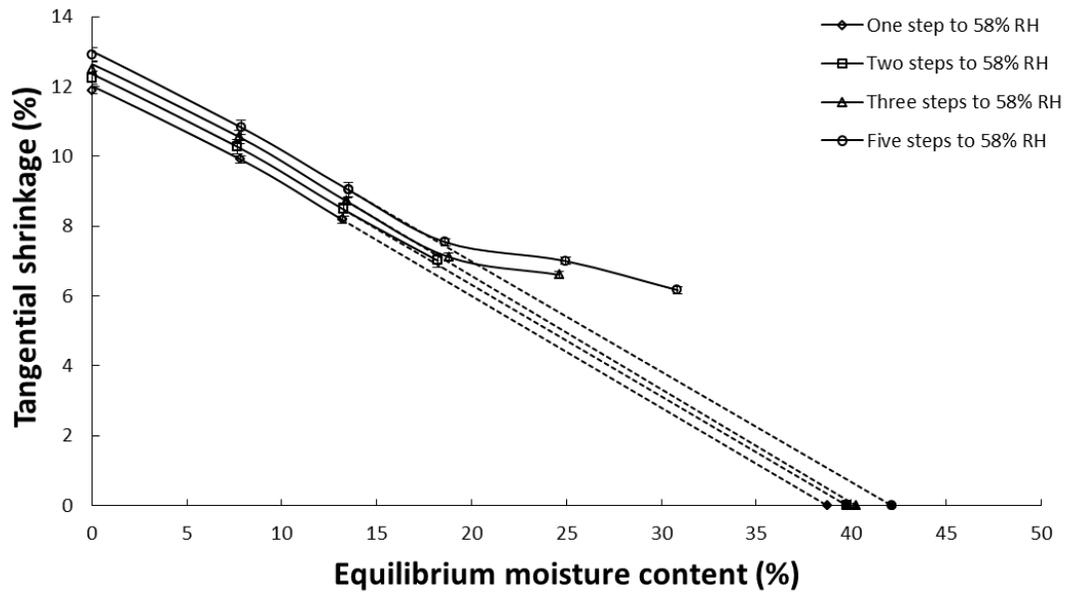


Figure 4.3. Tangential shrinkage of *Eucalyptus saligna* wood as a function of EMC at 21°C. The symbols in the x-axis represent the FSP estimated by the shrinkage intersection point method (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).

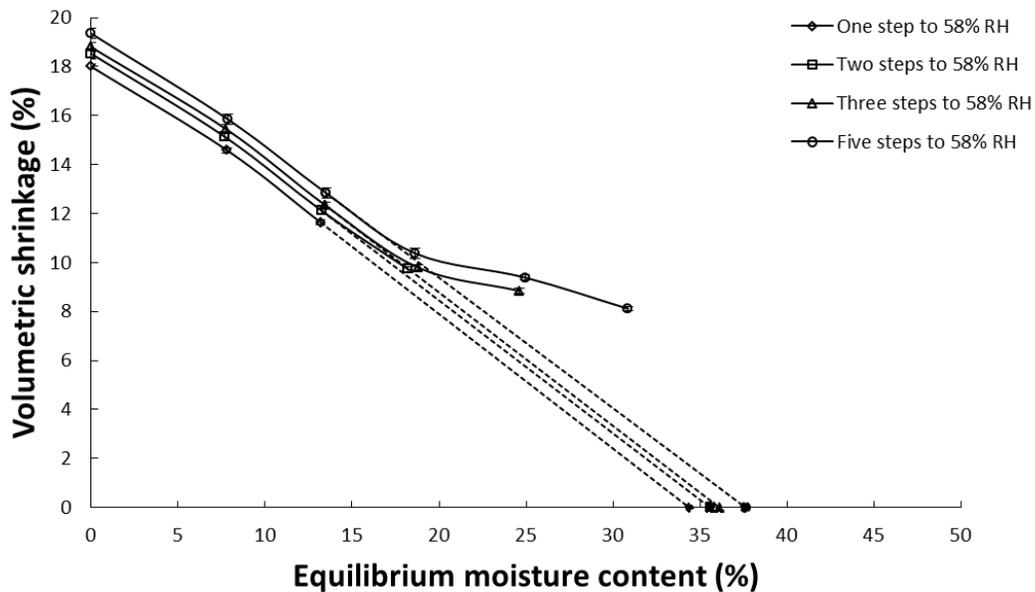


Figure 4.4. Volumetric shrinkage of *Eucalyptus saligna* wood as a function of EMC at 21°C. The symbols in the x-axis represent the FSP estimated by the shrinkage intersection point method (standard errors are shown only when it exceeds the symbol size).

Shrinkage is responsible for large stresses in wood as a result of wood heterogeneity and anisotropy even under no external loads (Hsu and Tang 1974). Considering these stresses, the long periods involved and the very strict temperature and RH controls during each step of the desorption experiments, we could hypothesize that time-dependent creep (or viscoelastic creep), might explain these findings. In this case, faster desorption rates could create higher tension strains at the outer layer of samples, especially at high RH, tensions which are responsible for lower shrinkage in the core layer. Thus, overall shrinkage of samples would be lower. If this hypothesis is true, the time-dependent creep could be responsible for a volumetric shrinkage 10% higher for group 4 in relation to group 1.

Eucalyptus wood is highly prone to collapse (Panshin and de Zeeuw 1980; Chafe 1985; Vermaas and Bariska 1995; Kauman 2002). As explained before, collapse is a form of shrinkage which occurs during drying in most species of wood, reducing greatly the size of lumens (Kuo and Arganbright 1978; Chafe 1985; Blakemore and Northway 2009). It takes place in the early stages of drying in the presence of liquid water that is, above the FSP, while the normal shrinkage occurs in the hygroscopic domain (Panshin and de Zeeuw 1980; Hart 1984; Chafe 1985). High values of radial and tangential shrinkage might be an indicative of collapse (Santos 2002).

Almeida et al. (2009) carried out radial and tangential shrinkage measurements in 1-mm thick samples of *Eucalyptus saligna* wood from a Brazilian plantation. These thin sections are expected to be collapse-free and thus represent only shrinkage of cell walls (Kelsey 1956; Chafe and Ilic 1992). Total radial and tangential shrinkages from Almeida et al. (2009) were lower than those observed in the present work. Collapse may be estimated as the difference between total shrinkage and shrinkage from collapse-free samples (Chafe and Ilic 1992). From this, collapse was estimated taking the values of Almeida et al. (2009) and those obtained in the present work (table 4.3). Collapse in radial direction varied from 0.6% (group 1, fastest desorption rate) to 1.1% (group 4, slowest desorption rate). In tangential direction, collapse was higher and was estimated to vary from 0.9% (group 1) to

1.5% (group 4) (table 4.3). This anisotropy of *Eucalyptus*' collapse has already been observed elsewhere (Bariska 1992). The movement of liquid water from heartwood fibers to the rays in the tangential direction (Bariska 1992) and the mechanical contribution of rays in the radial direction (Wilkes and Wilkins 1987) might explain this behaviour. In addition, the largest collapse in the tangential direction might also be an indicator of the lower mechanical strength of wood in the tangential direction (Bariska 1992; Demanet and Morlier 2000).

Radial, tangential and volumetric shrinkage-EMC curves are presented in figures 4.2, 4.3 and 4.4, respectively. In all cases, these curves exhibit a straight linear behaviour only between 58 and 33% RH (approximately between 13% and 8% EMC). The linear portions remained parallel for the four desorption rates, revealing again that desorption rates affected shrinkage intensity without changing its behaviour in these portions of the curves. Almeida et al. (2009) obtained similar results studying the effect of heat treatment on shrinkage behaviour of three *Eucalyptus* woods. This shows that the distance among shrinkage-EMC curves were generated at the beginning of the desorption, when collapse and loss of liquid water occur. Shrinkage and collapse could be more intense if desorption experiments were carried out at higher temperatures. Thus, judicious drying schedules should be employed in order to add quality and value to *Eucalyptus saligna* wood.

According to Kelsey (1956), the MC at which the extended linear portion of the shrinkage-MC curve intersects the line of zero shrinkage is defined as the shrinkage intersection point (SIP). This point is one of several methods to determine the FSP (Almeida et al. 2009). In the present study, the intersection point for radial, tangential and volumetric shrinkage was determined from the region between 33 and 58% of the shrinkage-EMC curves (figures 4.2, 4.3 and 4.4). For all directions, the FSP increased as the desorption rate decreased (number of desorption steps increased), especially for the tangential direction (table 4.4). The presence of collapse shifted upwards all shrinkage-EMC curves and these remained parallel, making not feasible the determination of the SIP (or the FSP) for collapse prone

Table 4.4. Fiber saturation point determined by the shrinkage intersection point method for the four desorption conditions.

Group	Shrinkage intersection point (SIP) (%)			FSP (%) ¹
	R	T	V	
1	27,5 ^a	38,8	34,4	28.8
2	28,5	39,8	35,6	29.2
3	28,7	40,3	36,1	28.8
4	29,6	42,2	37,6	-

R, radial direction. T, tangential direction. V, volumetric shrinkage. ¹ determined in adsorption under 100% RH. ^a average of 20 replicates.

species as *Eucalyptus saligna*. The actual FSP of this species, determined in adsorption under nearly 100% RH, was about 29% MC (table 4.4).

Considering the FSP for *Eucalyptus saligna* wood as 29% MC, figures 4.2, 4.3 and 4.4 show that shrinkage in all directions and, consequently, in volume, set off well above FSP (Hernández and Bizoñ 1994; Hernández and Pontin 2006; Almeida and Hernández 2006a, 2006b). These researchers also reported the phenomenon of hysteresis at saturation on shrinkage at high EMC, which affected the wood moisture sorption above 65% RH (Stamm 1971; Hernández 1983). It implies that, during desorption, loss of bound water takes place before cellular cavities are emptied of liquid water. The range of MC corresponding to this region will depend on the size distribution of wood capillaries and, as a result, will vary among wood species (Almeida and Hernández 2006a, 2006b; Hernández and Pontin 2006; Almeida and Hernández 2007).

Slightly amounts of liquid water entrapped in axial parenchyma of small samples of *Eucalyptus saligna* wood at 90% RH (25.8% EMC) were disclosed by high resolution magnetic resonance images (Passarini et al. 2015). However, at 76% RH, this water had been completely drained (Passarini et al. 2015). In the present study, liquid water seems to be entrapped in samples as low as about 76% RH, that is, the RH at which shrinkage-EMC curves begin to depict a straight linear behaviour as wood dries. This might be explained by

the larger size of samples (20 mm cubic samples), hampering the drainage of liquid water in relation to those used by Passarini et al. (2015) (2-cm long cylinders by 3.6 mm in diameter).

4.6 Conclusions

The effects of four desorption experiments carried out under isothermal conditions on the shrinkage behaviour and on the wood-water relationships of never-dried *Eucalyptus saligna* wood were discussed in the present work. A large range of MC below and above the FSP was here studied in order to better understand the loss of both bound and liquid water and their consequences on wood physical properties. The main conclusions that may be drawn from this work are:

1. Radial, tangential and volumetric shrinkages were higher when wood was submitted to slower desorption rates. Viscoelastic creep might be involved in these findings.
2. Estimated collapse of cell lumens varied between 0.6 and 1.1% in radial direction and between 0.9 and 1.9% in tangential direction. Milder desorption rates implied a higher collapse in both directions.
3. Under hygroscopic range between 0 and 58% RH, the slope of shrinkage-EMC curves was not affected by the desorption rate.
4. The FSP, established by the SIP method, increased as the desorption rate decreased, especially in the tangential direction. The values obtained were excessively high, revealing that this method is not indicated for a collapse-prone wood as *Eucalyptus saligna*.
5. At about 76% RH (20% EMC) or higher, *Eucalyptus saligna* wood presented entrapped liquid water, confirming the existence of a region in the hygroscopic range in which the loss of bound water takes place before all liquid water has been drained.

Conclusion générale

Ce travail fut consacré à l'étude des relations eau-bois sous une vaste gamme de teneurs en humidité d'équilibre ($H_{\text{éq}}$) au-dessus et au-dessous du point de saturation des fibres (PSF). Afin de donner une plus grande ampleur à ce travail, quatre espèces de feuillus possédant une grande hétérogénéité des propriétés physiques et anatomiques furent choisies. Ainsi, une espèce très répandue en Amérique du Nord, le chêne rouge (*Quercus rubra* L.), deux espèces commerciales de l'Amazonie péruvienne, le huayruro (*Robinia coccinea* Aublet) et le cachimbo [*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers]) et une espèce de plantation de croissance rapide, exploitée principalement dans des pays émergents, l'*Eucalyptus saligna*, furent utilisées dans cette thèse.

Les résultats de cette recherche furent présentés en deux volets. Premièrement, l'état de l'eau et la distribution de l' $H_{\text{éq}}$ furent examinés par deux méthodes puissantes et non destructives, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM). Pour ce faire, les quatre espèces furent soumises à des essais de désorption à partir de la saturation intégrale sous trois conditions d'humidité relative (HR), soit 58, 76 et 90%. Les résultats principaux obtenus par IRM furent validés par la microscopie électronique à balayage (MEB). Le deuxième volet a mis l'accent sur l'*Eucalyptus saligna*, une espèce particulière concernant son comportement physique lors du séchage. Dans ce cas, la façon dont l'eau est enlevée entraîne un effet significatif sur le comportement dimensionnel de cette espèce. Pour y étudier, il était question de vérifier l'effet de quatre taux de désorption sur la variation des dimensions qui ont eu lieu au-dessus (le collapse des lumens) et au-dessous du PSF (retrait des parois cellulaires).

L'étude de RMN a dévoilé deux temps de relaxation (T_2) : le T_2 moyen et le T_2 rapide. Le T_2 moyen correspond à l'eau liquide emprisonnée dans les lumens des fibres et du parenchyme, tandis que le T_2 rapide est relié à l'eau adsorbée aux sites de sorption des parois cellulaires. L'absence de T_2 lent dans les quatre espèces a indiqué que les lumens des

vaisseaux étaient déjà dépourvus de l'eau liquide à 90% HR. Cela a confirmé que ces éléments sont les plus perméables du bois de feuillus. Seulement deux espèces, l'*Eucalyptus saligna* et le chêne rouge, ont présenté un T_2 moyen à 90% HR révélant, ainsi, la présence d'eau liquide emprisonnée dans la structure anatomique de ces espèces au-dessous du PSF. Le T_2 moyen fut inférieur pour l'*Eucalyptus saligna*, indiquant une relaxation plus efficace (molécules d'eau liquide moins mobiles) par rapport à celle du chêne rouge. Pour les deux espèces, le drainage complet d'eau liquide a eu lieu quelque part entre 90% et 76% HR, ce qui équivaut à 25,8 et 18,0% d' $H_{\text{éq}}$ pour l'*Eucalyptus saligna* et à 21,9 et 16% d' $H_{\text{éq}}$ pour le chêne rouge. Par contre, à 90% HR, toute l'eau liquide a déjà été drainée des éléments anatomiques des deux espèces tropicales. Apparemment, le parenchyme axial de ces espèces a joué un rôle décisif dans ce drainage. De cette manière, les analyses de RMN ont montré uniquement la présence de T_2 rapide dans ces espèces. Dans ce cas, malgré que ces espèces aient montré des $H_{\text{éq}}$ similaires à une même HR, le T_2 rapide du huayruro a été inférieur à celui du cachimbo pour les HR étudiées. Cela a permis de supposer que le huayruro a une plus grande quantité de sites de sorption que le cachimbo, mais l'eau y est adsorbée par forces de sorption plus fortes (moins de mobilité moléculaire). Par conséquent, à une même HR, les deux espèces peuvent retenir une quantité similaire de molécules d'eau, mais ces molécules seraient disposées différemment.

En utilisant les mêmes échantillons de l'étude précédente, sous des conditions d'HR identiques, des images de haute résolution furent acquises à l'aide de l'IRM afin de pouvoir apporter plus d'information et de visualiser la distribution de l' $H_{\text{éq}}$. Deux types d'images furent obtenues, une montrant la distribution des protons ^1H , c'est-à-dire les molécules d'eau, et l'autre la distribution des temps de relaxation T_2 . Dans le cas de l'*Eucalyptus saligna*, l'eau liquide, révélée précédemment par les temps de T_2 moyen obtenus à 90% HR, était piégée dans le parenchyme axial autour des vaisseaux, en raison de la faible perméabilité de ces tissus dans cette espèce. Dans le cas du chêne rouge, à cette même condition d'HR, l'eau liquide était emprisonnée dans les rayons multisériés et dans les lumens du parenchyme axial du bois final, indiquant que ces éléments sont les moins perméables de cette espèce. Pour ces deux espèces, les images ont également montré que

l'eau liée était uniformément distribuée à toutes les HR étudiées. L'absence de l'eau liquide à 90% HR pour les deux espèces tropicales fut confirmée par l'IRM. Par contre, l'eau liée n'a pas été répartie uniformément dans leurs tissus ligneux. Cette eau était plus concentrée dans les fibres (tissus plus denses) que dans le parenchyme axial (moins dense). Cela révèle alors une hétérogénéité de l'hygroscopicité des tissus composant les deux espèces. À notre connaissance, c'est la première fois que ce fait est rapporté dans la littérature.

La deuxième partie de cette thèse fut consacrée à l'étude des variations dimensionnelles du bois d'*Eucalyptus saligna* selon différents taux de désorption. Les résultats ont montré que des taux de désorption plus lents ont entraîné des retraits transversaux et volumiques plus importants, contrairement à l'hypothèse initiale. L'effet du fluage viscoélastique pourrait expliquer ces résultats. Les taux de désorption plus doux ont également favorisé le collapse estimé dans les directions radiale et tangentielle, étant ce dernier plus important que le premier. En revanche, l'intensité de la désorption n'a pas changé la pente des courbes retrait- $H_{\text{éq}}$ dans la zone entre 0 et 58% HR. Cela démontre que l'écart entre les courbes a été généré au début de la désorption, lorsque le collapse et la perte d'eau liquide ont eu lieu. Le PSF de l'*Eucalyptus saligna* fut calculé à partir l'extrapolation de la portion linéaire des courbes retrait- $H_{\text{éq}}$. Cependant, la présence du collapse a déplacé vers le haut les courbes, rendant impossible la détermination du PSF pour espèces sujettes au collapse comme l'*Eucalyptus saligna*. La constatation que le retrait radial, tangentiel et volumique ont été initiés bien au-dessus du PSF a révélé, encore une fois, l'existence d'une région dans le domaine hygroscopique dans laquelle la perte d'eau liée a lieu avant que toute l'eau liquide soit drainée. Finalement, l'eau liquide semble être piégée dans les échantillons à des HR aussi basses que 76%, ce qui équivaut à 20% d' $H_{\text{éq}}$. C'est au-dessous de cette HR que les courbes de retrait- $H_{\text{éq}}$ ont commencé à monter un comportement linéaire droit. Ceci pourrait être expliqué par la plus grande taille des échantillons (20 mm) utilisés dans ce volet par rapport à ceux utilisés par les études de RMN et d'IRM (des cylindres de 2 cm de longueur par 3,6 mm de diamètre), ce qui nuit davantage au drainage de l'eau liquide.

Ce travail a donc révélé que la structure anatomique du bois joue un rôle clé dans les mécanismes fondamentaux qui régissent les complexes interactions entre le bois et l'humidité. En plus, la perte de l'eau liée en présence de l'eau liquide a montré que le concept de PSF n'est pas toujours valide. Ainsi, dans certains cas, il faut en tenir compte dans l'étude des propriétés physiques et mécaniques du bois.

Recommandations

Plusieurs possibilités d'études futures sur l'interaction entre l'eau et le bois se sont dégagées pendant la réalisation de cette thèse.

Les essais de RMN ont permis d'émettre des hypothèses sur l'arrangement et la distribution des molécules d'eau au niveau des sites de sorption. Il serait intéressant d'utiliser différentes espèces de bois et d'autres températures d'essai afin d'élargir et d'approfondir les connaissances de ces phénomènes fondamentales pour la compréhension des relations eau-bois.

L'étude de la distribution de l'humidité dans le bois à l'aide de l'IRM en considérant le plan longitudinal pourrait apporter plus d'informations sur le drainage et la diffusion d'eau dans les éléments anatomiques du bois. Une plus grande résolution spatiale et l'utilisation des techniques d'IRM en 3D pourront aussi contribuer significativement à cet objectif. Il serait intéressant d'utiliser l'IRM pour vérifier le comportement et un probable drainage de l'eau liquide emprisonnée dans la structure du bois au-dessous du PSF à long terme.

Les expériences de RMN et d'IRM ont montré l'importance de la structure poreuse du bois dans le drainage d'eau, spécialement le rôle joué par les ponctuations. Ainsi, une analyse individuelle des fibres pourrait fournir plus de détails sur les ponctuations de l'espèce en question. Cela s'avère particulièrement important pour les espèces d'*Eucalyptus*.

Étant donné les longues périodes nécessaires pour obtenir des $H_{\text{éq}}$, il serait de grand intérêt utiliser des outils mathématiques puissants afin de créer des équations permettant de prévoir le comportement de la sorption d'humidité du bois dans le temps.

L'étude du collapse pourrait énormément se développer à partir de son observation au niveau cellulaire et subcellulaire. Par contre, l'obtention de fines lamelles sans réhydrater le bois se montre un défi. La cryomicrotomie, c'est-à-dire la technique d'obtention de fines lamelles en utilisant le bois congelé pourrait être considérée. En utilisant la MEB, il serait possible d'identifier les éléments anatomiques les affectés par le collapse. Encore une fois, l'utilisation de températures plus basses ou plus élevées que celle utilisée dans cette étude pourrait apporter plus de détails sur les mécanismes impliqués dans la sorption et le retrait du bois d'*Eucalyptus*. Aussi, le reconditionnement du bois permettrait de calculer avec plus de précision le collapse du bois.

Finalement, des études des relations eau-bois d'autres espèces tropicales avec grand potentiel économique s'avèrent importantes dans le but d'améliorer leur séchage et ainsi aider à conserver les écosystèmes tropicaux.

Bibliographie

Acosta, M.S., C. Mastrandrea et J.T. Lima. 2008. *Wood technologies and uses of Eucalyptus wood from fast grown plantations for solid products*. In: Proceedings of the 51st International Convention of Wood Science and Technology. Concepción, Chile. 12 pages.

Ahlgren, P.A., J.R. Wood et D.A.I. Goring. 1972. *The fiber saturation point of various morphological subdivisions of Douglas-fir and aspen wood*. Wood Science and Technology, 6(2):81-84.

Almeida, G. 2006. *Influence de la structure du bois sur ses propriétés physico-mécaniques à des teneurs en humidité élevées*. Thèse de Ph.D. Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval. 216 pages.

Almeida, G., J.O. Brito et P. Perré. 2009. *Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three Eucalyptus species*. Holzforschung, 63(1):80-88.

Almeida, G., S. Gagné et R.E. Hernández. 2007. *A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents*. Wood Science and Technology, 41(4):293-307.

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2006a. *Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point*. Wood Science and Technology, 40(7):599-613.

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2006b. *Changes in physical properties of yellow birch below and above the fiber saturation point*. Wood and Fiber Science, 38(1):74-83.

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2007. *Dimensional changes of beech wood resulting from three different re-wetting treatments*. Holz Roh-Werkst, 65(3):193-196.

Almeida, G., S. Leclerc et P. Perré. 2008. *NMR imaging of fluid pathways during drainage of softwood in a pressure membrane chamber*. International Journal of Multiphase Flow, 34(3):312-321.

Alzate, S.B.A. 2004. *Caracterização da madeira de árvores de clones de Eucalyptus grandis, E. saligna e E. grandis x urophylla*. Thèse de Ph.D. Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brazil. 133 pages.

Andrade, A. 2000. *Indicação de programas para a secagem convencional de madeiras*. Mémoire de maîtrise. Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brazil. 85 pages.

Araujo, C.D., S. Avramidis et A.L. MacKay. 1994. *Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content: A proton magnetic resonance study*. *Holzforschung*, 48(1):69-74.

Araujo, C.D., A.L. MacKay, J.R.T. Hailey, K.P. Whittall et H. Le. 1992. *Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: Application to white spruce*. *Wood Science and Technology*, 26(2):101-113.

Araujo, C.D., A.L. MacKay, K.P. Whittall et J.R.T. Hailey. 1993. *A diffusion model for spin-spin relaxation of compartmentalized water in wood*. *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, 101(3):248-261.

Arévalo, R. et R.E. Hernández. 2001. *Influence of moisture sorption on swelling of mahogany (Swietenia macrophylla King) wood*. *Holzforschung*, 55(6):590-594.

Babiak, M. et J. Kúdela. 1995. *A contribution to the definition of the fiber saturation point*. *Wood Science and Technology*, 29(3):217-226.

Bariska, M. 1992. *Collapse phenomena in eucalypts*. *Wood Science and Technology*, 26(3):165-179.

Barkas, W.W. 1935. *Fibre saturation point of wood*. *Nature*, 133(3414):545.

Berry, S.L. et M.L. Roderick. 2005. *Plant-water relations and the fibre saturation point*. *New Phytologist*, 168(1):25-37.

Blakemore, P., T.A.G. Langrish. 2007. *Effect of mean moisture content on the steam reconditioning of collapsed Eucalyptus regnans*. *Wood Science and Technology*, 41(1):87-98.

Blakemore, P. et R. Northway. 2009. *Review of, and recommendations for, research into preventing or ameliorating drying related internal and surface checking in commercially important hardwood species in south-eastern Australia*. Project Number B047-0809. In: *Forest and Wood Products Australia* (ed.). Melbourne, Victoria. 84 pages.

Bland, D.E. 1971. *The relation of lignin and polyphenol content of Tasmanian alpine ash (Eucalyptus delegatensis R.T.Bak.) to shrinkage and recovery*. *Wood Science and Technology*, 5(1):17-26.

Brito, J.O., F.G. Silva, M.M. Leão et G. Almeida. 2008. *Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment*. *Bioresource Technology*, 99:8545-8548.

Brown, H.P., A.J. Panshin et C.C. Forsaith. 1952. *Textbook of Wood Technology*. Volume II. The physical, mechanical, and chemical properties of the commercial wood of the United States. New York: McGraw-Hill. 783 pages.

Brownstein, K.R. 1980. *Diffusion as an explanation of observed NMR behavior of water absorbed on wood*. Journal of Magnetic Resonance, 40(3):505-510.

Brownstein, K.R. et C.E. Tarr. 1979. *Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells*. Physical Review A, 19(6):2446-2453.

Bucur, V. 2003. *Techniques for high resolution imaging of wood structure: A review*. Measurement Science & Technology, 14(12):R91-R98.

Campbell, G.S. 1961. *The value of presteaming for drying some collapse susceptible eucalypts*. Forest Products Journal, 9:343-347.

Carle, J. et P. Holmgren. 2008. *Wood from planted forests, a global outlook 2005-2030*. Forest Products Journal, 58(12):6-18.

Casieri, C., L. Senni, M. Romagnoli, U. Santamaria et F. De Luca. 2004. *Determination of moisture fraction in wood by mobile NMR device*. Journal of Magnetic Resonance, 171(2):364-372.

Chafe, S.C. 1985. *The distribution and interrelationship of collapse, volumetric shrinkage, moisture-content and density in trees of Eucalyptus-regnans F Muell*. Wood Science and Technology, 19(4):329-345.

Chafe, S.C. 1986a. *Radial variation of collapse, volumetric shrinkage, moisture content and density in Eucalyptus regnans F. Muell*. Wood Science and Technology, 20:253-262.

Chafe, S.C. 1986b. *Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in Eucalyptus and other species. Part 1: The shrinkage/specific gravity ratio*. Wood Science and Technology, 20:293-307.

Chafe, S.C. 1987. *Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in eucalyptus and other species. Part 2: The influence of wood extractives*. Wood Science Technology, 21(1):27-41.

Chafe, S.C. 1990. *Effect of brief presteaming on shrinkage, collapse and other wood-water relationships in Eucalyptus regnans F. Muell*. Wood Science Technology, 24(4):311-326.

Chafe, S.C. 1993. *The effect of boiling on shrinkage, collapse and other wood-water properties in core segments of Eucalyptus regnans F. Muell*. Wood Science Technology, 27(3):205-217.

- Chafe, S.C. 1995. *Preheating and continuous and intermittent drying in boards of Eucalyptus regnans F. Muell. I. Effect on internal checking, shrinkage and collapse.* *Holzforschung*, 49(3):227-233.
- Chafe, S.C. et J.M. Carr. 1998. *Effect of preheating on internal checking in boards of different dimension and grain orientation in Eucalyptus regnans.* *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(1):15-23.
- Chafe, S.C. et J. Ilic. 1992. *Shrinkage and collapse of thin sections and blocks of Tasmanian mountain ash regrowth. Part 3: collapse.* *Wood Science Technology*, 26(5):343-351.
- Chauhan, S.S. et P. Aggarwal. 2004. *Effect of moisture sorption state on transverse dimensional changes in wood.* *Holz als Roh-und Werkstoff*, 62(1):50-55.
- Choong, E.T. et S.S. Achmadi. 1991. *Effect of extractives on moisture sorption and shrinkage in tropical woods.* *Wood and Fiber Science*, 23(2):185-196.
- Ciniglio, G. 1998. *Avaliação da secagem de madeira serrada de E. grandis e E. urophylla.* Piracicaba. Mémoire de maitrise. Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brazil. 69 pages.
- Clarke, C.R.E., B. Palmer et D. Gounden. 2008. *Understanding and adding value to Eucalyptus fibre.* *Southern Forests*, 70(2):169-174.
- Cloutier, A. et Y. Fortin. 1991. *Moisture content-water potential relationship of wood from saturated to dry conditions.* *Wood Science and Technology*, 25(4):263-280.
- Cooper, G.A., R.W. Erickson et I.G. Haygreen. 1970. *Drying behaviour of prefrozen black walnut.* *Forest Products Journal*, 20(1):30-35.
- Côté, W.A. 1963. *Structural factors affecting the permeability of wood.* *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 2(1):231-242.
- Cox, J., P.J. McDonald et P.A. Gardiner. 2010. *A study of water exchange in wood by means of 2D NMR relaxation correlation and exchange.* *Holzforschung*, 64(2):259-266.
- Décorps, M. 2011. *Imagerie de résonance magnétique: bases physiques et méthodes.* Les Ulis : EDP sciences, Paris. 519 pages.
- Demagnet, A. et P. Morlier. 2000. *Mécanismes du collapse du chêne séché sous vide en vapeur d'eau surchauffée.* *Annals of Forest Science*, 57(2):165-179.

Denig, J., E.M. Wengert et W.T. Simpson. 2000. *Drying hardwood lumber*. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–118. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 138 pages.

Doyon, D. 2001. *IRM: Imagerie par résonance magnétique*. Masson, Paris. 689 pages.

Draper, N.R. et H. Smith. 1998. *Applied regression analysis*. Wiley, New York, NY. 706 pages.

Dvinskikh, S.V., M. Henriksson, L.A. Berglund et I. Furo. 2011. *A multinuclear magnetic resonance imaging (MRI) study of wood with adsorbed water: estimating bound water concentration and local wood density*. *Holzforschung*, 65(1):103-107.

Eberhardt, T.L., C.L. So, A. Protti et P.W. So. 2009. *Gadolinium chloride as a contrast agent for imaging wood composite components by magnetic resonance*. *Holzforschung*, 63(1):75-79.

Elder, T. et C. Houtman. 2013. *Time-domain NMR study of the drying of hemicellulose extracted aspen (Populus tremuloides Michx.)*. *Holzforschung*, 67(4):405-411.

Ellwood, E.L. et B.A. Ecklund. 1963. *Collapse and shrinkage of wood. I. Effect of degrees of replacement*. *Forest Products Journal*, 13(7):291-298 (cité par Bariska 1992).

Engelund, E.T., L.G. Thygesen et P. Hoffmeyer. 2010. *Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part 2: Appendix. Theoretical assessment of the amount of capillary water in wood microvoids*. *Holzforschung*, 64(3):325-330.

Erickson, R.W. 1969. *Basic and applied research in wood drying at the University of Minnesota College of Forestry*. St. Paul, Minnesota. 13 pages.

Erickson, R., J. Haygreen et R. Hossfeld. 1966. *Drying Prefroze Redwood - with limited data on other species*. *Forest Products Journal*, 16(8):57-65.

FAO. 1981. *El eucalipto en la repoblación forestal*. Colección FAO: Estudios de silvicultura y productos forestales 11. FAO, Rome. 723 pages.

Farmer, R.H. 1972. *Handbook of hardwoods*. 1972. 2nd Ed. Her Majesty's Stationery Office, London. 243 pages. (cité par Torelli et Gorisek 1995).

Feist, W.C. et H. Tarkow. 1967. *A new procedure for measuring fiber saturation points*. *Forest Products Journal*, 17(10):65-68.

Flibotte, S., R.S. Menon, A.L. MacKay et J.R.T. Hailey. 1990. *Proton magnetic resonance of western red cedar*. *Wood and Fiber Science*, 22(4):362-376.

Fortin, Y. 1979. *Moisture content-water potential relationship and water flow properties of wood at high moisture contents*. Thèse de Ph.D. University of British Columbia, Vancouver. 187 pages.

FPL. 2010. *Wood handbook - Wood as an engineering material*. General Technical Report FPL-GTR-190.: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI. 508 pages.

Goulet, M. 1967. *Phénomènes de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois au terme d'un conditionnement de trois mois à température normale. Première partie: Hypothèse de travail et expériences préliminaires*. Note de recherches n° 2. Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval. 25 pages.

Goulet, M. 1968. *Phénomènes de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois au terme d'un conditionnement de trois mois à température normale. Seconde partie: Essais du bois d'érable à sucre en compression radiale*. Note de recherches n° 3. Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval. 29 pages.

Goulet, M. et R.E. Hernández. 1991. *Influence of moisture sorption on the strength of sugar maple wood in tangential tension*. Wood and Fiber Science, 23(2):197-206.

Goulet, M. et E. Ouellet. 1968. *Effet de la teneur en humidité du bois sur sa résistance à la traction transversale*. Note de recherches n° 1. Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval. 17 pages.

Greenhill, W.L. 1938. *Collapse and its removal*. CSIRO. Div. of Forest Prod. Tech. Pap. n.24 (cité par Hart 1984).

Hall, L.D. et V. Rajanayagam. 1986. *Evaluation of the distribution of water in wood by use of three dimensional proton NMR volume imaging*. Wood Science and Technology, 20(4):329-333.

Hall, L.D., V. Rajanayagam, W.A Stewart et P.R. Steiner. 1986. *Magnetic resonance imaging of wood*. Canadian Journal of Forest Research, 16(2):423-426.

Hameury, S. et M. Sterley. 2006. *Magnetic resonance imaging of moisture distribution in Pinus sylvestris L. exposed to daily indoor relative humidity fluctuations*. Wood Material Science and Engineering, 1(3-4):116-126.

Hart, C.A. 1984. *Relative humidity, EMC, and collapse shrinkage in wood*. Forest Products Journal, 34(11/12):45-54.

Hart, C.A., P.J. Przestrzelski et F.J. Wheeler. 1974. *Entrapped lumen water in hickory during desorption*. Wood Science, 6(4):356-362.

- Hartley, I.D. et S. Avramidis. 1993. *Analysis of the wood sorption isotherm using clustering theory*. *Holzforschung*, 47(2):163-167.
- Hartley, I.D., S. Avramidis et A.L. MacKay. 1996. *H-NMR studies of water interactions in sitka spruce and western hemlock: Moisture content determination and second moments*. *Wood Science and Technology*, 30(2):141-148.
- Hartley, I.D., F.A. Kamke et H. Peemoeller. 1992. *Cluster theory for water sorption in wood*. *Wood Science and Technology*, 26(2):83-99.
- Hayashi, K. et S. Terazawa. 1974. *Studies on cell-collapse of water-saturated balsa wood. II. The effect of prefreezing upon reduction of cell-collapse*. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 20(7):306-312 (cité par Ilic 1995).
- Hayashi, K. et S. Terazawa. 1992. *Cell collapse in balsa wood*. *Drying Technology*, 10(5):1249-1265.
- Hernández, R.E. 1983. *Relations entre l'état de sorption et la résistance du bois d'érable à sucre en traction tangentielle*. Mémoire de maîtrise. Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval. 77 pages.
- Hernández, R.E. 2007a. *Effects of extraneous substances, wood density and interlocked grain on fiber saturation point of hardwoods*. *Wood Material Science and Engineering*, 2(1):45-53.
- Hernández, R.E. 2007b. *Swelling properties of hardwoods as affected by their extraneous substances, wood density and interlocked grain*. *Wood and Fiber Science*, 39(1):146-158.
- Hernández, R.E. 2007c. *Moisture sorption properties of hardwoods as affected by extraneous substances, wood density, and interlocked grain*. *Wood and Fiber Science*, 39(1):132-145.
- Hernández, R.E. et M. Bizoň. 1994. *Changes in shrinkage and tangential compression strength of sugar maple below and above the fiber saturation point*. *Wood and Fiber Science*, 26(3):360-369.
- Hernández, R.E. et C.B. Cáceres. 2010. *Magnetic resonance microimaging of liquid water distribution in sugar maple wood below fiber saturation point*. *Wood and Fiber Science*, 42(3):259-272.
- Hernández, R.E. et M. Pontin. 2006. *Shrinkage of three tropical hardwoods below and above the fiber saturation point*. *Wood and Fiber Science*, 38(3):474-483.

Hill, C.A.S., B.A. Keating, Z. Jalaludin et E. Mahrtdt. 2012. *A rheological description of the water vapour sorption kinetics behaviour of wood invoking a model using a canonical assembly of Kelvin-Voigt elements and a possible link with sorption hysteresis*. *Holzforschung*, 66(1):35-47.

Hill, C.A.S., A. Norton et G. Newman. 2010a. *Analysis of the water vapour sorption behaviour of Sitka spruce [Picea sitchensis (Bongard) Carr.] based on the parallel exponential kinetics model*. *Holzforschung*, 64(4):469-473.

Hill, C.A.S., A. Norton et G. Newman. 2010b. *The water vapour sorption properties of Sitka spruce determined using a dynamic vapour sorption apparatus*. *Wood Science and Technology*, 44(3):497-514.

Hillis, W.E. 1978. *Wood quality and utilization*. In: Hillis, W.E. et A.G. Brown (Eds.). *Eucalypts for wood production*. CSIRO, Melbourne: 259-289 (cité par Chafe 1985).

Hoa, D., A. Micheau, G. Gahide, E. Le Bars et P. Taourel. 2008. *L'IRM pas à pas*. Edition Sauramps médical, Montpellier. 267 pages.

Hoffmeyer, P., E.T. Englund et L.G. Thygesen. 2011. *Equilibrium moisture content (EMC) in Norway spruce during the first and second desorptions*. *Holzforschung*, 65(6):875-882.

Hsi, E., R. Hossfeld et R.G. Bryant. 1977. *Nuclear magnetic resonance relaxation study of water absorbed on milled Northern white cedar*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 62(3):389-395.

Hsu, N.N. et R.C. Tang. 1974. *Internal stresses in wood logs due to anisotropic shrinkage*. *Wood Science*, 7(1):43-51.

IAWA Committee. 1989. *IAWA list of microscopic features for heartwood identification*. *International Association of Wood Anatomists Bulletin* 10(3):219-332.

Iglesias-Trabado, G. et D. Wilstermann. 2008. *Eucalyptus universalis. Global cultivated eucalypt forests map 2008*. Version 1.0.1. In: GIT Forestry Consulting's *Eucalyptologies: Information resources on Eucalyptus cultivation worldwide*. <http://www.git-forestry.com> (Consulté le 7 août 2014).

Ilic, J. 1995. *Advantage of prefreezing for reducing shrinkage related degrade in eucalypts: General considerations and review of the literature*. *Wood Science and Technology*, 29(4):277-285.

Ilic, J. 1999. *Influence of prefreezing on shrinkage-related degrade in Eucalyptus regnans F. Muell.* *Holz als Roh-und Werkstoff*, 57(4):241-245.

- Jankowsky, I.P. et G.R.V. Santos. 2005. *Drying behaviour and permeability of Eucalyptus grandis Lumber*. Maderas. Ciencia y tecnología, 7(1):17-21.
- Jankowsky, I.P., G.R.V. Santos et A. Andrade. 2008. *Secagem da madeira serrada de eucalipto*. Revista da Madeira, 19:64-72.
- Jansen, S., A. Pletsers, D. Rabaey et F. Lens. 2008. *Vestured pits: a diagnostic character in the secondary xylem of myrtales*. Journal of Tropical Forest Science, 20(4):328-339.
- Kastler, B. 2011. *Comprendre l'IRM: Manuel d'autoapprentissage*. Masson, Paris. 389 pages.
- Kauman, W.G. 1964. *Cell collapse in wood*. CSIRO Aust. Div. Forest Prod. Reprint 566. CSIRO Transl. Holz als Roh-und Werkstoff, 22:183-196, 465-472 (cité par Chafe 1985).
- Kauman, W.G. 2002. *Contribution to the theory of cell collapse in wood: investigations with eucalyptus regnans*. Maderas. Ciencia y tecnología, 4(1):77-99.
- Kelsey, K.E. 1956. *The shrinkage intersection point – its significance and the method of its determination*. Forest Products Journal, 6(10):411-416 (cité par Skaar 1988).
- Kollmann, F.F.P et W.A. Côté. 1968. *Principles of wood science and technology*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 592 pages.
- Kube, P.D. et C.A. Raymond. 2005. *Breeding to minimise the effects of collapse in Eucalyptus nitens sawn timber*. Forest Genetics, 12(1):23-34.
- Kuo, M.-L. et D.G. Arganbright. 1978. *SEM observation of collapse in wood*. IAWA Bulletin, 2-3:40-46.
- Labbé, N., B. De Jesús, J.-C. Lartigue, G. Daudé, M. Pétraud et M. Ratier. 2002. *Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field 1H NMR*. Holzforschung, 56(1):25-31.
- Labbé, N., B. De Jesús, J.-C. Lartigue, G. Daudé, M. Pétraud et M. Ratier. 2006. *Time-domain 1H NMR characterization of the liquid phase in greenwood*. Holzforschung, 60(3):265-270.
- Mackay, J.F.G. 1972. *Recovery of collapse in Eucalyptus delegatensis by use of anhydrous ammonia and steam*. Wood and Fiber, 4(3):126-129.
- MacMillan, B., E. Veliyulin, C. Lamason et B.J. Balcom. 2011. *Quantitative magnetic resonance measurements of low moisture content wood*. Canadian Journal of Forest Research, 41(11): 2158-2162.

- Mantanis, G.I., R.A.Young et R.M. Rowell. 1994. *Swelling of wood. Part 1. Swelling in water*. Wood Science and Technology, 28(2):119-134.
- Martins, V.A., F.N. Gouveia et S. Martinez. 2001. *Secagem convencional de madeira de eucalipto parte I : Eucalyptus cloeziana F. Muell, E. grandis Hil Ex Maiden e E. pilularis Sm*. Brasil Florestal, 70:42-47.
- Mazela, B., J. Kowalczyk, I. Ratajczak et K. Szentner. 2014. *Moisture content (MC) and multinuclear magnetic resonance imaging (MRI) study of water absorption effect on wood treated with aminofunctional silane*. European Journal of Wood and Wood Products, 72(2):243-248.
- Meder, R., S.L. Codd, R.A. Franich, P.T. Callaghan et J.M. Pope. 2003. *Observation of anisotropic water movement in Pinus radiata D. Don sapwood above fiber saturation using magnetic resonance micro-imaging*. Holz als Roh-und Werkstoff, 61(4):251-256.
- Menon, R.S., A.L. MacKay, S. Flibotte et J.R.T. Hailey. 1989. *Quantitative separation of NMR images of water in wood on the basis of T2*. Journal of Magnetic Resonance, 82(1):205-210.
- Menon, R.S., A.L. MacKay, J.R.T. Hailey, M. Bloom, A.E. Burgess et J.S. Swanson. 1987. *An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying*. Journal of Applied Polymer Science, 33(4):1141-1155.
- Merela, M., P. Oven, I. Sersa et U. Mikac. 2009. *A single point NMR method for an instantaneous determination of the moisture content of wood*. Holzforschung, 63(3):348-351.
- Naderi, N. et R.E. Hernández. 1997. *Effect of a re-wetting treatment on the dimensional changes of sugar maple wood*. Wood and Fiber Science, 29(4):340-344.
- Nanassy, A.J. 1974. *Water sorption in green and remoistened wood studied by the broad-line component of the wide line NMR spectrum*. Wood Science, 7(1):61-68.
- Navi, P. et F. Heger. 2005. *Comportement thermo-hydromécanique du bois*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse. 298 pages.
- Noack, D., E. Schwab et A. Bartz. 1973. *Characteristics for a judgment of the sorption and swelling behavior of wood*. Wood Science and Technology, 7(3):218-236.
- Nzokou, P. et D.P. Kamdem. 2004. *Influence of wood extractives on moisture sorption and wettability of red oak (Quercus rubra), black cherry (Prunus serotina), and red pine (Pinus resinosa)*. Wood and Fiber Science, 36(4):483-492.

- Oven, P., M. Merela, U. Mikac et I. Sersa. 2011. *Application of 3D magnetic resonance microscopy to the anatomy of woody tissues*. Iawa Journal, 32(4):401-414.
- Panshin, A.J. et C. de Zeeuw. 1980. *Textbook of wood technology: structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada*. 4th Ed. McGraw-Hill, New York. 722 pages.
- Passarini, L., C. Malveau et R.E. Hernández. 2014. *Water state study of wood structure of four hardwoods below fiber saturation point with NMR technique*. Wood and Fiber Science, 46(4):480-488.
- Passarini, L., C. Malveau et R.E. Hernández. 2015. *Distribution of the equilibrium moisture content in four hardwoods below fiber saturation point with magnetic resonance microimaging*. Wood Science and Technology. DOI 10.1007/s00226-015-0751-7.
- Quick, J.J., J.R.T. Hailey et A.L. MacKay. 1990. *Radial moisture profiles of cedar sapwood during drying: a proton magnetic resonance study*. Wood and Fiber Science, 22(4):404-412.
- Rawat, S.P.S. et D.P. Khali. 1998. *Clustering of water molecules during adsorption of water in wood*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 36(4):665-671.
- Reich, H.J. 2013. *Relaxation in NMR spectroscopy*. University of Wisconsin, Madison, WI. <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/08-tech-01-relax.htm> (Consultée le 8 novembre 2013).
- Repellin, V. et R. Guyonnet. 2005. *Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition*. Holzforschung, 59(1):28-34.
- Riley, S., G. Emms, R. Sargent et L. Schöttle. 2008. *A method for studying dynamic sorption behaviour of small wood samples*. Drying Technology, 26(9):1129-1134.
- Ross, R.J., B.K. Brashaw et R.F. Pellerin. 1998. *Nondestructive evaluation of wood*. Forest Products Journal, 48(1):14-19.
- Santos, J.A. 2002. *Recovering dimension and form in collapse distorted boards*. In: Proceedings of 4th Cost E15 Workshop. Santiago de Compostela, Spain. 9 pages.
- Sargent, R., S. Riley et L. Schöttle. 2010. *Measurement of dynamic sorption behaviour of small specimen of Pinus radiata: influence of wood type and moisture content of diffusion rate*. Maderas. Ciencia y tecnología, 12(1):93-103.
- Schniewind, A.P. 1956. *Sorption hysteresis in relation to wood thickness*. Forest Products Journal, 6(6):225-229.

Schwab, E. 1978. *Das Stehvermögen von Holz*. Holz-Zentralblatt, 104(g):70-72 (cité par Torelli et Gorisek 1995).

Scurfield, G. et S.R. Silva. 1970. *The vested pits of Eucalyptus regnans F.Muell.: a study using scanning electron microscopy*. Botanical Journal of the Linnean Society, 63(4):313-320.

Sharp, A.R., M.T. Riggin, R. Kaiser et M.H. Schneider. 1978. *Determination of moisture content of wood by pulsed nuclear magnetic resonance*. Wood and Fiber Science, 10(2):74-81.

Shaw, T.M. et R.H. Elsken. 1950. *Nuclear magnetic resonance absorption in hygroscopic materials*. The Journal of Chemical Physics, 18(8):1113-1114.

Shmulsky, R. et P. Jones. 2011. *Forest products and wood science, an introduction*. 6th Ed. Blackwell, Ames, Iowa. 477 pages.

Shukla, S.R. et D.P. Kamdem. 2010. *Dimensional stability of nine tropical hardwoods from Cameroon*. Journal of Tropical Forest Science, 22(4):389-396.

Siau, J.F. 1984. *Transport processes in wood*. Springer-Verlag, New York. 245 pages.

Siau, J.F. 1995. *Wood: Influence of moisture on physical properties*. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia. 227 pages.

Simpson, W.T. 1975. *Effect of steaming on the drying rate of several species of wood*. Wood Science, 7(3):247-255.

Simpson, W.T. 1991. *Dry kiln operator's manual*. Agric. Handb. AH-188. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 274 pages.

Simpson, L. et A.F.M. Barton. 1991. *Determination of the fibre saturation point in whole wood using differential scanning calorimetry*. Wood Science and Technology, 25(4):301-308.

Singh, A.P. 1983. *On the occurrence of anomalous tubular structures in the vested pits of petiolar xylem in Eucalyptus delegatensis*. IAWA Journal, 4(4):239-243.

Skaar, C. 1988. *Wood-water relations*. Springer-Verlag, New York. 283 pages.

Stamm, A.J. 1959. *Method of estimating vapor sorption and fiber saturation point of wood and paper*. Holz als Roh-und Werkstoff, 17(5):203-205 (cité par Stamm 1971).

Stamm, A.J. 1964. *Wood and cellulose science*. Ronald Press, New York. 549 pages.

- Stamm, A.J. 1971. *Review of nine methods for determining the fiber saturation points of wood and wood products*. Wood Science, 4(2):114-128.
- Stone, J.E. et A.M. Scallan. 1967. *The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood II. Swelling in water and the fiber saturation point*. Tappi, 50(10):496-501.
- Telkki, V.-V. 2012. *Wood characterization by NMR & MRI of fluids*. eMagRes, 1(1):215-222.
- Telkki, V.-V., M. Yliniemi et J. Jokisaari. 2013. *Moisture in softwoods: fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions*. Holzforschung, 67(3):291-300.
- Thygesen, L.G. et T. Elder. 2008. *Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce studied during drying using time domain NMR*. Wood and Fiber Science, 40(3):309-320.
- Thygesen, L.G. et T. Elder. 2009. *Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce monitored during drying below fiber saturation using time domain NMR*. Wood and Fiber Science, 40(3):309-320.
- Thygesen, L.G., E.T. Englund et P. Hoffmeyer. 2010. *Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part I: Results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce*. Holzforschung, 64(3):315-323.
- Tiemann, H.D. 1906. *Effect of moisture upon the strength and stiffness of wood*. U.S.D.A Forest Service, Bulletin 70. 144 pages (cité par Skaar 1988).
- Tiemann, H.D. 1941. *Collapse in wood as shown by the microscope*. Journal of Forestry, 39(3):271-283.
- Torelli, N. et Z. Gorisek. 1995. *Mexican tropical hardwoods - dimensional stability*. Holz als Roh-und Werkstoff, 53(4):277-280.
- Turnbull, J.W. 1999. *Eucalypt plantations*. New Forests, 17(1-3):37-52.
- Vermaas, H.F. 1995. *Drying eucalyptus for quality: material characteristics, pre-drying treatments, drying methods, schedules and optimisation of drying quality*. South African Forestry Journal, 174(1):41-49.
- Vermaas, H.F. et M. Bariska. 1995. *Collapse during low temperature drying of Eucalyptus grandis W Hill and Pinus sylvestris L*. Holzforschung und Holzverwertung, 47(2):35-40.

Wang, P.C. et S.J. Chang. 1986. *Nuclear magnetic resonance imaging of wood*. Wood and Fiber Science, 18(2):308-314.

Watanabe, Y., Y. Sano, T. Asada et R. Funada. 2006. *Histochemical study of the chemical composition of vestured pits in two species of Eucalyptus*. IAWA Journal, 27(1):33-43.

Wheeler, E.A. 1982. *Ultrastructural characteristics of red maple (Acer rubrum L.) wood*. Wood and Fiber, 14(1):43-53.

Whittall, K.P. et A.L. MacKay. 1989. *Quantitative interpretation of NMR relaxation data*. Journal of Magnetic Resonance, 84(1):134-152.

Wilkes, J. et A.P. Wilkins. 1987. *Anatomy of collapse in eucalyptus species*. IAWA Bulletin, 8(3):291-295.

Xie, Y., C.A.S. Hill, Z. Xiao, C. Mai et H. Militz. 2011. *Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde*. Wood Science and Technology, 45(1):49-61.

Zauer, M., J. Kretschmar, L. Großmann, A. Pfriem et A. Wagenführ. 2014. *Analysis of the pore-size distribution and fiber saturation point of native and thermally modified wood using differential scanning calorimetry*. Wood Science and Technology, 48(1):177-193.

Zelinka, S.L., M.J. Lambrecht, S.V. Glass, A.C. Wiedenhoef et D.J. Yelle. 2012. *Examination of water phase transition in Loblolly pine and cell wall components by differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 533:38-45.

Zhang, M., X. Wang et R. Gazo. 2013. *Water states in yellow poplar during drying studied by time-domain nuclear magnetic resonance*. Wood and Fiber Science, 45(4):423-428.

Annexe A: images obtenues à l'aide de l'IRM

L'annexe A présente les images obtenues par IRM pour le bois de *Eucalyptus saligna*, huayruro, cachimbo et chêne rouge non montrées dans le chapitre 3.

Eucalyptus saligna

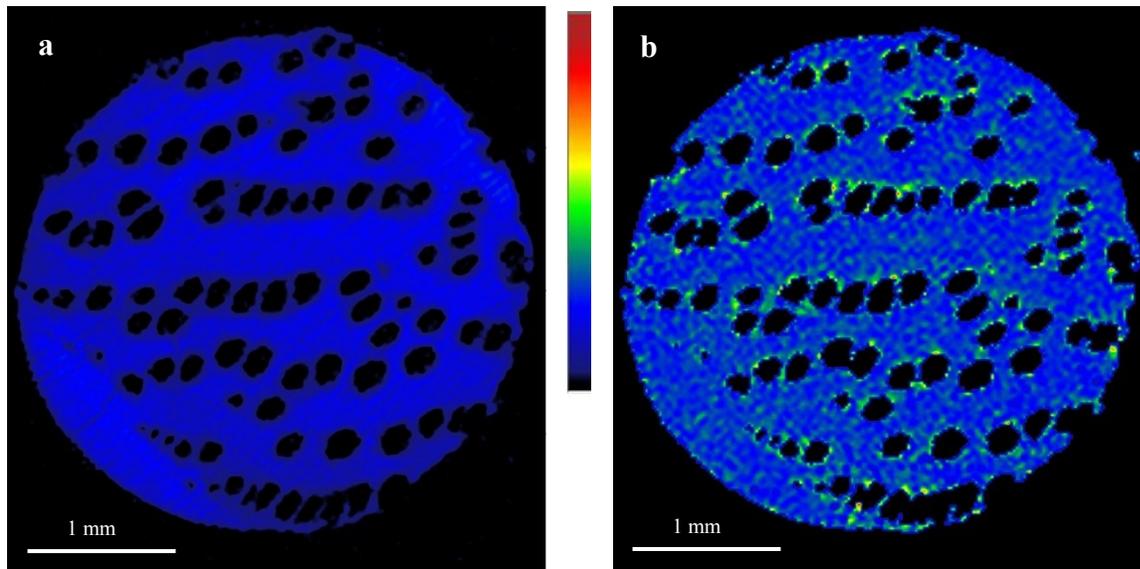


Figure A.1. Images d'IRM d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* équilibré à 76% d'HR (18,0% H_{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T₂ (b).

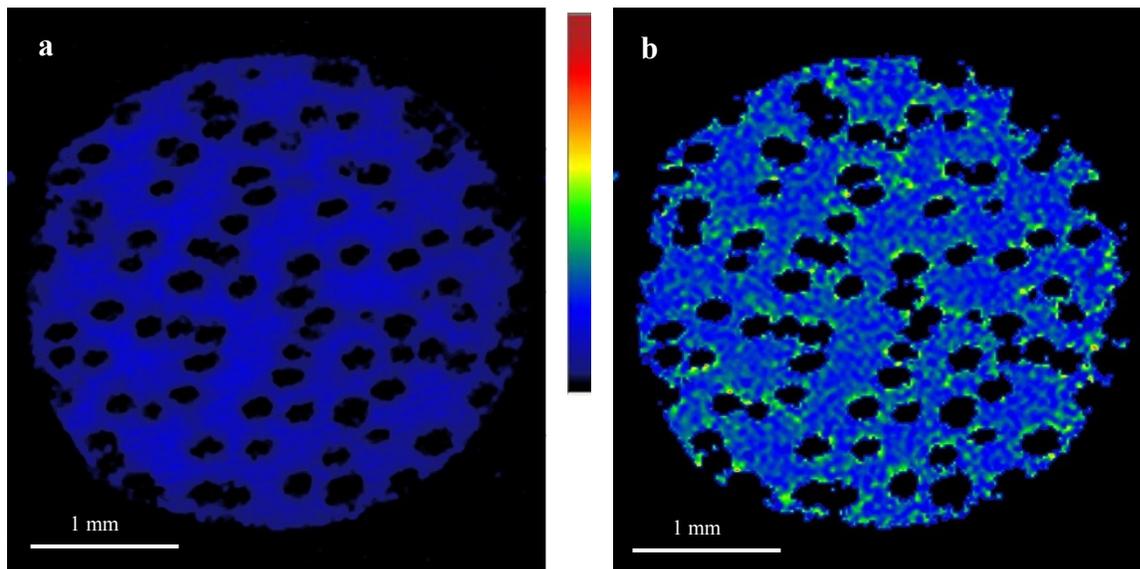


Figure A.2. Images d'IRM d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* équilibré à 58% d'HR (13,3% H_{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T₂ (b).

Huayruro

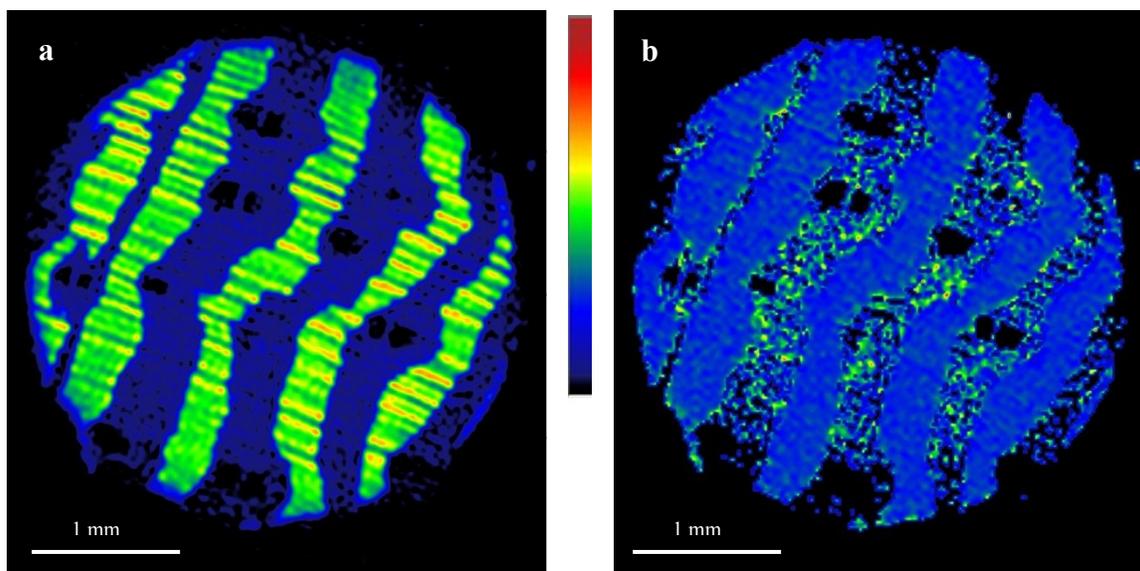


Figure A.3. Images d'IRM d'une section transversale du bois de huayruro équilibré à 76% d'HR (16,3% H_{eq}), montrant la distribution de la concentration de ^1H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T_2 (b).

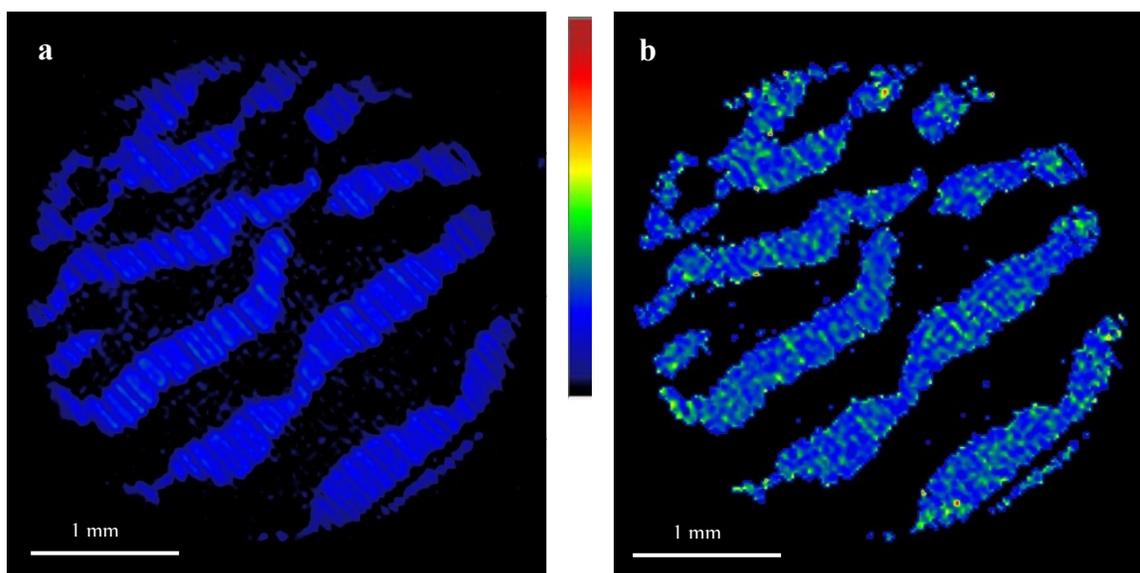


Figure A.4. Images d'IRM d'une section transversale du bois de huayruro équilibré à 58% d'HR (12,4% H_{eq}), montrant la distribution de la concentration de ^1H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T_2 (b).

Cachimbo

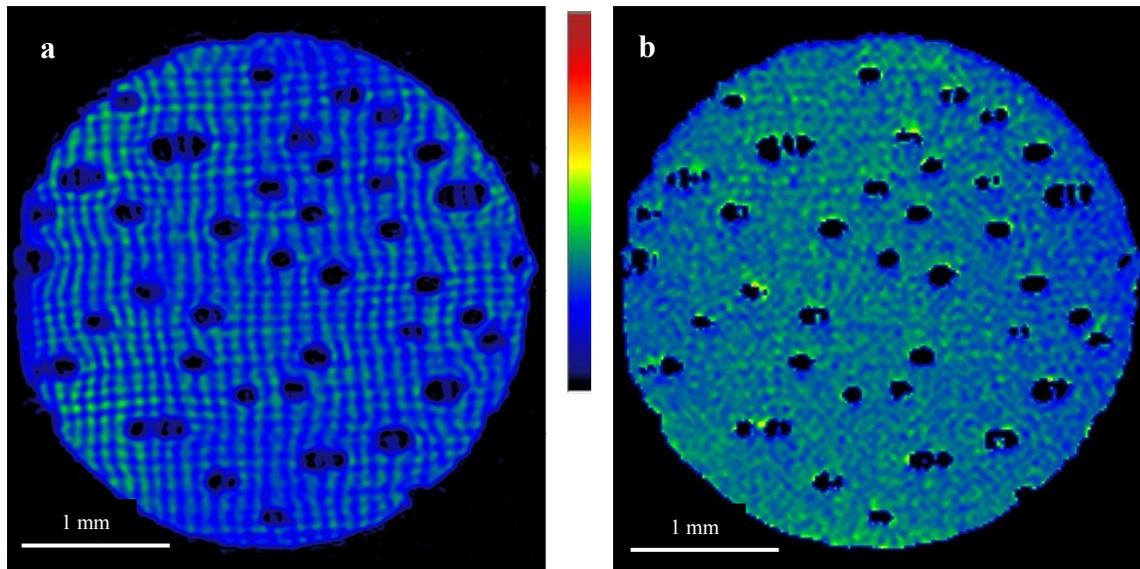


Figure A.5. Images d'IRM d'une section transversale du bois de cachimbo équilibré à 76% d'HR (16,4% H_{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T₂ (b).

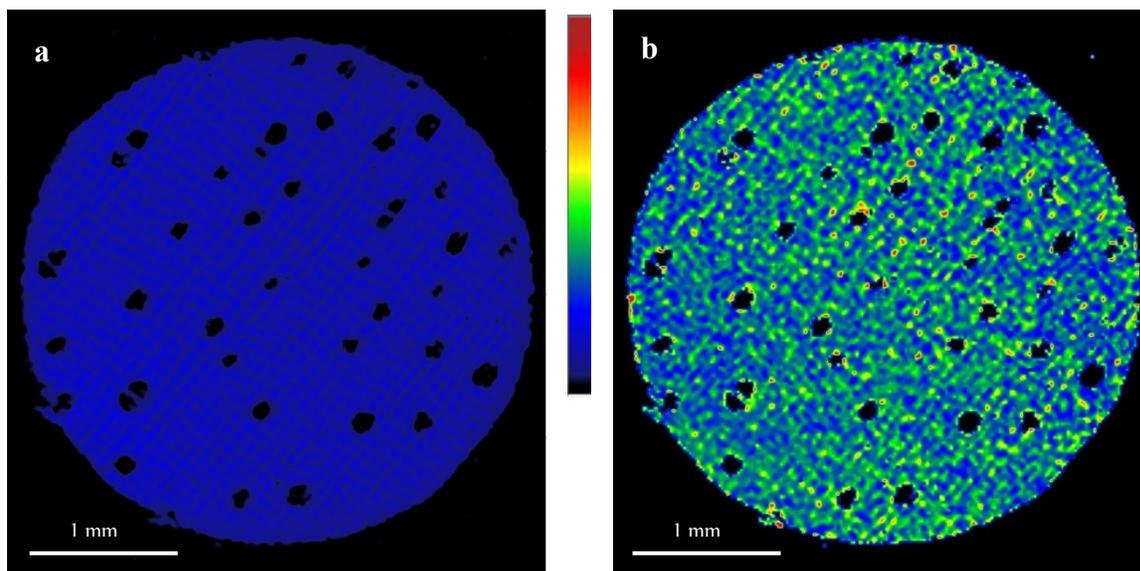


Figure A.6. Images d'IRM d'une section transversale du bois de cachimbo équilibré à 58% d'HR (12,3% H_{éq}), montrant la distribution de la concentration de ¹H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T₂ (b).

Chêne rouge

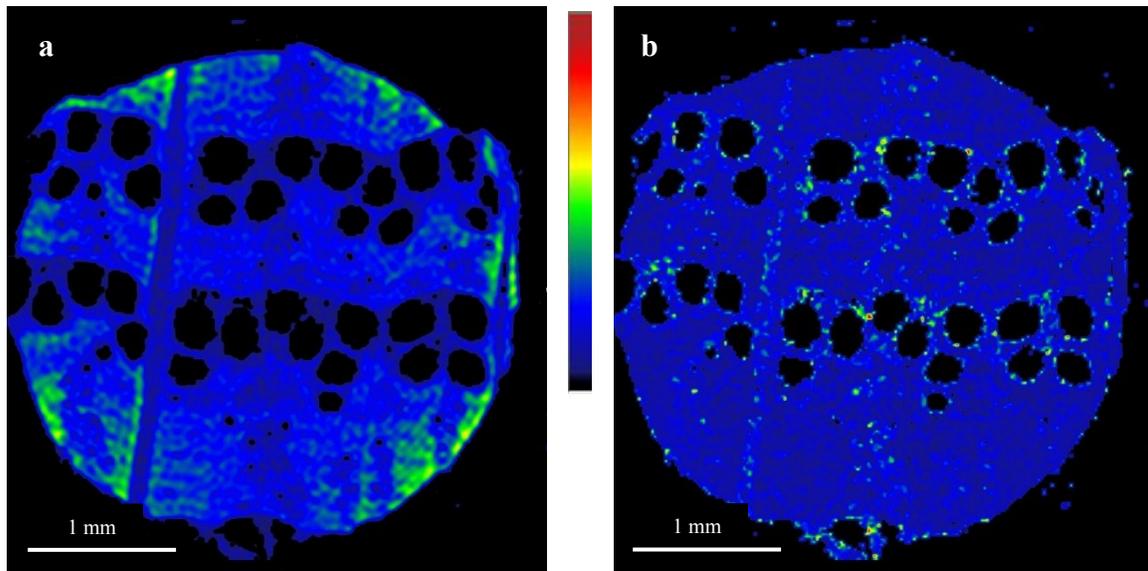


Figure A.7. Images d'IRM d'une section transversale du bois de chêne rouge équilibré à 76% d'HR (16,0% $H_{\text{éq}}$), montrant la distribution de la concentration de ^1H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T_2 (b).

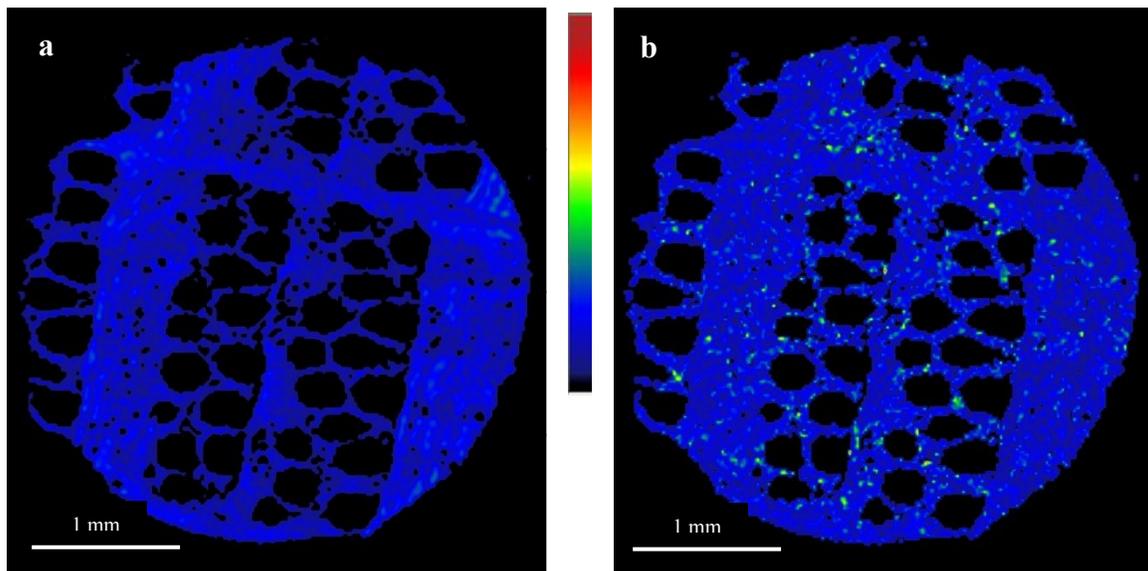


Figure A.8. Images d'IRM d'une section transversale du bois de chêne rouge équilibré à 58% d'HR (11,8% $H_{\text{éq}}$), montrant la distribution de la concentration de ^1H (a) et la distribution des valeurs de la relaxation transversale T_2 (b).

Annexe B: images obtenues à l'aide de la MEB

L'annexe B présente les images obtenues par MEB pour le bois d'*Eucalyptus saligna*, huayruro, cachimbo et chêne rouge non montrées dans le chapitre 3.

Eucalyptus saligna

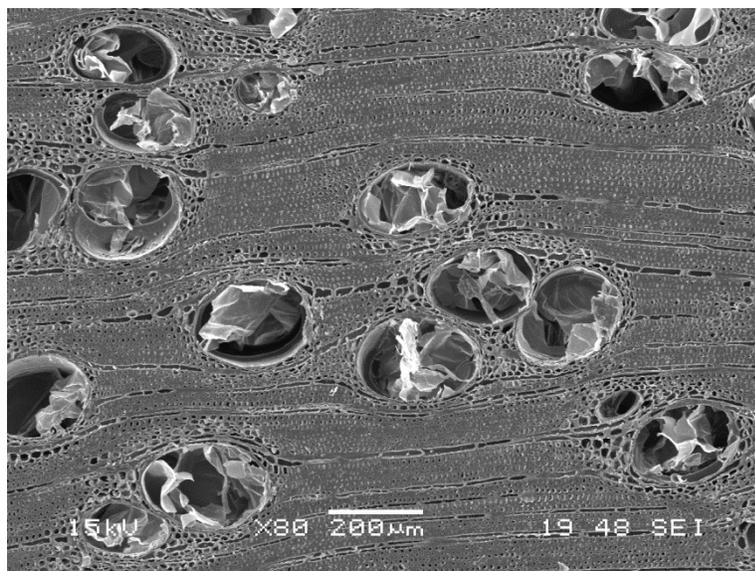


Figure B.1. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x80).

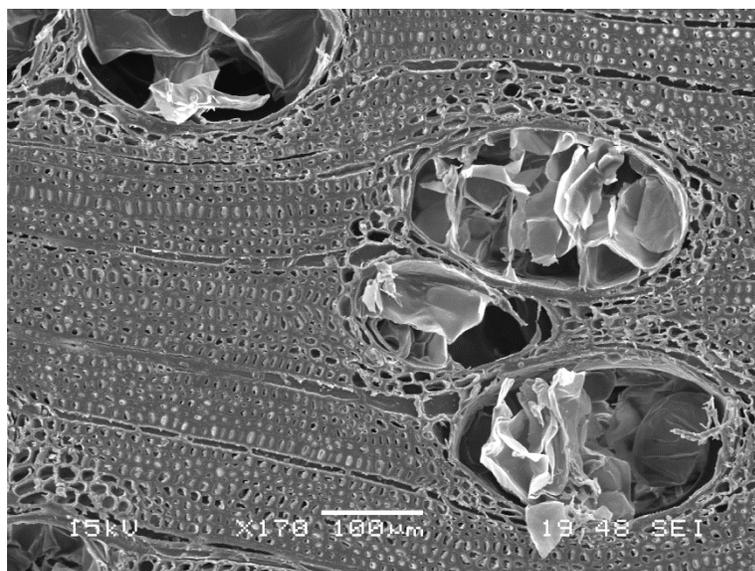


Figure B.2. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x170).



Figure B.3. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x220).

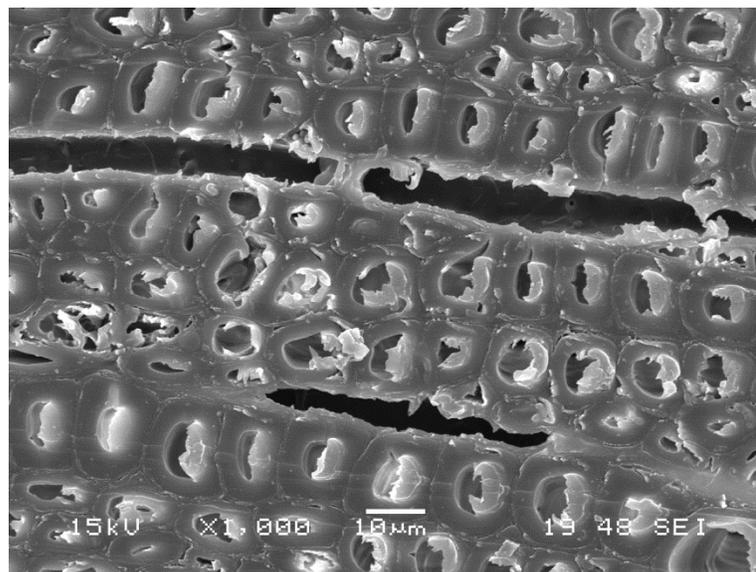


Figure B.4. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x1000).

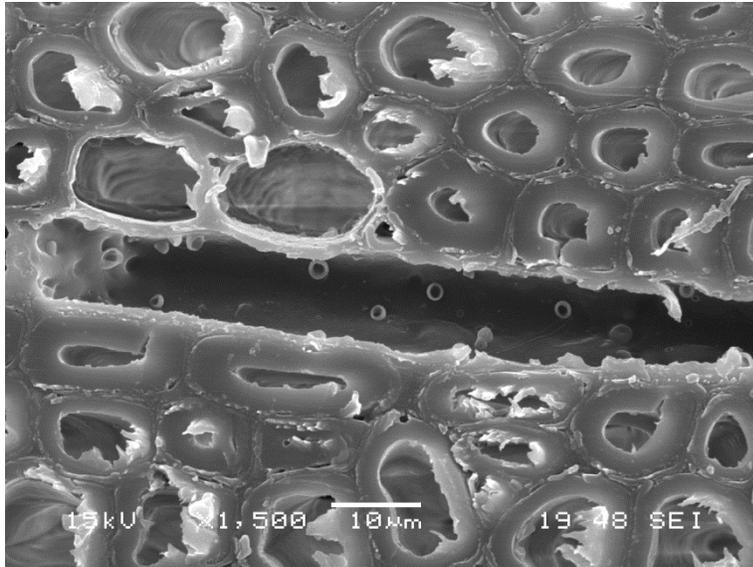


Figure B.5. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x1500).

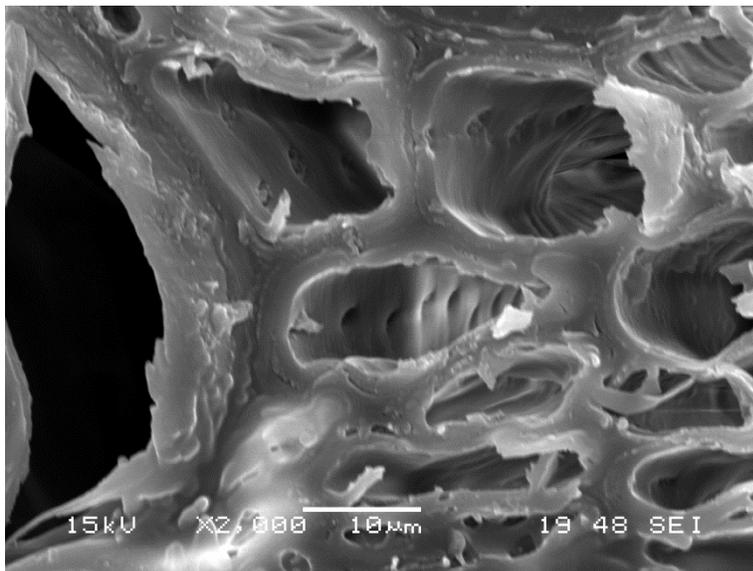


Figure B.6. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x2000).

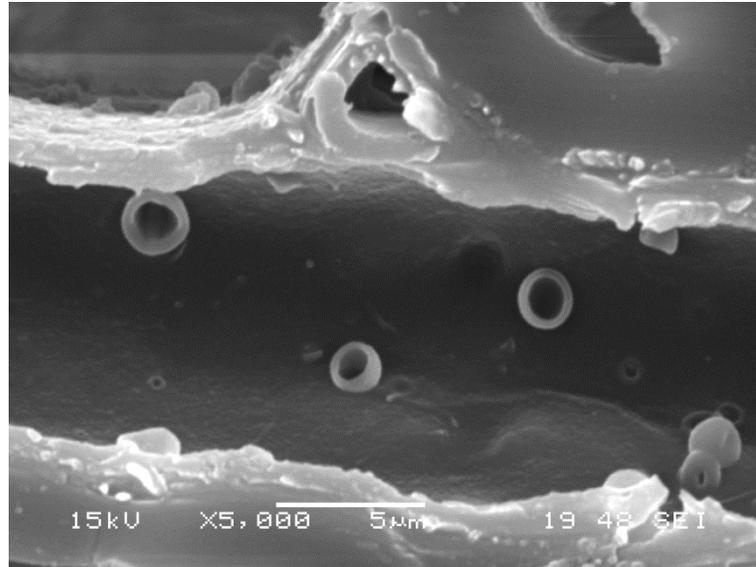


Figure B.7. Image d'une section transversale du bois d'*Eucalyptus saligna* obtenu par MEB (x5000).

Huayruro

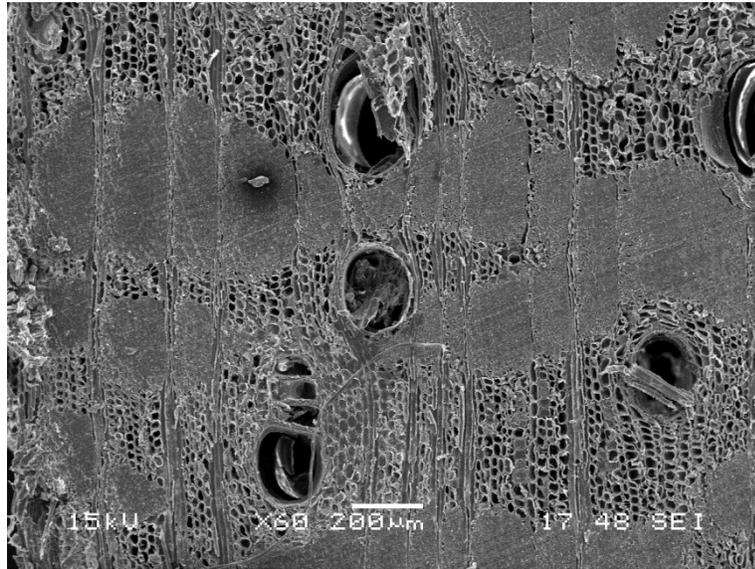


Figure B.8. Image d'une section transversale du bois de huayruro obtenu par MEB (x60).

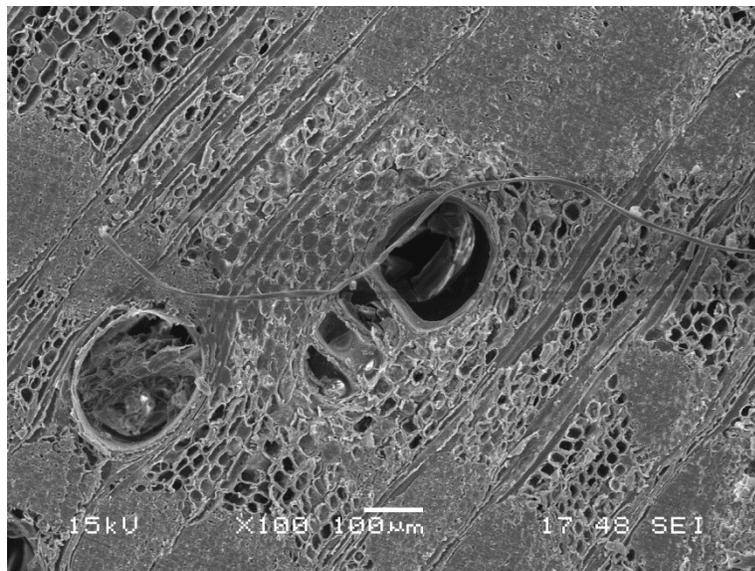


Figure B.9. Image d'une section transversale du bois de huayruro obtenu par MEB (x100).

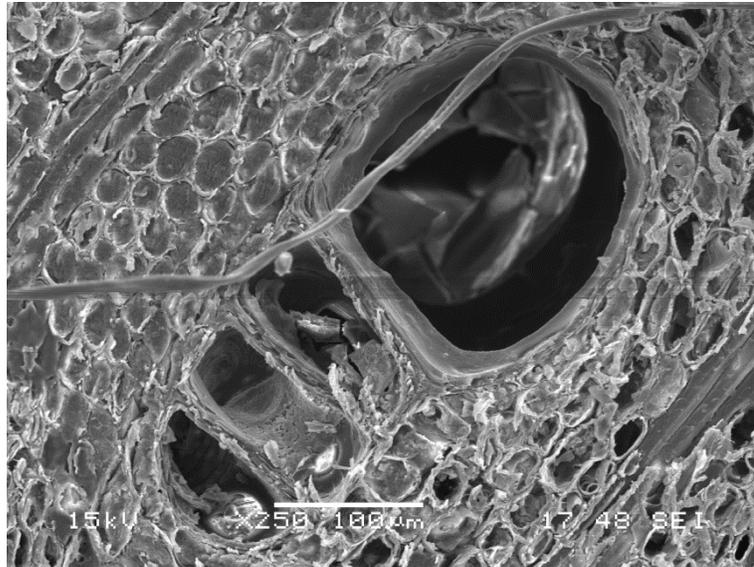


Figure B.10. Image d'une section transversale du bois de huayruro obtenu par MEB (x250).

Cachimbo

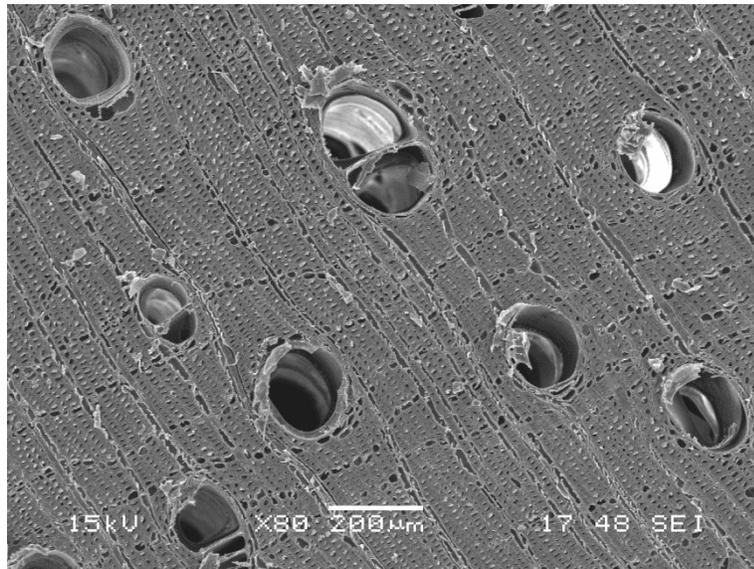


Figure B.11. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x80).

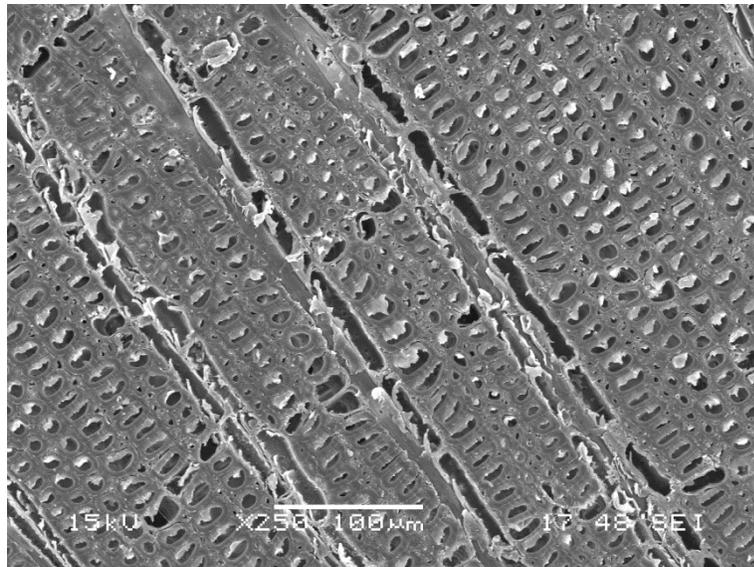


Figure B.12. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x250).

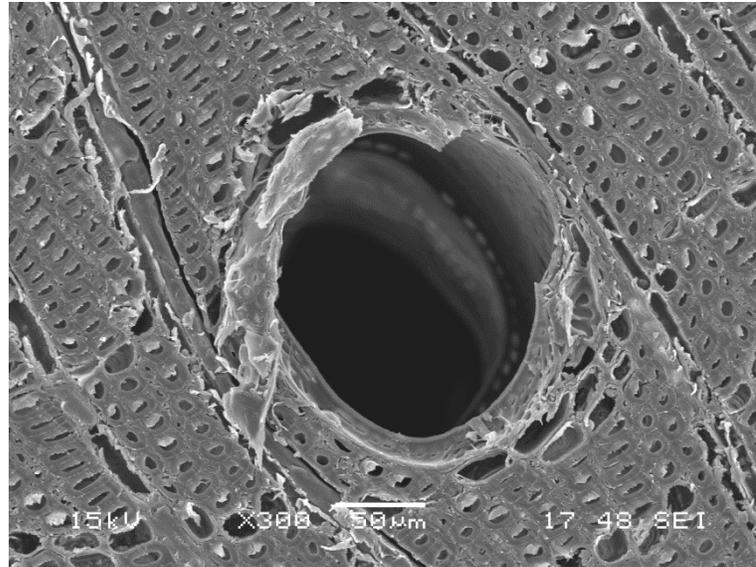


Figure B.13. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x300).

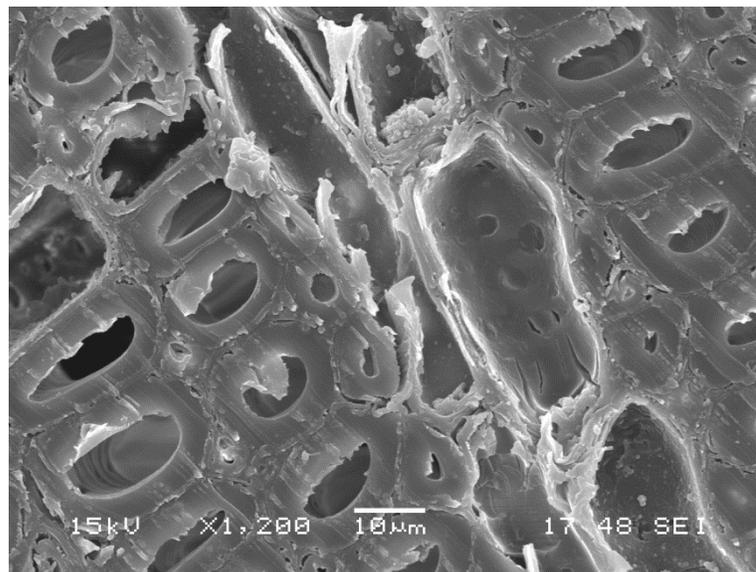


Figure B.14. Image d'une section transversale du bois de cachimbo obtenu par MEB (x1200).

Chêne rouge

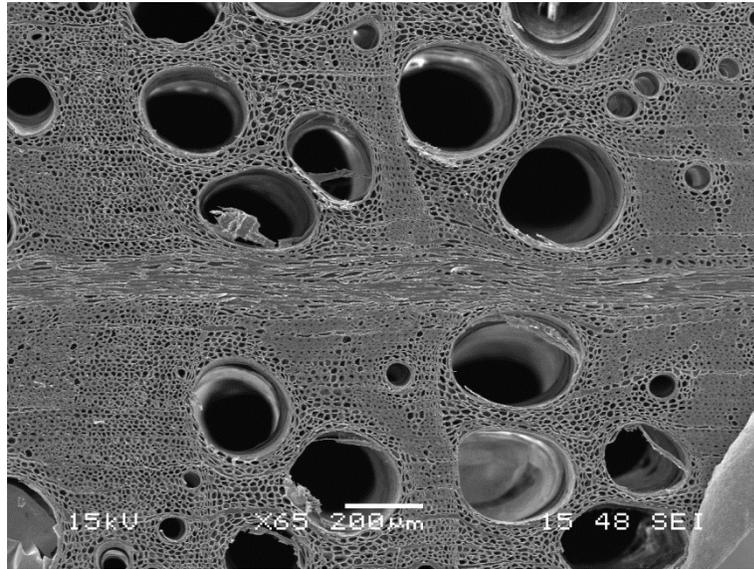


Figure B.15. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x65).

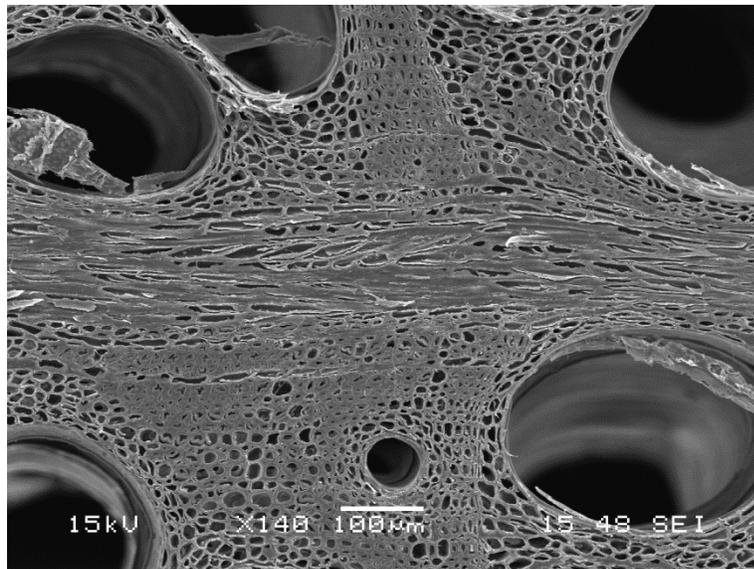


Figure B.16. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x140).

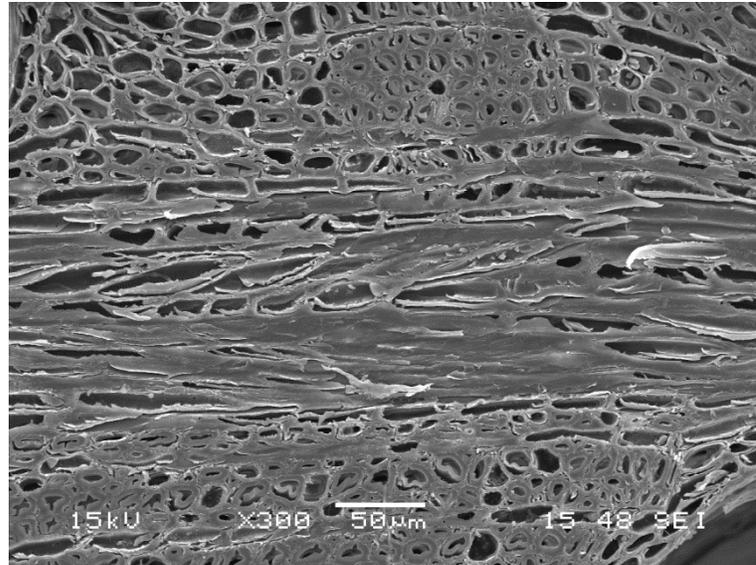


Figure B.17. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x300).

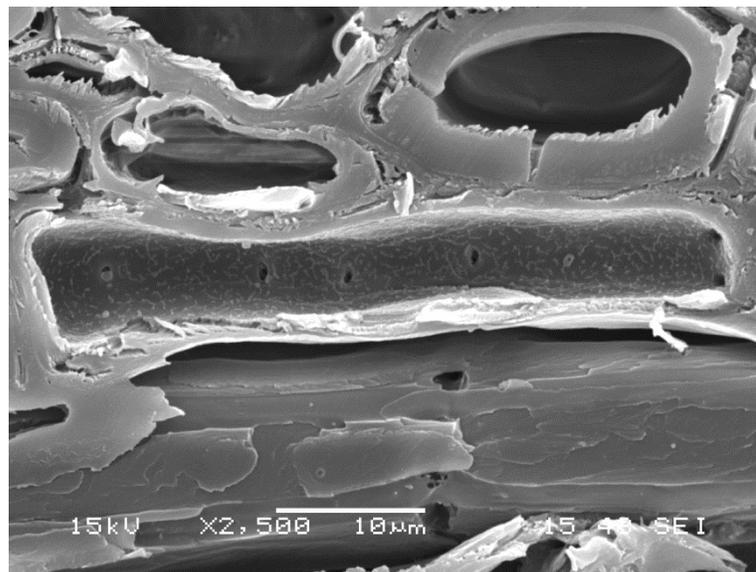


Figure B.18. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x2500).

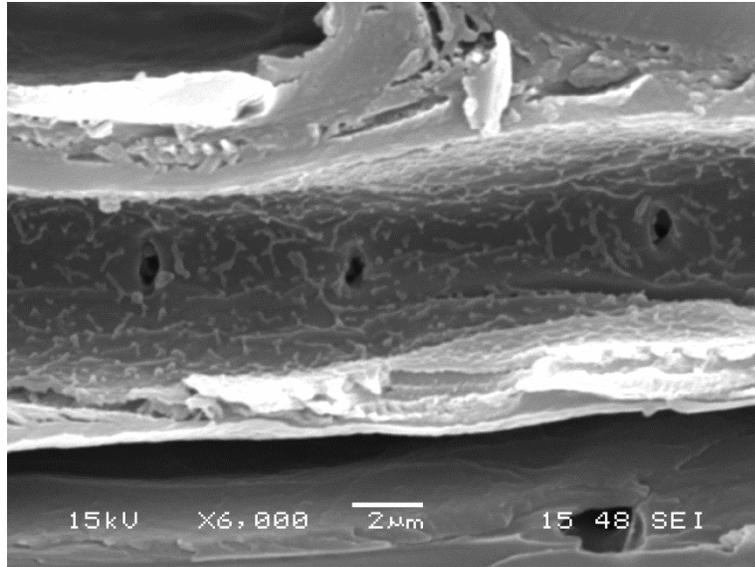


Figure B.19. Image d'une section transversale du bois de chêne rouge obtenu par MEB (x6000).

Annexe C: images montrant le collapse observé au niveau macroscopique

L'annexe C présente des images montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique dans quelques échantillons d'*Eucalyptus saligna* utilisés dans le chapitre 4.

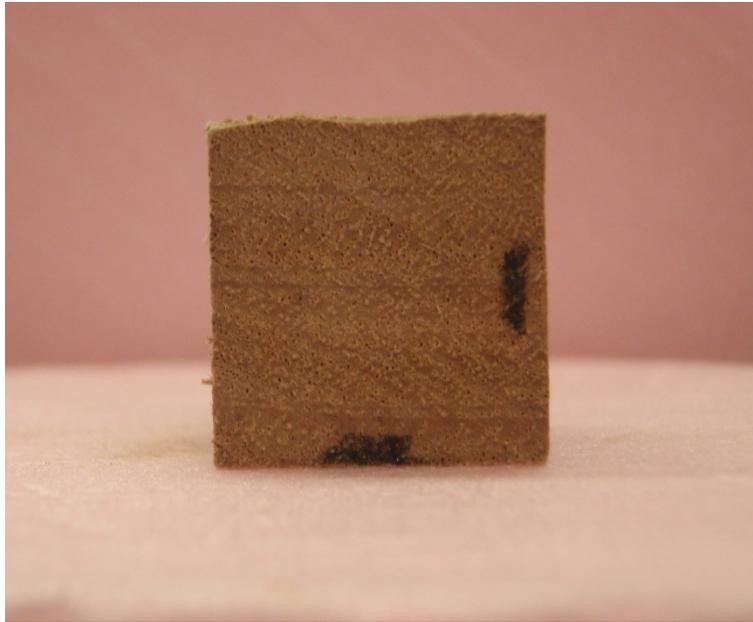


Figure C.1. Échantillon d'*Eucalyptus saligna* (groupe 1, 33% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique.

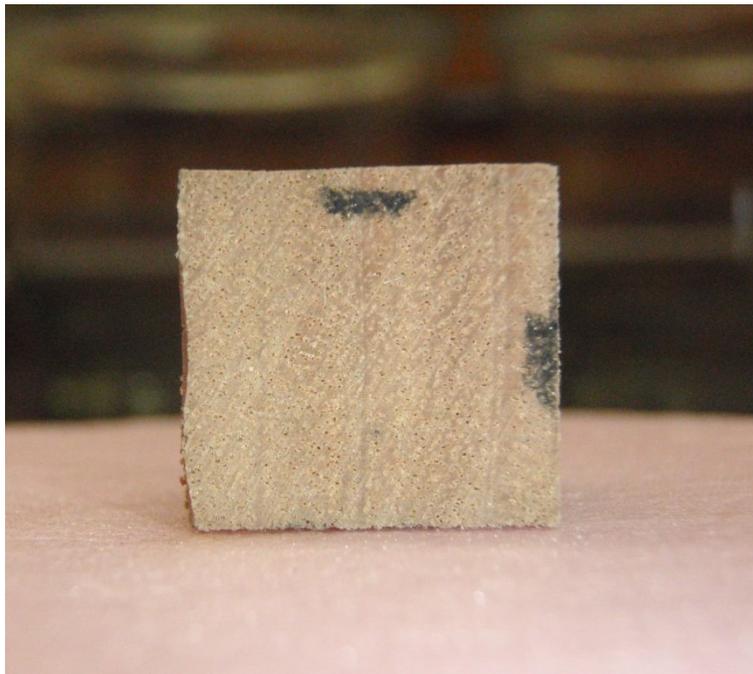


Figure C.2. Échantillon d'*Eucalyptus saligna* (groupe 1, 33% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique.

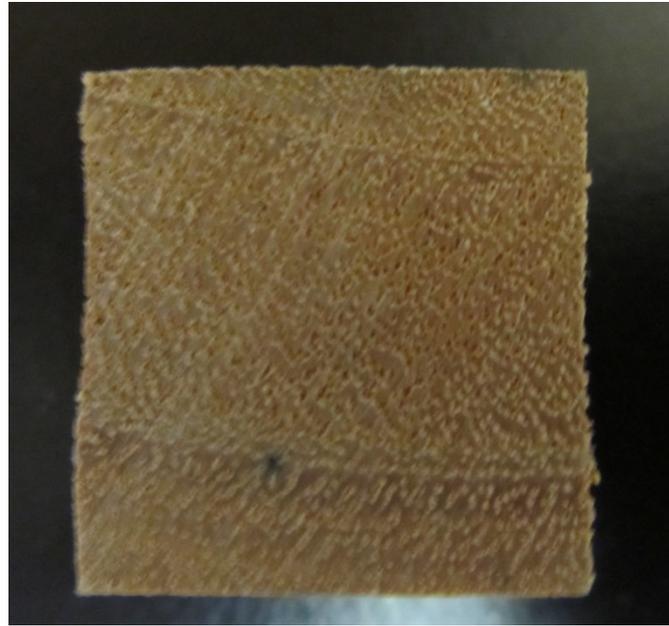


Figure C.3. Échantillon d'*Eucalyptus saligna* (groupe 4, 86% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique.



Figure C.4. Échantillon d'*Eucalyptus saligna* (groupe 4, 86% d'HR) montrant les effets du collapse observés au niveau macroscopique.