

N° d'ordre : 2540

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR
par Mlle Nicole LABBÉ

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Sciences du Bois**

MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DE L'EAU
DANS LE BOIS ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES
DU PIN MARITIME PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE
DOMAINE TEMPS

Soutenue le : 3 SEPTEMBRE 2002

Après avis de :

MM. **R. MULLER**, Professeur à l'Université de Mons
B. THIBAUT, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. **D. GUITARD**, Professeur à l'Université de Bordeaux I
R. MULLER, Professeur à l'Université de Mons
B. THIBAUT, Directeur de Recherche au C.N.R.S.
E. MOULINES, Professeur à l'E.N.S.T
B. DE JESO, Professeur à l'Université de Bordeaux I
M. PETRAUD, Ingénieur de Recherche à l'Université de Bordeaux I

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

A Nicolas,

A ma famille,

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (UPRES EA-394) de l'Université de Bordeaux I.

Monsieur le Professeur Daniel GUITARD, Directeur de l'École doctorale des Sciences physiques et de l'Ingénieur, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je le remercie très sincèrement pour ses encouragements et pour sa sympathie. Qu'il trouve ici l'assurance de mes respectueux sentiments.

Monsieur le Professeur Robert MULLER, m'a fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur de mon travail. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur Bernard THIBAUT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. a également accepté d'être rapporteur de mon travail de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Eric MOULINES, pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. Je le remercie également pour son aide précieuse concernant le traitement mathématique du signal.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Bernard DE JESO pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et pour son enthousiasme et la confiance qu'il m'a témoigné tout au long de ces trois années.

Je voudrais tout particulièrement remercier Monsieur Michel PETRAUD, Ingénieur de Recherche, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois années. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde considération pour ses conseils, ses compétences scientifiques et ses encouragements pour mener à bien ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Alain CASTELLAN, Directeur du LCSV pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Qu'il me soit ici permis d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Claude LARTIGUE. Son expérience et sa disponibilité m'ont été d'une aide précieuse tout au long de ce travail.

Je ne saurais oublier Monsieur Max RATIER pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur Gérard DAUDE pour ses encouragements tout au long de la thèse, pour les marques de confiance et de sympathie qu'il m'a toujours témoignées.

Je remercie Monsieur le Professeur Jacques REISSE pour avoir accepté de juger ce travail, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Je remercie le personnel de l'Institut du Pin, en particulier Madame Anne HOCHEDÉZ, pour leur disponibilité et leur aide.

Je remercie Monsieur Hassan SAADAoui pour son aide concernant la réalisation des photographies microscopiques du bois, qu'il trouve ici toute ma gratitude.

Je tiens à témoigner ma gratitude à tous les membres du Laboratoire de Chimie des Substances Végétales qui m'ont réservé un accueil chaleureux et ont participé à l'aboutissement de ce travail.

Je ne saurais oublier d'exprimer ici toute mon affection à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	3
PARTIE I : GENERALITES.....	5
CHAPITRE I : LE MATERIAU BOIS.....	7
CHAPITRE II : LA RMN.....	39
CHAPITRE III : LA RELAXOMETRIE ET LE BOIS.....	61
PARTIE II : RESULTATS.....	71
CHAPITRE IV : RESULTATS PRELIMINAIRES.....	73
CHAPITRE V : LA PHASE LIQUIDE DU BOIS.....	117
CHAPITRE VI : LA PHASE SOLIDE DU BOIS.....	167
CONCLUSION.....	199
ANNEXES.....	205
TABLE DES MATIERES.....	223

INTRODUCTION

Introduction

Le bois est sans doute le premier matériau qui a été utilisé par l'homme. Son usage s'est constamment développé mais on connaît bien ses limites. Il s'agit par exemple de son instabilité dimensionnelle ou de sa biodégradation.

L'un des paramètres qui conditionne le plus les propriétés du bois (ses dimensions, ses propriétés mécaniques, son aptitude au collage...) est certainement sa teneur en eau. La quantification de ce paramètre est essentielle pour une utilisation optimale du matériau bois.

La teneur en eau du bois peut être mesurée par pesée de l'échantillon avant et après séchage. Ce procédé élémentaire est précis mais il ne renseigne que sur la quantité totale d'eau présente et n'apporte aucune information sur sa répartition dans les divers constituants chimiques de la fibre.

L'examen de la bibliographie montre que rares sont les méthodes qui permettent de répondre simultanément à ces deux questions. Nous avons donc décidé d'entreprendre l'étude des interactions eau-bois en utilisant une technique analytique couramment employée dans la chimie des aliments mais très rarement appliquée au matériau bois : la Résonance Magnétique Nucléaire "domaine temps" (appelée aussi relaxométrie).

Dans un premier temps nous avons effectué une étude bibliographique concernant l'utilisation de la RMN "domaine temps" dans le cas de la matière ligno-cellulosique et en particulier le bois. Il apparaissait alors, que son application pouvait permettre d'aborder l'étude des interactions eau-bois. Cependant, des interrogations subsistaient et méritaient un éclaircissement.

Le signal recueilli lors de l'expérience RMN impulsionnelle n'est pas directement exploitable. Un traitement mathématique est nécessaire. Une étude préliminaire nous a fait apparaître que le traitement du signal constitue un point important et qu'il existe plusieurs approches pour décomposer les signaux (courbes de relaxations) compte tenu des modèles physiques envisageables. Deux méthodes statistiques de traitement du signal ont été évaluées à partir de données simulées de relaxométrie. Nous avons comparé deux modèles

mathématiques : un modèle discret basé sur l'algorithme de Marquardt (programme commercial Table Curve) et un modèle continu (programme CONTIN).

Une fois le choix du programme fait, nous avons entrepris l'étude du bois du pin maritime et de quelques autres espèces.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de dosage de l'eau à partir d'échantillons de pin maritime extraits et repris en eau.

Puis, nous avons utilisé cette méthode pour doser la teneur en eau dans des échantillons de pins maritimes verts. Nous avons montré que la phase liquide de ces échantillons était constituée d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Le dosage de l'eau a nécessité la séparation et l'identification de ces phases. Pour cela, nous avons combiné les techniques de la RMN haute résolution et de la RMN "domaine temps".

En conséquence, nous allons décrire nos résultats selon le schéma suivant. Dans une première partie, après avoir rappelé brièvement la structure du bois et fait le point sur ses interactions avec l'eau, nous présenterons les méthodes de la RMN "domaine temps" et nous ferons un bilan des études réalisées dans le passé par cette méthode sur la matière lignocellulosique.

La seconde partie du mémoire présentera nos résultats, les matériels et méthodes feront l'objet du chapitre IV dans lequel nous présenterons l'étude préliminaire concernant le traitement du signal. Nous proposerons à cette occasion une méthode originale de dosage de l'eau dans le bois. Le chapitre V sera consacré aux résultats concernant la phase liquide du bois. Le dernier chapitre portera sur l'étude de la phase solide du matériau bois par RMN "domaine temps" et par RMN haute résolution.

Le plan de notre étude sera donc le suivant :

Introduction

Partie I : Généralités

Chapitre I : le matériau bois

Chapitre II : la RMN

Chapitre III : la relaxométrie et le bois

Partie II : Résultats

Chapitre IV : résultats préliminaires

Chapitre V : la phase liquide du bois

Chapitre VI : la phase solide du bois

Conclusion

Chapitre I

Le matériau bois

Chapitre I

Le matériau bois

1. Le bois

Le bois est une ressource renouvelable à faible coût de conversion qui entre comme matière première principale dans la fabrication de plus de 5000 produits. Historiquement, aucun autre matériau ne s'est avéré si adaptable et d'un bénéfice si grand pour l'humanité.

1.1. Origine

Le bois est un matériel biologique complexe mis en place par le fonctionnement des méristèmes secondaires qui assurent la croissance en longueur, en épaisseur des tiges et des racines. Il remplit dans l'arbre des fonctions bien déterminées.

Ces tissus sont constitués de cellules issues de l'assise génératrice libéro-ligneuse qui enveloppe l'ensemble des formations ligneuses de l'arbre. A la suite des divisions, les cellules du bois se différencient en divers types de cellules et se disposent spatialement pour assurer diverses fonctions.

1.2. Classification

Les bois, et les arbres qui les produisent sont généralement classés en deux catégories : les résineux et les feuillus. D'un point de vue botanique, les résineux et les feuillus sont différents. Tous deux, font partie de la division botanique des spermatophytes, c'est-à-dire qu'ils produisent des graines. Ils sont, cependant, dans des subdivisions botaniques différentes. Les feuillus (angiospermes) se caractérisent par la production de graines à l'intérieur d'un fruit, alors que les résineux (gymnospermes) produisent des graines nues. Les feuillus et les résineux ne diffèrent pas seulement par leur apparence extérieure mais également par la structure et la morphologie de

leur bois. Les types de cellules, leur nombre et leur arrangement sont différents. La principale différence est certainement la présence d'un type de cellule appelé vaisseau chez les feuillus. Ce type de cellule existe chez la plupart des feuillus mais est très rare chez les résineux.

1.3. Croissance du bois

Le bois (xylème) est entouré par l'écorce qui est composée d'une couche interne appelé le phloème et d'une couche externe protectrice. La croissance de l'arbre se traduit par l'ajout de nouveau bois qui augmente le diamètre de la tige principale et des branches.

Comme toutes les plantes vertes, l'arbre fabrique sa propre nourriture par le processus de la photosynthèse, qui a eu lieu au niveau des feuilles. Il a besoin seulement d'eau provenant du sol, du CO₂, d'oligoéléments, d'azote et de la lumière du soleil. L'eau chargée de nutriments arrive par les racines et monte jusqu'aux feuilles par la partie la plus externe du xylème, l'aubier, c'est la sève brute riche en sels minéraux (figure 1).

L'eau et le CO₂ sont combinés en présence de chlorophylles et de lumière pour donner des sucres. Ces sucres sont transportés à travers l'arbre sous forme de sève élaborée circulant de haut en bas dans le phloème secondaire.

Une partie de ces sucres va servir à la fabrication de nouvelles feuilles, de nouvelles pousses et de nouveau bois. Une partie va être stockée dans des sites spéciaux du bois (rayons ligneux et autres parenchymes) ou dans les racines afin d'être utilisée plus tard et une partie va être consommée lors de la respiration.

Lorsque ces réserves sont mobilisées, par exemple au moment de la reprise de végétation, ces assimilats seraient véhiculés par la sève brute.

La composition chimique et la concentration de la sève brute comme celles de la sève élaborée varient en fonction de nombreux paramètres (la saison, l'environnement, la composition du sol...).

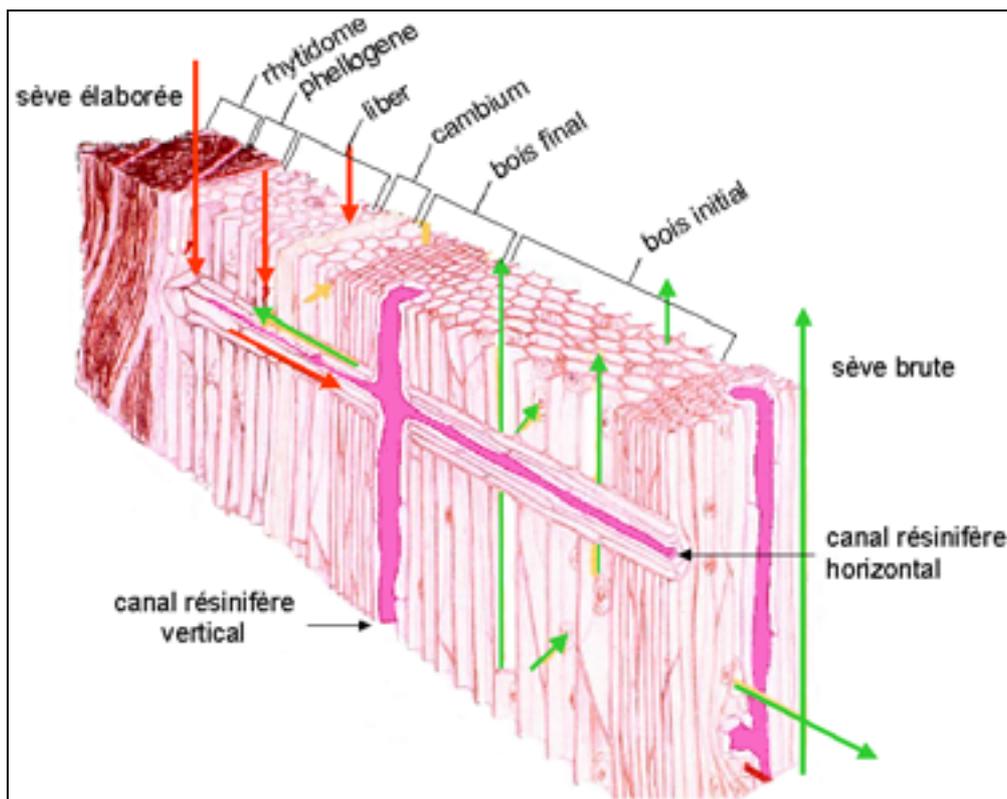


figure 1 : Circulation des deux types de sèves (brute et élaborée) dans une coupe de pin maritime.

1.4. Caractères macroscopiques

L'observation à l'œil nu d'une coupe transversale d'un tronc d'arbre montre non seulement des différences entre les feuillus et les résineux mais également des différences à l'intérieur de chacune de ces catégories telles que l'aubier et le duramen, le bois initial (bois de printemps) et le bois final (bois d'été), l'arrangement des pores etc..

1.4.1. Les trois plans ligneux du bois

La croissance de l'arbre est le résultat d'une extension en longueur et d'une croissance en diamètre qui a pour effet d'organiser la structure interne du bois de manière symétrique par rapport à l'axe du tronc. Par conséquent, les trois plans d'observation liés à la géométrie cylindrique (transversal, tangentiel et longitudinal) vont trouver une importance capitale pour la description et la reconnaissance des bois dans lesquels les informations observées seront constantes pour une espèce donnée.

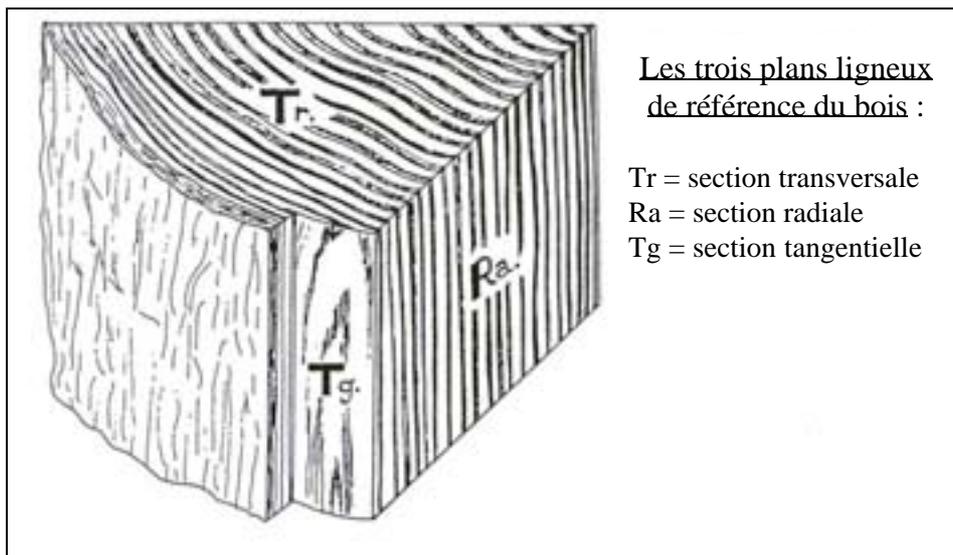


figure 2 : Les trois plans de référence

1.4.2. Les cernes annuels

En zone tempérée, une coupe transversale dans le bois de nombreux arbres montre une zone annulaire bien visible à l'œil nu : ce sont les cernes annuels. Ils sont l'expression d'une activité rythmique du cambium, qui commence son activité au printemps en formant des trachéides à large lumière (figure 3) assurant essentiellement une fonction de conduction (bois initial ou de printemps), tandis que les trachéides formées ultérieurement ont une lumière qui va en diminuant (bois final ou d'été). Le cambium cessera son activité pour redémarrer à nouveau au printemps suivant par la production de trachéides à large lumière. La limite annuelle est donc très nette.

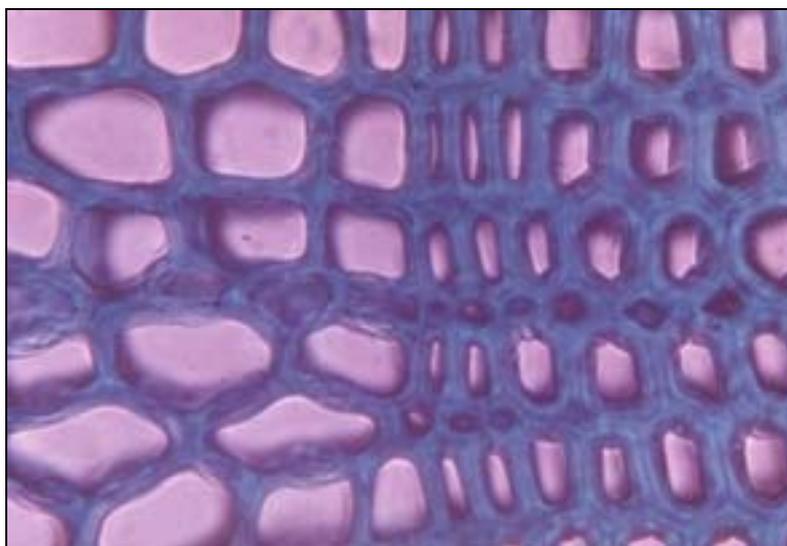


figure 3 : Différence entre le bois de printemps et le bois d'été du pin maritime

Les tissus situés entre deux limites annuelles successives représentent l'accroissement d'une année, si bien que le dénombrement des cernes annuels permet de déterminer avec précision l'âge d'un arbre.

Dans les bois tropicaux, dont la croissance ne subit pas de variations saisonnières, la formation de cernes annuels n'est guère marquée voire totalement inexistante.

Tous ces phénomènes sont les résultats du développement et de la croissance des tissus du bois.

1.4.3. L'aubier et le duramen

L'observation d'une section de tronc de bois révèle souvent une partie centrale sombre, entourée d'une partie plus claire.

La zone centrale sombre est appelée duramen (bois de cœur) et la partie plus claire l'aubier (figure 4). On trouve des cellules vivantes dans l'aubier. L'aubier est formé de couches concentriques de cellules dans lesquelles circulent les matières nutritives, sève brute.

Le duramen n'a plus de fonctions physiologiques, il a une fonction de soutien.

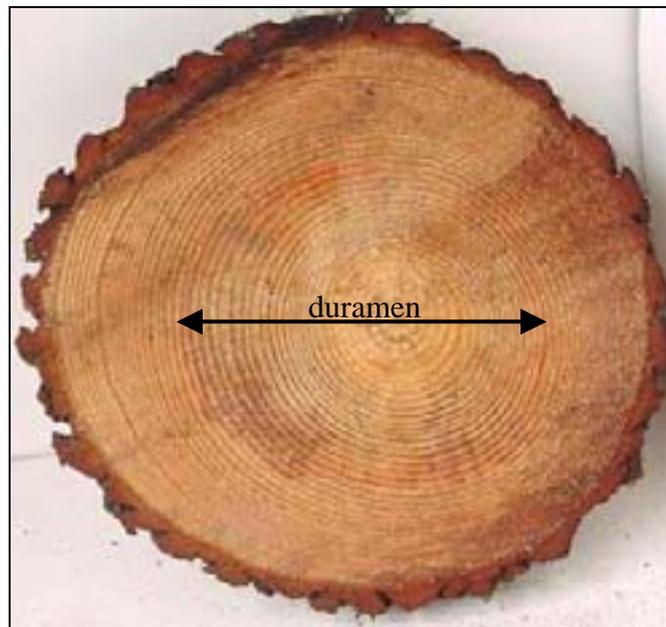


figure 4 : Coupe de pin maritime avec les deux zones aubier et duramen distinctes

Souvent, un arbre ou une partie d'un arbre jeune qui pousse vigoureusement ne contient pas de duramen. La formation du duramen intervient après quelques années en commençant par le centre. D'après Hillis¹ la transformation de l'aubier en duramen intervient vers l'âge de 14-18 ans.

Une fois initiée, la transformation ne s'arrête plus. Dans le duramen, toutes les cellules sont mortes. La cause précise de la formation du duramen reste un sujet d'actualité mais ce qui est sûr, c'est que la mort des cellules est due à deux faits² : à la réduction de la teneur en eau des cellules (en particulier chez les résineux) et à l'accumulation de substances polyphénoliques dans les parois cellulaires et dans les lumens.

La duraminisation apparaît comme la conséquence du vieillissement de l'arbre. Les cellules du xylème meurent et on constate un dépôt de divers produits tels que des huiles, gommes, résines, tanins et substances aromatiques³.

1.4.4. Les résineux

Le bois des gymnospermes est de structure plus simple que le bois des angiospermes.

Les fonctions de soutien et de conduction sont assurées par les trachéides qui représentent 90 à 95 % en volume du bois. En évoluant de bois de printemps en bois d'été, le diamètre des cellules devient de plus en plus petit et la paroi cellulaire de plus en plus épaisse.

En section transversale, les trachéides sont de forme carrée (bois initial) ou rectangulaire (bois final) et ce sont des éléments allongés, aplatis et effilés aux extrémités. Elles ont une longueur de 1-8 mm et une largeur de l'ordre de 25 à 75 μm .

Chez le pin maritime, la longueur des trachéides⁴ est généralement comprise entre 2 et 5 mm, la largeur radiale⁵ est approximativement de 45 μm et ce sont les couches les plus externes qui sont les plus actives. Le processus de maturation dure de 10 à 15 jours après la formation de ces cellules. A la fin de cette différenciation, les cellules perdent leur protoplasme, sont donc vides mais restent conductrices de l'eau jusqu'à la formation du duramen. A la fin de la saison végétative, les trachéides deviennent plus étroites avec des parois très lignifiées.

Les cellules de parenchyme existent sous deux formes chez les résineux : en files axiales et en files radiales. Ce sont des cellules métaboliquement actives. Le parenchyme longitudinal n'est pas présent chez toutes les espèces.

A la suite d'une blessure, des cellules de parenchyme peuvent se former, ainsi que des canaux résinifères, même dans une espèce qui ne contient pas normalement ces éléments dans son plan ligneux.

Chez les genres, *Pinus*, *Picea*, *Larix* et *Pseudotsuga*, on trouve des canaux résinifères. Ces éléments sont composés d'une gaine de cellules parenchymateuses entourant des cellules épithéliales situées autour de la lumière du canal. Les substances résineuses sont sécrétées par les cellules épithéliales puis excrétées dans le lumen du canal.

Chez le pin maritime, généralement les canaux résinifères se trouvent dans le bois initial et le bois final.

Les dimensions du lumen et des cellules épithéliales sont des critères de reconnaissance importants. Le pin maritime possède des canaux assez larges⁶ (90 à 200 μm), les cellules épithéliales ont des parois minces et ne sont pas ou peu lignifiées.

Lorsque les canaux résinifères existent chez une espèce, les deux types, radiaux et longitudinaux, sont présents. Ils conservent leur rôle de sécréteur tant qu'ils sont dans la partie non duraminisée du bois.

Les rayons ligneux sont des structures constituées de files de cellules de parenchyme alignées radialement. Issu des divisions d'une initiale radiale, un rayon est plus ou moins continu depuis la moelle jusqu'à l'écorce.

Les cellules de parenchyme dans l'aubier sont vivantes et fonctionnelles et commencent à mourir près du duramen. Leur fonction est d'assurer la gestion des réserves (amidon et graisses) et la diffusion de la sève élaborée de l'extérieur de l'arbre vers l'intérieur, radialement et tangentiellement. Les rayons ont également un rôle important pendant le processus de duraminisation car le parenchyme fabrique les substances nécessaires à la transformation de l'aubier en duramen¹.

Les fibres ligneuses tout comme les vaisseaux sont absents chez les résineux.

1.4.5. Les feuillus

Dans le bois des arbres feuillus la disposition régulière des divers éléments cités précédemment est perturbée par les vaisseaux à grande lumière. En plus des vaisseaux, nous trouvons dans le bois des feuillus des fibres ligneuses, des fibres trachéides et également des trachéides.

Les vaisseaux sont de longues files de cellules, communiquant entre elles bout à bout et qui assurent l'ascension de la sève brute depuis les racines jusque dans les feuilles. La longueur

des éléments de vaisseaux varie suivant les espèces, entre 150 et 1900 μm et la largeur peut aller de moins de 50 μm à plus de 200 μm .

Si de tels vaisseaux ne sont formés qu'au printemps, ils ont une disposition annulaire : ce bois est dit annelé ou à anneaux poreux, comme on l'observe chez le chêne, le frêne, l'orme. Par contre, lorsque ces vaisseaux sont formés tout au long de la période de végétation, ils sont alors répartis plus ou moins régulièrement sur toute la surface de la coupe transversale, et nous parlerons alors de bois à pores diffus, chez le bouleau, le hêtre, le peuplier.

Dans certains cas, la lumière des vaisseaux peut s'obstruer par des excroissances de la paroi des cellules de parenchyme ligneux (thylles). Elle peut aussi se boucher par le dépôt de tanins et d'autres substances. Ces dernières sont souvent déposées dans les parois des cellules et les protègent contre les attaques microbiennes. Il en résulte généralement une coloration sombre qui permet de bien distinguer le bois de cœur sombre, de l'aubier, clair. Cette imprégnation du bois améliore aussi ses caractéristiques mécaniques telle sa dureté, lui conférant ainsi une plus-value technique (teck, ébène). Cette formation de bois de cœur ne se réalise pas toujours ou n'est pas toujours aussi discernable de l'aubier. Ainsi le tilleul, le saule en sont dépourvus. Très souvent ces troncs deviennent creux par suite de pourriture.

Les fibres ligneuses sont des éléments allongés à lumen peu important. Elles constituent environ 50 à 60% de la masse du bois. Elles sont mortes, vides et jouent essentiellement un rôle d'éléments aux bonnes propriétés mécaniques dans le bois.

Le rôle essentiel des fibres-trachéïdes est le soutien mais elles peuvent combiner soutien et conduction.

Dans le tableau ci-dessous sont représentés les différents éléments rencontrés chez les résineux et chez les feuillus ainsi que leurs rôles dans le bois.

	Conduction longitudinale	Dérivation radiale horizontale	Soutien, résistance mécanique	Stockage, restitution, chimie, Transformation du bois
Résineux	. Trachéïdes longitudinales du bois initial (de printemps)	. Parenchyme radial des rayons ligneux . (Trachéïdes radiales des rayons ligneux)	. Trachéïdes longitudinales du bois final (d'été)	. Parenchyme radial des rayons ligneux . (Parenchyme longitudinal) . (Parenchyme sécréteur des canaux résinifères longitudinaux et radiaux)
Feuillus	. Eléments de vaisseaux . (Trachéïdes vasculaires) . (Trachéïdes vasicentriques)	. Parenchyme radial des rayons ligneux	. Eléments longitudinaux du type "fibre" : (fibres librifformes, simpli-ciponctuées) (fibres-trachéïdes) (trachéïdes)	. Parenchyme radial des rayons ligneux . Parenchyme longitudinal . (Parenchyme sécréteur des canaux sécréteurs longitudinaux ou radiaux)

Tableau 1 : Les principaux types de cellules du bois et leurs fonctions

1.5. Composition et structure de la paroi cellulaire

Structure submicroscopique

Les parois cellulaires laissent parfois reconnaître déjà au microscope optique, à fort grossissement, des éléments fibrillaires ou macrofibrilles, d'un diamètre de 0.5 μm environ. Au microscope électronique, elles apparaissent formées de l'association de fibrilles plus fines de 10 à 30 nm de diamètre, appelées microfibrilles. Elles représentent l'unité fondamentale structurelle de la paroi cellulaire. A plus fort grossissement, elles apparaissent formées jusqu'à 20 éléments encore plus fins de 3.5 à 5 nm de diamètre et appelées fibrilles

élémentaires. Chacune étant constituée de 50 à 100 molécules de cellulose dont la structure sera précisée ultérieurement.

Entre les fibrilles élémentaires subsistent des espaces d'environ 1 nm de diamètre appelés espaces intermicellaires. Les microfibrilles sont séparées par des espaces interfibrillaires dont la largeur est d'environ 10 nm. A l'état natif, la paroi cellulaire est gonflée, les espaces interfibrillaires et intermicellaires étant remplis d'eau.

Structure microscopique

La paroi cellulaire est composée de plusieurs couches (figure 5) qui sont fabriquées à différentes périodes lors de la différenciation cellulaire.

La première couche qui apparaît après la division cellulaire s'appelle la lamelle moyenne. Cette structure pariétale fine (épaisseur de 0.5 à 1.5 μm) assure la cohésion cellulaire. Elle est composée de substances pectiques et se charge (ou non) de lignine au cours de sa différenciation. Elle trouve son origine dans la plaque cellulaire formée dans le plan équatorial lors de la division cellulaire. Ultérieurement, les cellules s'arrondissent en réponse à la dissolution localisée de la substance intercellulaire dans les angles et sur les arêtes. Les cellules s'écartent alors pour former des espaces remplis d'air, les méats intercellulaires.

Au début de la différenciation, la paroi primaire se forme. Cette couche très fine (de l'ordre de 0.1 μm d'épaisseur) et plastique vient se coller sur la lamelle moyenne. Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses. La paroi primaire dans la plante vivante contient beaucoup d'eau.

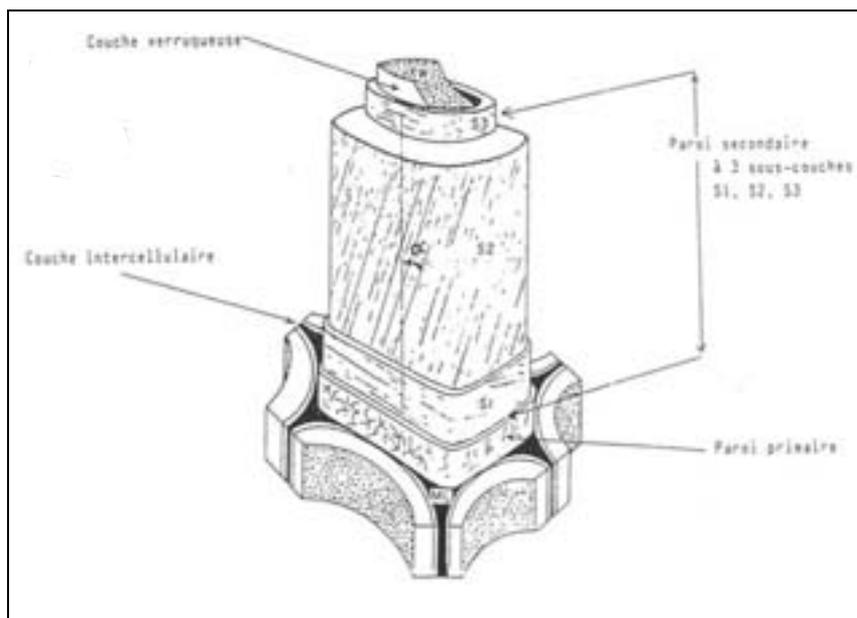


figure 5 : Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire.

Lorsque la cellule atteint sa taille définitive, elle dépose sur la paroi primaire une nouvelle couche qui constitue la partie de la cellule la plus résistante mécaniquement. Cette paroi secondaire présente une structure en couches. Elle renferme nettement plus de cellulose que la paroi primaire, jusqu'à un maximum de 94%. La paroi secondaire présente une stratification aussi bien microscopique que submicroscopique. Dans de nombreux cas, comme par exemple les trachéides des résineux et les fibres des feuillus, elle comporte trois sous-couches différentes notées S_1 , S_2 et S_3 . Chacune de ces couches est constituée de microfibrilles de cellulose, alignées parallèlement entre elles et disposées en hélices et donc plus ordonnées que dans la paroi primaire mais de façon différente entre les couches. Des hémicelluloses, des matières pectiques et de la lignine sont également présentes dans ces couches. Les taux en lignine et en cellulose dans la paroi secondaire sont influencés par des facteurs externes et mécaniques.

1.5.1. La couche S_1

C'est la sous-couche la plus fine, son épaisseur varie de 0.1 à 0.35 μm . Cette couche est considérée comme une formation intermédiaire entre la paroi primaire et les sous-couches S_2 et S_3 . L'angle des microfibrilles atteint dans la zone la plus interne 60° à 80° par rapport à l'axe de la cellule.

1.5.2. La couche S₂

Cette couche constitue la partie la plus volumineuse de la paroi. Son épaisseur varie de 1 à 10 μm . Elle représente 75-85 % de l'épaisseur totale de la paroi cellulaire. Elle est formée d'une organisation dense de lamelles de microfibrilles de cellulose, en hélices parallèles, dont l'angle dans le bois normal est compris entre 5° et 30° par rapport à l'axe de la cellule. L'orientation de la matière et l'épaisseur de cette couche sont responsables du comportement physique et mécanique de la paroi cellulaire.

1.5.3. La couche S₃

Cette dernière couche se trouve en position la plus interne de la paroi. Elle est relativement fine, son épaisseur est de l'ordre de 0.5 à 1.10 μm . Elle est aussi constituée de microfibrilles de cellulose mais qui sont moins strictement parallèles entre elles que dans S₂. L'orientation des microfibrilles est de l'ordre de 60°-90° par rapport à l'axe de la cellule.

Couches	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
Lamelle moyenne	5%	10%	85%
Paroi primaire	10%	15%	75%
Paroi secondaire			
S1	30%	30%	40%
S2	50%	30%	20%
S3	50%	35%	15%

Tableau 1 : Composition chimique des différentes couches de la paroi d'une fibre de bois

1.5.4. Les ponctuations

Au cours de la formation de la paroi secondaire et de sa lignification, se différencient dans la paroi des zones de communication entre cellules, appelées ponctuations, qui sont des zones d'interruption de la paroi secondaire.

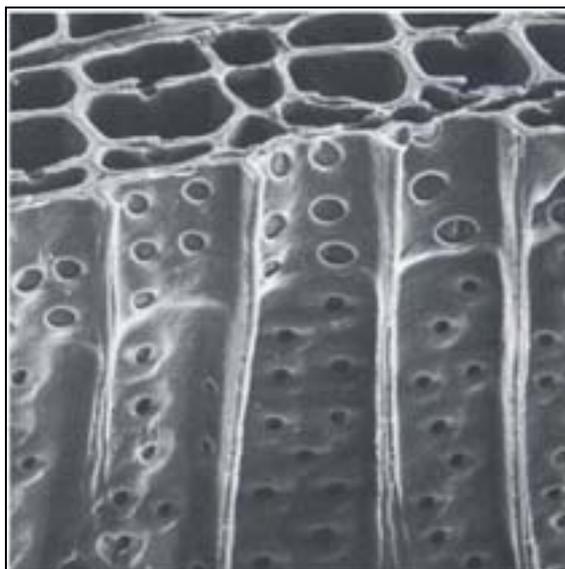


figure 6 : Ponctuations simples le long de trachéides

Les ponctuations ouvertes dans la paroi cellulaire servent aux mouvements des substances de cellule à cellule. Seule la paroi secondaire est interrompue, la couche intercellulaire et la paroi primaire subsistent. La forme et la disposition de ces ponctuations sont de bons caractères de reconnaissance d'une essence.

La ponctuation aréolée est un type particulier. Le voile (formé par la lamelle moyenne et les parois primaires des deux cellules contiguës) sera recouvert sur ses deux faces au contact de cellules lignifiées ou sur une seule au contact de cellules vivantes, par la paroi cellulaire décollée et soulevée, percée en son sommet d'un petit pore central. Ce décollement circulaire forme une aréole autour du pore.

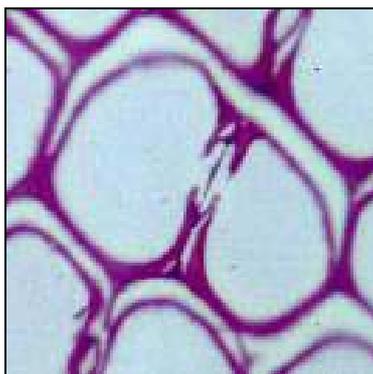


figure 7 : Coupe transversale d'une ponctuation aréolée

Chez la plupart des gymnospermes, la partie centrale de ce voile est épaissie en un torus, tandis que sa partie marginale reste fine, formant ce qu'on appelle le diaphragme. Dans quelques cas, comme par exemple chez les Pinacées, le diaphragme n'est formé que de faisceaux de microfibrilles cellulosiques qui relient dans une direction essentiellement radiale, le torus au bord

du décollement. La totalité du matériel pariétal non cellulosique de la lamelle moyenne et des deux parois primaires est dissoute dans ce cas. Le passage de l'eau est ainsi grandement facilité.

Chez les feuillus les éléments spécialisés dans la conduction de la sève brute, les vaisseaux, en plus des ponctuations, ont des ouvertures à leurs extrémités appelées perforation.

1.6. Composition chimique moyenne du bois

Les composants chimiques du bois peuvent être classés en deux groupes. Il y a les substances macromoléculaires constituant les parois cellulaires telles que la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les substances de faible poids moléculaire qui constituent les extraits.

Les proportions et la composition chimique de la lignine et des hémicelluloses varient chez les conifères et les feuillus, tandis que la cellulose est un constituant uniforme de toutes les essences.

	Feuillus (% masse)	Résineux (% masse)
Cellulose	45 ± 2	42 ± 2
Hémicelluloses	30 ± 5	27 ± 2
Lignines	20 ± 4	28 ± 3

Tableau 2 : Proportions relatives des trois polymères majeurs des bois de feuillus et de résineux (matière sèche)⁷.

1.6.1. La cellulose

La cellulose⁸ est le composé majeur du bois dont la teneur atteint approximativement la moitié des constituants totaux des conifères et des feuillus. Elle est caractérisée par un polymère de haut poids moléculaire formé exclusivement de β -D-glucopyranose. L'unité répétitive de la cellulose est le cellobiose :

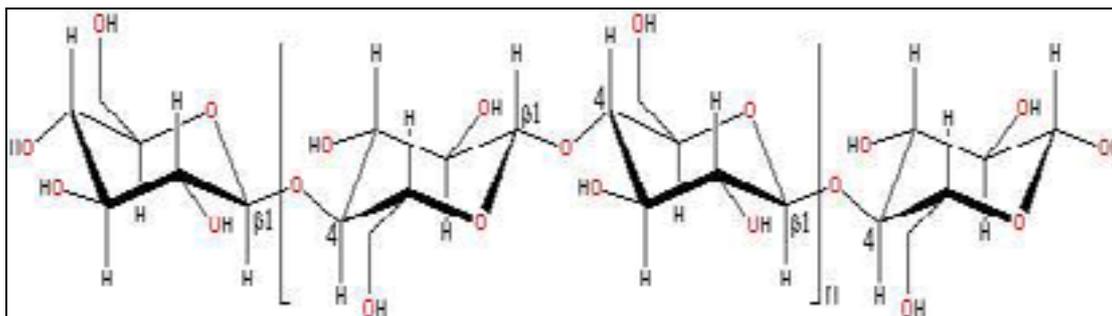


figure 8 : Chaîne de cellulose avec son unité répétitive le cellobiose

Dans le bois, la cellulose est intimement associée aux hémicelluloses et à la lignine. La stabilité des longues chaînes de cellulose est assurée par la présence des groupements fonctionnels hydroxyle qui sont capables d'interagir entre eux pour former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

La méthode de diffraction des rayons X permet de distinguer la cellulose cristallisée (chaînes parfaitement organisées et parallèles) de la cellulose amorphe (chaînes désordonnées).

Les microfibrilles constituées de cellulose forment un système élastique de forte résistance mécanique et chimique. Ces microfibrilles, noyées dans une matrice amorphe d'hémicelluloses et de lignines, confèrent au bois son élasticité et une bonne résistance à la traction.

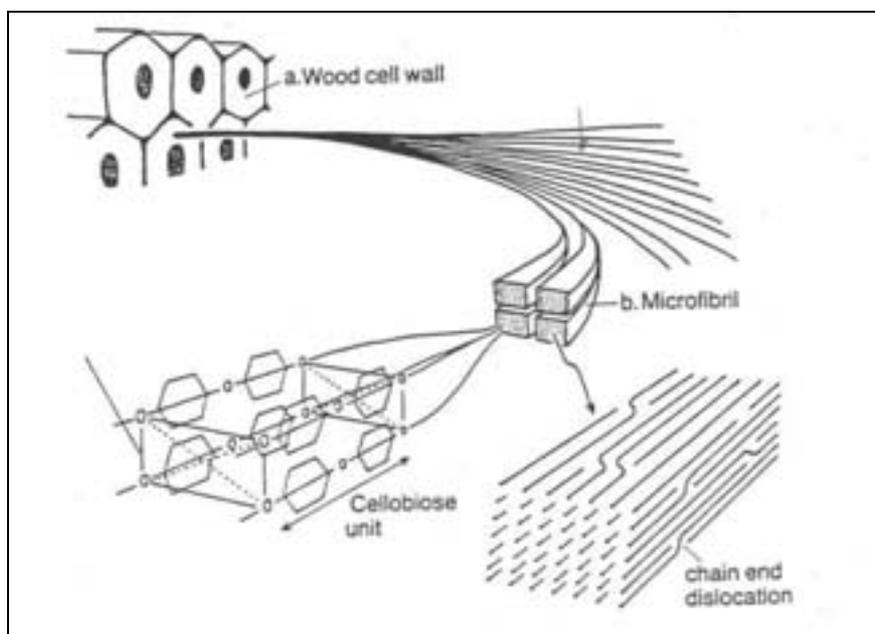


figure 9 : La paroi cellulaire à plusieurs échelles d'observation

Si la structure macromoléculaire de la cellulose semble bien établie, il n'en est pas de même de sa structure supramoléculaire. Ce composé présente un polymorphisme remarquable à tel point qu'il fait encore aujourd'hui l'objet de vives discussions. Cet aspect n'est pas à négliger car la réactivité et l'accessibilité de la cellulose vis-à-vis de l'eau sont largement déterminées par sa structure supramoléculaire.

1.6.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des chaînes moléculaires plus courtes en général que celle de la cellulose avec des ramifications. Les hémicelluloses sont des polymères composés principalement de cinq sucres neutres : le glucose, le mannose, le galactose, le xylose et l'arabinose et d'acides uroniques⁹. La chaîne principale peut être constituée d'une seule unité, telle que celle des xylanes ou de deux unités ou plus comme dans le cas des glucomannanes.

Dans le cas des feuillus, les chaînes xylanes sont liées, à intervalles irréguliers à des structures acides 4- O-méthylglucuroniques. Les groupements OH portés par les C2 et C3 des unités xylose peuvent être substitués aussi par des groupements O-acétyle.

Les xylanes des conifères diffèrent des xylanes de feuillus en général par l'absence de groupements acétyle et par la présence d'unités arabinofuranose liées à la chaîne principale xylane. Les chaînes de xylanes des conifères sont plus courtes que celles des feuillus.

Les hémicelluloses possèdent de nombreux groupements hydroxyle libres fortement hydrophiles qui confèrent au bois des propriétés de gonflement.

Les hémicelluloses forment une matrice amorphe autour des microfibrilles de cellulose et confèrent une relative plasticité au bois.

A titre anecdotique, nous pouvons noter que le pin maritime possède un arabinane spécifique dont le rôle n'est pas encore connu¹⁰.

1.6.3. Les lignines

Le troisième constituant macromoléculaire du bois est un haut polymère non répétitif de structure amorphe comportant une très grande proportion de noyaux aromatiques. La lignine forme un réseau tridimensionnel infini¹¹. La structure de la lignine n'est pas encore parfaitement connue en raison des problèmes considérables que pose son extraction sans altération. Son isolement est pratiquement impossible sans dégradation¹².

On connaît toutefois les trois précurseurs de la lignine : l'alcool p-coumarylique (cycle hydroxybenzoyle), l'alcool coniférylique (cycle guaïacyle) et l'alcool sinapylique (cycle syringyle).

La variabilité de la composition de la lignine est plus grande chez les feuillus que chez les conifères.

Les angiospermes sont constitués de lignines de type guaïacyle et syringyle alors que la lignine des gymnospermes est composée essentiellement d'unités guaïacyle.

	% Hydroxybenzoyle	% Guaiacyle	% Syringyle
Gymnospermes	6 à 7	90 à 89	4
Angiospermes	5 à 7	45 à 47	50 à 46

Tableau 3 : Pourcentage des diverses unités dans les deux grandes classes de bois

D'un point de vue morphologique, la lignine est une substance amorphe localisée dans la lamelle moyenne et dans les parois secondaires. Elle est incorporée dans les parois à la fin du développement cellulaire par interpénétration dans les microfibrilles de cellulose.

1.7. Les substances de faible poids moléculaire

Les substances de faible poids moléculaire peuvent être classées en matière organique et en matière minérale.

Ces composés peuvent être extraits du bois à l'aide de solvants (eau, alcool, éther...). La teneur et la composition de ces extraits varient avec les espèces, de 1.2 % de la masse sèche pour un feuillu à 3.5 % voire 10 % pour un résineux¹³. Des variations sont également observées en fonction du site géographique et de la saison.

Bien qu'ils ne représentent, en général, qu'un faible pourcentage dans le bois, les extractibles ont une influence sur la couleur, l'odeur, l'hygroscopie et la résistance mécanique du bois. Certains sont toxiques et participent à la défense contre les attaques des bactéries, des champignons et des termites. Pour la matière organique on peut citer les composés aromatiques et phénoliques qui sont surtout représentés par les tannins (hydrolysables et condensés). On rencontre également des terpènes, des composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés, cires, alcools gras et alcanes) et les sucres¹⁴.

Une partie de ces extraits est appelée résine. Les résineux tels que le pin maritime peuvent contenir une grande quantité de résine. La résine est essentiellement constituée de terpènes. Ils sont caractérisés par des unités isoprène et suivant leur nombre, on distinguera les monoterpènes, les sesquiterpènes, les diterpènes, les sesquiterterpènes, les triterpènes. Il existe aussi les terpénoïdes qui sont des terpènes oxydés caractérisés par la présence de substituants tels que des groupements fonctionnels OH, C=O, COOH...

Chez les résineux, on rencontre toutes les classes de terpènes (mono, sesqui, di, tri et tétra), tandis que chez les feuillus, on observe surtout les terpènes "lourds".

Par distillation à la vapeur de la résine des conifères, on obtient une huile volatile appelée essence de térébenthine constituée surtout de monoterpènes (les plus importants étant l' α -, le β -pinène et le limonène) et une partie de composés lourds appelée colophane.

L'oléorésine des conifères contient un pourcentage relativement élevé de diterpènes et d'acides diterpénoïques. Les diterpènes neutres sont constitués par des hydrocarbures, des oxydes, des alcools et des aldéhydes. Les acides résiniques sont le plus souvent des composés tricycliques.

Dans les composés aliphatiques on trouve, comme principaux acides, les acides gras insaturés oléiques, linoléiques et linoléiques. Le taux des alcools et alcanes est relativement faible.

Les composés minéraux du bois sont entièrement contenus dans les cendres après destruction de la matière organique. Bien que le pourcentage de ces constituants soit faible, ils sont néanmoins indispensables à la croissance de l'arbre. Les composés minéraux¹⁵ les plus abondants du bois sont constitués de calcium, potassium et magnésium. Le K et le Mg sont en deuxième position au niveau des teneurs, suivis de Mn, Na, P et Cl.

Beaucoup d'autres éléments sont présents à moins de 50 ppm (Ba, Al, Fe, Zn, Cu, Ti, Pb, Ni, V, Co, Ag et Mo). En outre la teneur en minéraux est très dépendante du site et du climat. En effet, les bois tropicaux ont une teneur plus importante en Si que les essences des régions tempérées¹⁶. Ces minéraux ne sont pas incorporés dans les parois cellulaires mais sont déposés dans les cellules parenchymateuses et les fibres libriformes (carbonate de calcium, oxalate de calcium, silicate de calcium). La silice apparaît le plus souvent sous forme de grains ou d'agrégats tandis que les autres minéraux se présentent sous forme d'aiguilles ou de cristaux prismatiques ou polyédriques

Le bois de pin maritime comprend 47.1 % de cellulose, 25.2 % d'hémicelluloses (12.3 % pentosanes, 9.9 % mannanes, 3 % galactanes) 25.6 % de lignine, 2 à 4 % de résine, 1.3 % de tannins et gommages, 1 % de protéines et 0.3 % de cendres. Ces pourcentages sont exprimés par rapport à la masse sèche¹⁷.

2. L'hygroscopie du bois

Le bois est un matériau hygroscopique, c'est-à-dire qu'il adsorbe et désorbe naturellement de l'eau de manière à s'équilibrer avec son environnement immédiat. Cette capacité à véhiculer de l'eau est indispensable lorsque l'arbre est sur pied pour le fonctionnement physiologique de la plante. La consommation d'eau d'un arbre est importante et diffère selon les essences, si bien que l'eau contenue dans le bois est variable suivant celles-ci. Aussi, cette caractéristique rend l'utilisation du bois, en tant que matériau, délicate (problème de gonflement et d'instabilité dimensionnelle).

Parmi les facteurs qui influent sur les caractéristiques physiques, l'humidité est certainement le plus important¹⁸. En effet, les variations d'humidité ont une influence sur la densité, les dimensions, la résistance mécanique et la résistance aux attaques des champignons. Aussi, pour une bonne utilisation du matériau bois, une connaissance parfaite du taux d'humidité et des interactions de l'eau avec la microstructure du bois est nécessaire.

2.1. Localisation de l'eau dans le bois

L'eau dans un bois fraîchement coupé est localisée dans la paroi cellulaire et dans les lumens. D'une saison à une autre, la teneur en eau dans la paroi cellulaire reste constante, c'est dans les lumens qu'elle peut varier.

L'absorption d'eau pour les plantes terrestres se fait par les racines et plus précisément par les poils absorbants. L'eau disponible dans le sol n'est pas une eau pure, mais une solution d'ions. Le transport de l'eau depuis les racines jusqu'aux lieux de son émission se fait exclusivement dans le xylème. Pour la plupart des bois, la vitesse d'ascension est de l'ordre d'un à plusieurs mètres par heure. Cette sève brute circule par les vaisseaux et les trachéides jusqu'à la couronne.

Lors du processus de séchage, toute l'eau liquide contenue dans les lumens s'échappe. Cependant les lumens contiennent toujours de la vapeur d'eau.

La quantité d'eau qui reste dans la paroi cellulaire d'un produit usiné dépend du séchage et de l'environnement dans lequel ce produit va être placé. L'eau liquide dans les lumens ne peut être présente dans un matériau séché uniquement si ce matériau a été mis en contact de l'eau liquide (eau de pluie ou condensation).

2.2. Nature de l'eau dans le bois

Lors du processus de séchage du bois¹⁹, l'eau liquide contenue dans les lumens part en premier, c'est ce qu'on appelle "eau libre", suivie de l'eau localisée dans les parois cellulaires, "eau liée".

L'eau liée est présente dans les sites de sorption de la paroi cellulaire où elle se fixe par des forces intermoléculaires agissant à l'interface fluide-solide (par le mécanisme de sorption). La sorption peut aller de l'adsorption physique (les molécules d'eau sont fixées à la surface du solide par un champ de forces électrostatiques) à l'adsorption chimique, c'est-à-dire formation de liaisons hydrogène.

Nous avons montré précédemment que dans les chaînes de cellulose, il existe des régions cristallines et des régions amorphes. Dans les régions cristallines, les groupements hydroxyle de molécules de cellulose adjacentes sont en interactions. Aussi, il n'y a pas de sites libres pour former des liaisons avec les molécules d'eau. Dans les régions amorphes ou désordonnées, les groupements hydroxyle sont accessibles pour l'adsorption de molécules d'eau.

L'eau dans le bois agit en tant que plastifiant²⁰. Les molécules d'eau se glissent entre les chaînes de polymères en augmentant leur mobilité.

Certains auteurs évoquent également une "eau de constitution". En fait cette eau n'existe pas dans le bois, elle provient de la dégradation chimique de celui-ci sous l'effet de la température²¹. Cette dégradation s'accompagne de la formation de molécules d'eau et modifie la structure moléculaire des constituants du bois²².

2.3. Le point de saturation des fibres

Le point de saturation des fibres (PSF) est la teneur en eau pour laquelle les membranes cellulaires sont toutes saturées d'eau, mais où les cavités cellulaires du bois sont vides. Ce seuil est d'environ 30 % d'eau par rapport à la masse. C'est un point critique car en dessous de cette valeur, les propriétés du bois sont modifiées par les variations de l'humidité absolue. En effet, le départ de cette eau lors du processus de séchage entraîne des phénomènes de retrait et de déformation. La teneur en eau d'un bois séché et utilisé dans un endroit dépourvu d'eau liquide, est inférieure au point de saturation des fibres.

Lorsque la teneur en eau est inférieure au point de saturation des fibres (domaine hygroscopique), il y a un équilibre entre la teneur en eau du bois et l'humidité de l'air ambiant. Pour une température donnée, cet équilibre se traduit par une relation entre teneur en eau et humidité relative de l'air.

La courbe obtenue dépend de la température, on parle alors d'isothermes de sorption. Ces isothermes sont semblables pour toutes les essences.

En dessous du point de saturation des fibres, les forces qui retiennent l'eau au bois deviennent de plus en plus fortes lorsque la teneur en eau diminue. Lorsque le bois approche l'état anhydre, c'est plus l'adsorption monomoléculaire que multimoléculaire qui est impliquée. En 1957, Stamm²³ fait état d'eau monomoléculaire pour un échantillon de bois équilibré dans un environnement de 20 % d'humidité relative à 20°C.

2.4. Composition volumétrique des éléments conducteurs

Siau en 1984¹⁹ a répertorié la composition volumétrique des éléments conducteurs de la sève brute chez les feuillus et chez les résineux.

Pour le *Pinus strobus*, la composition volumétrique est répartie selon :

- les trachéides longitudinaux : 93 %
- les canaux résinifères longitudinaux : 1 %
- les rayons : 6 %.

Cette composition est retrouvée en général chez l'ensemble des résineux.

Siau donne également le nombre de ponctuations sur les trachéides de bois de printemps : 50 à 300 avec un diamètre variant de 1 à 10 μm ²⁴.

Les trachéides ayant les extrémités fermées, c'est à travers ces ponctuations que va passer l'eau pour circuler d'une trachéide à une autre. Aussi, la sève brute chemine dans des itinéraires plus ou moins compliqués, avec beaucoup de passages dans les ponctuations, sinueux et étroits.

La composition volumétrique pour le *Liquidambar styraciflua* et en général pour l'ensemble des feuillus à pores diffus est :

les vaisseaux : 55 %
les fibres-trachéides : 26 %
le parenchyme longitudinal 1 %
les rayons : 18 %

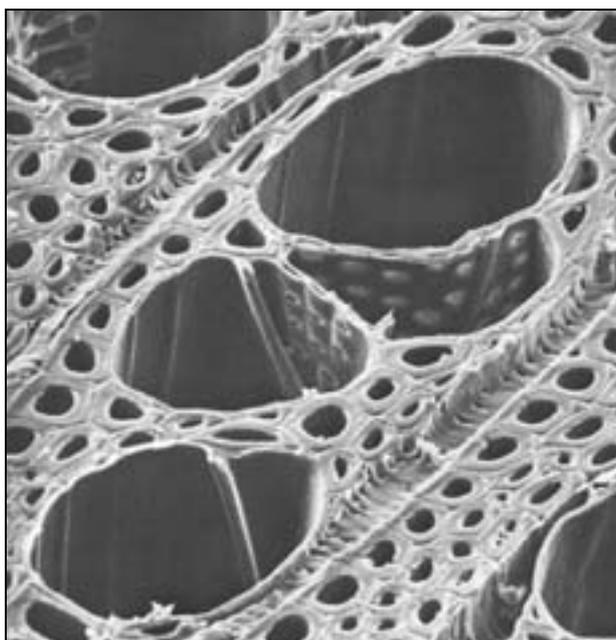


figure 10 : La lumière des vaisseaux chez le hêtre

Les vaisseaux chez les feuillus forment de véritables tuyauteries souvent de gros diamètre. Le passage de l'eau, dans ces éléments de section importante, se fait sans beaucoup de changements de direction et la perte de charge est réduite.

2.5. L'eau dans l'aubier et dans le duramen de différents arbres

Dans l'arbre sur pied, la teneur en eau se trouve toujours à un niveau très élevé, très souvent largement au-dessus du point de saturation des fibres. Le tronc est ainsi à l'abri de tout problème de variation dimensionnelle lié au retrait du bois.

La formation du duramen est souvent marquée par une réduction de la teneur en eau des cellules. Cependant, le duramen n'est pas toujours moins humide que l'aubier.

Dans le tableau suivant est répertorié la teneur en eau de l'aubier et du duramen de plusieurs essences :

Espèces	Teneur en eau %	
	Duramen	Aubier
Feuillus		
Frêne blanc	46	44
Tremble	95	113
Bouleau jaune	74	72
Orme américain	95	92
Erable	65	72
Chêne rouge	80	69
Chêne blanc	64	78
Noyer noir	90	73
Résineux		
Cèdre rouge	58	249
Douglas	37	115
Sapin blanc	98	160
Pin de Bentham	40	148
Pin d'Amérique du Nord	33	110
Séquoia	86	210
Epicéa	34	128

Tableau 4: Teneur en eau dans l'aubier et dans le duramen de différentes essences²⁵

La teneur en eau du bois vert varie considérablement d'une essence à l'autre. Elle varie de 33 à 98 % pour le duramen et de 44 à 249 % pour l'aubier. Ces valeurs doivent être prises comme des indications générales. En effet, dans une même espèce, il y a une grande variabilité de la teneur en eau qui dépend de l'endroit, de l'âge et du volume de l'arbre.

Il est également noté que la teneur en eau n'est pas homogène dans l'aubier ainsi que dans une zone de transition entre l'aubier et le duramen.

Chez les résineux, la teneur en eau dans le duramen semble toutefois inférieure à celle trouvée dans l'aubier.

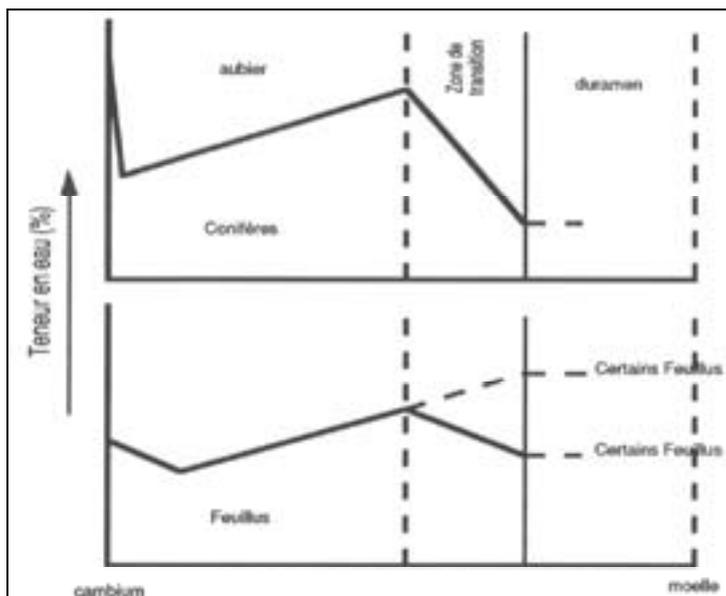


figure 11: Variation de la teneur en eau depuis le cambium jusqu'à la moelle chez les résineux et les feuillus²⁶

2.6. Détermination de l'humidité absolue

Il existe de nombreuses méthodes pour déterminer l'humidité absolue d'un matériau²⁷. Certaines méthodes sont directes et destructives. Ces méthodes sont basées sur l'extraction de l'eau par la chaleur ou des réactions chimiques. Les autres méthodes sont indirectes et non-destructives et ce sont souvent des méthodes spectroscopiques.

Dans le milieu du bois, certaines méthodes sont plus souvent utilisées que d'autres.

2.6.1. La méthode gravimétrique

Le bois anhydre est par convention²⁸ celui obtenu après séchage à $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ à l'étuve jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Par définition la teneur en eau, qu'on appelle aussi humidité absolue, s'obtient par :

$$\text{Humidité absolue} = \frac{\text{masse totale} - \text{masse anhydre}}{\text{masse anhydre}} \times 100$$

A noter que cette humidité pour un bois léger peut dépasser 100 %.

Cette méthode est la plus couramment utilisée pour déterminer la teneur en eau des matériaux. Elle connaît cependant quelques limitations car elle est destructive, elle peut être longue et elle peut également surestimer la teneur en eau si le matériau contient des produits organiques volatils.

2.6.2. Les mesures électriques

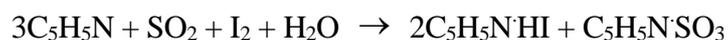
Une autre méthode couramment utilisée dans le milieu du bois est basée sur les mesures électriques. Une variété de méthodes de mesures électriques permet d'accéder à l'humidité du bois. Ces mesures sont rapides et non destructives ce qui explique leur utilisation dans les applications industrielles. Cependant ces mesures sont généralement moins précises que la méthode gravimétrique et ne dépassent pas une humidité supérieure à 30 %. De plus, la présence d'extractibles gêne cette évaluation.

La mesure de la résistance électrique²⁹ est l'une de ces méthodes. Elle mesure la résistance électrique entre deux pointes enfoncées dans le matériau. L'humidité peut être déterminée à différentes profondeurs grâce à des pointes de longueur variable. Généralement la gamme d'humidité est de 6 à 30 %. Comme la résistance électrique du bois varie en fonction de la température, des corrections doivent être faites si la température du bois est significativement différente de la température de calibration indiquée par le fabricant de l'appareillage. Au-dessus du point de saturation des fibres, la mesure de la résistance électrique donne uniquement une valeur qualitative de l'humidité absolue, aussi d'autres méthodes doivent être utilisées lorsqu'on a affaire à du bois vert.

Une autre méthode est basée sur le fait que l'humidité agit comme un condensateur sur le bois quand il est placé dans un champ à haute fréquence. La capacitance du bois varie avec sa densité et son humidité absolue. Cette technique³⁰ mesure la constante diélectrique ou la perte de puissance de l'échantillon. La gamme d'humidité est de 0 à 30 %. Ces appareils disposent d'électrodes qui seront au contact de la surface du matériau. L'absence de pointes est un avantage pour la rapidité de la mesure. Cependant, ici aussi des corrections doivent être apportées aux mesures en fonction de l'essence, de la température et de la présence de résine.

2.6.3. La méthode de Karl-Fischer

Dans cette méthode³¹, l'humidité absolue est mesurée par titration, en utilisant le réactif de Karl-Fischer, qui consiste en une solution de pyridine (C₅H₅N), de dioxyde de soufre et d'iode dans du méthanol. La solution réagit avec l'eau de la manière suivante :



Pour le dosage de l'eau on utilise soit le titrage volumétrique soit la méthode coulométrique.

La méthode de Karl-Fischer peut être utilisée pour mesurer la teneur en eau dans de nombreux matériaux. Concernant l'humidité du bois, elle donne de meilleurs résultats que les méthodes citées précédemment mais ce n'est pas une méthode très pratique lorsqu'il s'agit d'échantillons de bois volumineux avec des humidités élevées.

2.6.4. Autres méthodes de dosage de l'eau

Il existe d'autres méthodes permettant la mesure de l'humidité telle que la calorimétrie différentielle à balayage³², la diffusion des neutrons²⁷ ou encore la résonance magnétique nucléaire onde continue³³.

La calorimétrie différentielle à balayage est basée sur la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon dans un environnement thermiquement contrôlé.

Lorsqu'un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition de forme cristalline en une autre, de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau. Les calorimètres différentiels à balayage sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus, en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir le matériau et une référence inerte, à la même température.

La mesure de l'humidité par diffusion des neutrons consiste à envoyer des neutrons par un générateur à neutron dans le bois. Les neutrons rapides vont être transformés en neutrons lents par les atomes d'hydrogène et vont être dispersés vers un détecteur à neutron lent. Le nombre de neutrons transformés et détectés est proportionnel à la quantité d'eau dans le bois. Cette technique donne la quantité d'eau par unité de volume dans le bois. Afin de rapporter ces valeurs en masse, la densité du bois doit être connue. Aussi on doit coupler cette expérience à un système de détection à radiation γ . Un faisceau de rayons γ est envoyé sur le bois. L'absorbance de ces rayons est proportionnelle à la densité du bois. Les rayons non absorbés sont détectés et sont inversement proportionnels à la densité du bois. La combinaison de ces deux données permet d'obtenir la masse d'eau dans l'échantillon.

En ce qui concerne la résonance magnétique nucléaire onde continue, le bois est soumis à un balayage électromagnétique et à un champ magnétique statique. A la résonance des protons de l'eau, une forte absorption d'énergie est observée. La largeur et l'intensité de cette absorption nous renseignent sur la teneur en eau de l'échantillon. Cette technique est peu sensible lorsqu'on

veut détecter des faibles quantités d'eau.

Ces méthodes sont bien souvent soit destructives, soit peu sensibles à de faibles teneurs en eau. De plus ce sont pour la plupart des méthodes qui donnent uniquement des informations concernant l'humidité totale du bois.

Il nous a donc semblé intéressant de développer une méthode qui permette à la fois de déterminer la teneur en eau totale du bois et de faire la part des différents types d'eau rencontrés. La méthode que nous nous proposons d'utiliser est la résonance magnétique nucléaire impulsionnelle, "domaine temps".

- ¹ W.E. Hillis, Heartwood and tree exudates, New York, Springer-Verlag, 1987
- ² J.G. Haygreen, J.L. Bowyer, Forest products and wood science, an introduction, third edition, IOWA State University press, Ames, Iowa, 1996
- ³ K. Esau, Plant anatomy, 2nd Edition, Ed. John Wiley, 1965
- ⁴ G. Nepveu, Variabilité. Dans : Le bois : matériau d'ingénierie, Ed. A.R.B.O.LOR, 1994
- ⁵ H. Polge, S. Garros, Influence de défoliations sur la structure du bois de pin maritime, Ann. Sci. Forest., 28, 195-206 (1971)
- ⁶ G. Pauly, Etude de l'appareil sécréteur chez le pin maritime, Thèse Université Bordeaux I, 1962
- ⁷ D. Fengel, G. Wegener, Wood : Chemistry, ultrastructure, reactions, New York, De Gruyter, 1989
- ⁸ A. C. O'Sullivan, Cellulose : the structure slowly unravels, Cellulose, 4, 173-207 (1997)
- ⁹ J.P. Joseleau, Les polymères végétaux, Ed. Monties, Bordas, 87-121, 1980
- ¹⁰ A.J. Roudier, Les hémicelluloses du bois de pin maritime des Landes : revue des résultats antérieurs, exposé des travaux récents, dans : Chimie et Biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses, Actes du Symposium International de Grenoble, Les Imprimeries réunies, Chambéry, 113-125 (1964)
- ¹¹ D.A.I. Goring, Polymer properties of lignin and derivatives. Dans : Lignins, Sarkanen K.V, Ludwig C.H., Wiley Interscience, 1971
- ¹² G. Krotkine, Le bois et la chimie, Pense Précis du bois ESB. 1, Ed. H. Vial, 1984
- ¹³ E. Sjöström, Wood chemistry, Ed. Academic press, 1981
- ¹⁴ W.E. Hillis, The role of wood characteristics in high temperature drying, J. Institute Wood Sci. 7, 60-67 (1975)
- ¹⁵ B.E. Cutter, E.A. Mc Guinness, D.H. Mc Known, Inorganic concentrations in selected woods and charcoals measured using neutron activation analysis (NAA), Wood Fiber, 12,72-79 (1980)
- ¹⁶ J.P. Haluk, Composition chimique du bois. Dans : Le bois : matériau d'ingénierie, Ed. A.R.B.O.LOR, 1994
- ¹⁷ P. Valette, C. de Choudens, Le bois, la pâte, le papier, C.T.P. éditeurs, Grenoble, 1987
- ¹⁸ C.C. Gerhards, Effect of moisture content and temperature on the mechanical properties of wood : an analysis of immediate effects, Wood Fiber, 14, 4-36 (1982)

- ¹⁹ J.F. Siau, Transport Processes in wood, Springer Verlag, New York, 1984
- ²⁰ S.Z. Chow, K.J. Pickles, Thermal softening and degradation of wood and bark, *Wood Fiber*, 3, 166-178 (1971)
- ²¹ A.J. Stamm, Wood and cellulose science, North Carolina State of the University of North Carolina at Raleigh, the Ronald Press Compagny, New York, 1964
- ²² Y.J. Zhou, P. Luner, P. Caluwe, Mechanism of crosslinking of papers with polyfunctional carboxylic acids, *J. Appl. Pol. Sci.*, 58, 1523-1534 (1995)
- ²³ A.J. Stamm, Adsorption in swelling versus non-swelling systems, *TAPPI*, 40, 761-764 (1957)
- ²⁴ A. Granier, Transfert de sève brute dans le tronc des arbres, aspects méthodologiques et physiologiques, *Ann. Sci. Forest.*, 34, 17-45 (1977)
- ²⁵ U.S. Forest Products Laboratory, Wood Handbook : Wood as an engineering material, USDA For. Ser. Agric. Handb. 72, 1987
- ²⁶ C.M. Stewart, Moisture content of living trees, *Nature*, 214,5058, 138-140 (1967)
- ²⁷ R. Rowell, The chemistry of solid wood, wood-water relationships, 1983
- ²⁸ Standard test methods for moisture content of wood, Annual book of ASTM standards, D 2016-74, 1983
- ²⁹ Z. Chen, E.M. Wengert, F.M. Lamb, A technique to electrically measure the moisture content of wood above fiber saturation, *Forest Prod. J.*, 44, 57-62 (1994)
- ³⁰ C. Skaar, Water in wood, Syracuse Univ. Press. Syracuse, 1972
- ³¹ E. Schol, Karl Fisher titration-Determination of water, Springer Verlag, 1984
- ³² R.A. Nelson, The determination of moisture transitions in cellulosic materials using differential scanning calorimetry, *J. Appl. Pol. Sci.*, 21, 644-654 (1977)
- ³³ A.J. Nanassy, Use of wide line NMR for measurement of moisture content in wood, *Wood Science*, 5, 187-193 (1973)

Chapitre II

La Résonance Magnétique Nucléaire

Chapitre II

La Résonance Magnétique Nucléaire

1. Les concepts de la RMN

1.1. Principe physique de la résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectrométrie appliquée aux noyaux ou ensembles de noyaux atomiques qui ont un spin non nul.

Un atome est constitué d'un noyau, lui-même constitué de nucléons (neutrons et protons) et d'électrons qui gravitent autour de ce noyau.

Le noyau d'hydrogène est constitué d'un seul nucléon : 1 proton. Il possède une masse m et une charge e^+ . Ce noyau possède une propriété de "spin" assimilable au fait qu'il puisse tourner sur lui-même, ce qui lui confère d'une part un moment cinétique \vec{j} , qui dépend de sa masse, et d'autre part un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui dépend de sa charge. Ces deux moments sont alignés. Le facteur qui les unit est appelé le rapport gyromagnétique de spin nucléaire :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{j}$$

Ce rapport est caractéristique de chaque espèce nucléaire ($\gamma_H = 26,75 \cdot 10^7 \text{ rad} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'hydrogène).

1.1.1. Précession nucléaire

L'étude de l'évolution du système placé dans un champ magnétique fixe B_0 montre que l'extrémité du moment magnétique $\vec{\mu}$ décrit un cercle autour de B_0 . L'angle θ et le module de μ restent constants. Ce type de mouvement est appelé précession. Il s'effectue avec une vitesse angulaire ω_0 constante :

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0$$

$$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi = B_0 \cdot \gamma / 2\pi$$

On lui associe une fréquence appelée fréquence de Larmor.

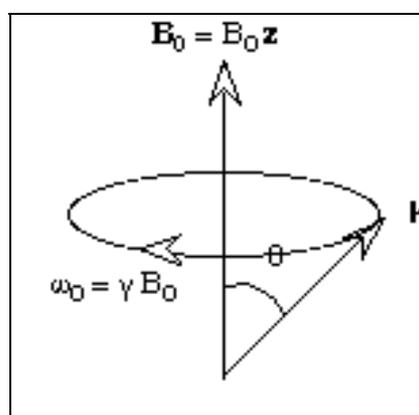


figure 1 : Mouvement de précession d'un moment magnétique μ autour du champ magnétique B_0 avec une vitesse angulaire ω_0 .

La mécanique quantique montre qu'en présence d'un champ magnétique statique, le spin connaît des orientations privilégiées par rapport à la direction de ce champ. Le nombre de ces orientations est déterminé par l'expression $(2I+1)$, où I est le nombre de spin nucléaire, entier ou demi-entier, décrivant le type de spin.

Dans le cas de l'hydrogène, I est égal à $1/2$ et le nombre d'orientations privilégiées par rapport à B_0 est donc de deux.

L'une de ces orientations α , est parallèle à B_0 et l'autre β , anti-parallèle.

La différence d'énergie entre ces deux états est donnée par la relation $\Delta E = \frac{\gamma \cdot h}{2\pi} B_0$ où h représente la constante de Planck.

L'étude d'un échantillon réel s'effectue sur un très grand nombre de spins. A l'équilibre thermique, les noyaux se répartissent sur les divers niveaux d'énergie selon la statistique de Boltzmann. Si N_α et N_β représentent les nombres de spins dans des états α et β séparés par l'énergie ΔE nous pouvons écrire :

$$N_\beta/N_\alpha = \exp(-\Delta E/k_B T)$$

k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 0,002 \text{ kcal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température en Kelvin.

Si l'on considère un ensemble de noyaux d'hydrogène placé dans un champ de 0,47 Tesla à 300 K, la fréquence de Larmor est alors

$$\nu_0 = (\gamma_H/2\pi)B_0 = (26,75 \cdot 10^7 \times 0,47) / 2\pi = 20 \text{ MHz}$$

Pour une mole de composé, la différence d'énergie entre les deux niveaux α et β sera :

$$\Delta E = h\nu_0 = 6,6 \cdot 10^{-34} \times 20 \cdot 10^6 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 0.079 \text{ J.moles}^{-1}$$

$$\Delta E \approx 0.019 \cdot 10^{-6} \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette différence d'énergie très faible entraînera malgré tout une différence de populations. Le rapport des populations, donnée par la relation de Boltzmann, peut alors se ramener à la valeur :

$$N_\beta/N_\alpha = \exp(-\Delta E/k_B T) \approx 1 - \Delta E/k_B T$$

$$\text{d'où } N_\beta/N_\alpha \approx 0.9999997$$

Cette différence de population est extrêmement faible mais il y a un excès de spins ayant le niveau d'énergie le plus bas. Il en découle une aimantation macroscopique (figure 2) orientée parallèlement à B_0 dans le cas considéré.

Il faut noter que l'aimantation est nulle dans le plan xOy.

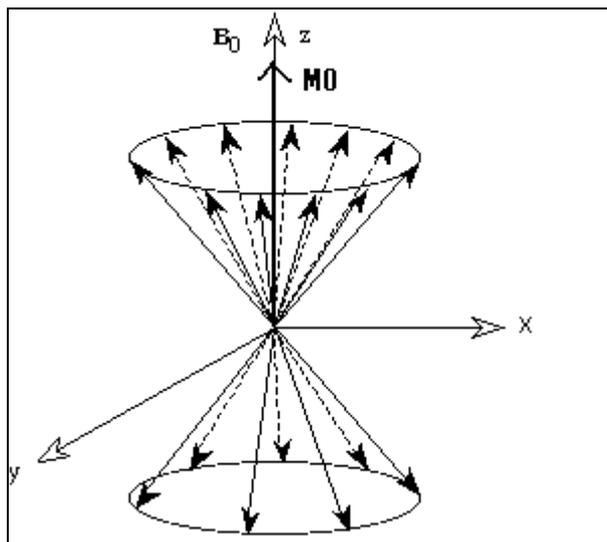


figure 2 : Mouvement de précession d'un ensemble de moments magnétiques nucléaires (spin $+1/2$; $-1/2$). Les spins $+1/2$ étant plus nombreux que les spins $-1/2$, la résultante M_0 est dirigée dans le même sens que B_0 .

1.1.2. Phénomène de résonance magnétique nucléaire

L'application d'une radiofréquence (perpendiculaire à B_0) de longueur d'onde convenable perturbe le système précédemment en équilibre. L'énergie du photon incident est absorbée par le noyau qui inverse alors son spin. Le phénomène de la résonance magnétique nucléaire peut-être décrit en utilisant le formalisme des matrices densités qui prend en compte les deux aspects statistiques de l'expérience.

Les mouvements des spins sont extrêmement difficiles à visualiser dans le référentiel fixe du laboratoire (x, y, z). Il est plus facile de choisir un repère (x', y', z) tournant autour de z (orienté selon B_0), à la fréquence de Larmor.

Les aimantations nous apparaîtront fixes dans le référentiel tournant. A partir de cet état initial, l'application d'un champ B_1 selon $\vec{Ox'}$, tournant à la fréquence de Larmor, provoquera une rotation de l'aimantation d'un angle θ .

Sous l'action de B_1 tournant à la fréquence de Larmor, chaque spin engage un mouvement de rotation qui l'amène vers le plan $x'Oy'$. Ceci correspond à un regroupement des spins qui sous l'action conjuguée de B_0 et B_1 :

a – précessent à la fréquence de Larmor autour de B_0

b – se regroupent sous l'action de B_1 . Ils ont acquis une cohérence de phase.

L'angle θ augmente au cours du temps et l'aimantation décrit un mouvement de précession-nutation. La valeur de θ est donnée par la relation :

$$\theta = \gamma B_1 t_i$$

avec t_i = durée de l'impulsion.

On vient de réaliser une impulsion d'angle θ .

Il y a deux cas particuliers importants : l'impulsion de 90° qui amène l'aimantation globale M_0 dans le plan perpendiculaire à l'axe z et l'impulsion de 180° qui retourne l'aimantation M_0 (figure 3).

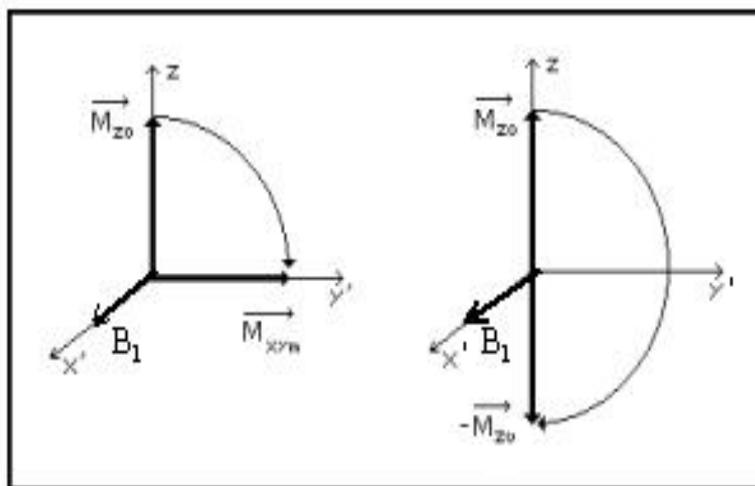


figure 3 : Les impulsions les plus employées 90° et 180°

Nous n'envisagerons par la suite que ces deux cas remarquables.

1.1.3. Excitation et détection de la résonance

Il est bien établi¹ qu'une impulsion radiofréquence est équivalente à deux champs magnétiques tournant en sens inverse à la même fréquence. L'un de ces champs, tournant à contre sens par rapport aux spins, aura un effet négligeable sur ceux-ci quelle que soit sa fréquence. Par contre la seconde composante tournant en phase avec les spins aura une action forte en particulier si elle tourne à la fréquence de Larmor.

Dans le cas d'une impulsion de 90° , l'aimantation aura basculée dans le plan $x'Oy'$ et tournera à la fréquence de Larmor. Ce mouvement provoquera une variation de flux dans une bobine placée selon l'axe Oy' (bobine réceptrice) (figure 4 partie droite).

Un courant induit sera détecté, amplifié et analysé.

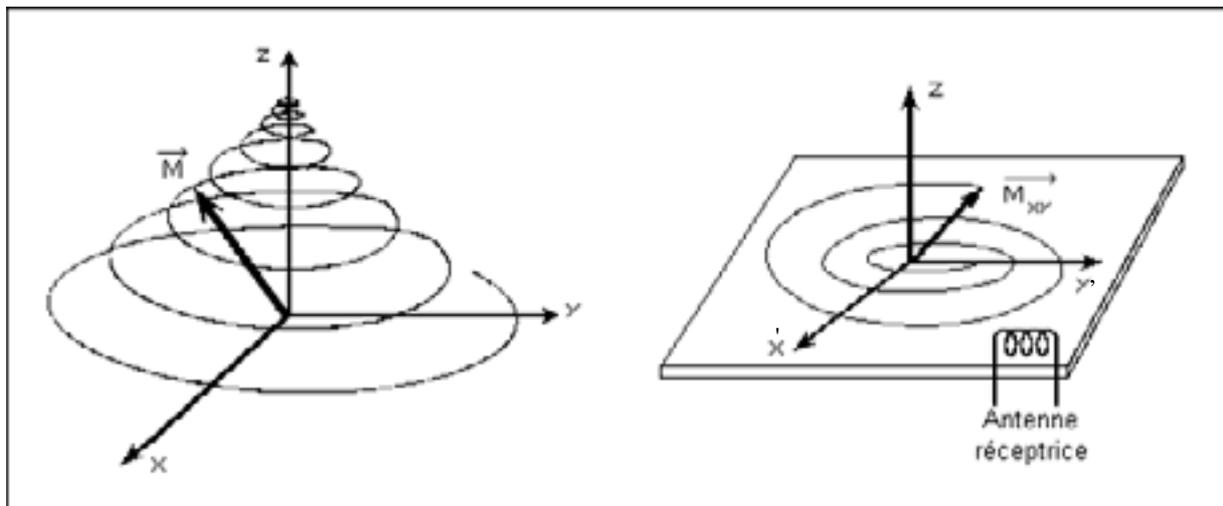


figure 4 : Précession du vecteur d'aimantation et antenne de réception

La situation est différente pour une impulsion de 180° . En effet, aucune aimantation n'apparaîtra dans le plan $x'Oy'$, le détecteur ne sera pas sollicité. Il faut ajouter une nouvelle impulsion dite de lecture qui basculera l'aimantation de 90° conduisant ainsi à un signal détectable.

Immédiatement après la fin des impulsions à π ou $\pi/2$, le système ne sera plus soumis qu'à B_0 et sera donc hors d'équilibre. Il va retourner vers un état stable selon des processus dits de relaxation.

1.2. Les processus de relaxation

Le modèle vectoriel permet une description grossière et très imagée du phénomène de relaxation. Nous décrirons plus particulièrement le retour à l'équilibre du système de spin après une impulsion à 90° .

Immédiatement après l'impulsion, l'aimantation nucléaire est située dans le plan $x'Oy'$, perpendiculaire à B_0 . Elle va donc continuer à tourner autour de la direction z mais va progressivement tendre à se réaligner avec B_0 (figure 4).

L'extrémité du vecteur décrit une spirale qui le ramène vers sa position d'équilibre. Ce mouvement complexe peut être analysé en suivant le devenir des composantes de l'aimantation dans le plan $x'Oy'$ et le long de l'axe z .

Dans le plan $x'Oy'$, l'aimantation transverse $M_{x'y'}$ est la résultante des composantes des aimantations de chaque noyau. Après l'impulsion, le champ B_1 est nul et les spins perdent leur cohérence de phase. Leurs composantes vont progressivement se répartir de façon aléatoire sur le cercle de centre O .

En conséquence, l'aimantation résultante $M_{x'y'}$ va s'annuler très rapidement, bien avant que l'aimantation globale ne se soit réalignée avec B_0 . Cette variation suit en général une loi exponentielle de la forme :

$$M_{x'y'} = M_0 \exp(-t/T_2).$$

avec T_2 : temps de relaxation transverse ou spin-spin.

On peut montrer que ce processus de relaxation transverse ou spin-spin s'effectue à énergie de spins constante.

Si l'on considère maintenant la variation de l'aimantation selon B_0 (aimantation longitudinale) le retour à l'équilibre s'effectue par perte d'énergie de spins qui reviennent sur le niveau d'énergie le plus bas. L'énergie cédée par le système des spins est cédée à l'ensemble des particules présentes, appelé réseau. La relaxation suit aussi en général une loi exponentielle de la forme :

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)).$$

avec T_1 : temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau.

En ce qui concerne les valeurs des T_1 et T_2 , on constate que si l'aimantation est rétablie selon z , elle ne peut pas avoir de composante dans le plan xOy . A l'inverse la perte de cohérence de phase peut être rapide, la composante M_{xy} s'annule alors rapidement (T_2 court) et l'équilibre selon z n'est pas encore atteint (T_1 long). En conséquence T_2 est toujours inférieur ou égal à T_1 .

L'évolution de l'aimantation selon la direction du champ efficace de radiofréquence B_1 est un paramètre précieux. Si l'aimantation obtenue en champ statique M_0 est orientée dans la direction de B_1 par un procédé quelconque, le système de spins est alors soumis au seul champ efficace tournant $B_{\text{eff}} = B_1$. Le système de spins n'est plus en équilibre thermique et l'aimantation décroît de la valeur de M_0 à la valeur M_1 avec une constante de temps $T_{1\rho}$ appelée temps de relaxation dans le référentiel tournant. Nous aborderons plus en détail ce phénomène de relaxation ultérieurement.

1.2.1. Mesure du temps de relaxation spin-spin ou transversal

1.2.1.1. Le signal d'induction libre

Après une impulsion de $\pi/2$, le vecteur d'aimantation précesse toujours autour de B_0 , il décrit une spirale autour de l'axe Oz.

Une antenne placée sur l'axe y va recueillir le signal électrique engendré par la variation du champ magnétique liée à l'aimantation macroscopique du système. Ce signal électrique aura la forme d'une sinusoïde amortie par l'exponentielle décroissante de constante de temps T_2 ou FID (Free Induction Decay).

Ce signal est décrit par trois paramètres : son amplitude initiale (M_0), sa fréquence, sa constante d'amortissement (T_2^*).

Si le champ B_0 était parfaitement homogène et si l'échantillon placé dans ce champ n'induisait aucune inhomogénéité, la courbe de décroissance de la composante transversale permettrait d'avoir accès directement au temps relaxation T_2 . En fait, le champ B_0 n'a pas la même intensité dans tout l'échantillon et les fréquences de résonance des noyaux des protons varient légèrement avec leur position. Ces différences de fréquence de Larmor augmentent la dispersion des spins. C'est pour cette raison que le FID diminue avec un temps de relaxation apparent (T_2^*) plus court que le T_2 réel.

Une façon de s'affranchir de l'inhomogénéité de B_0 consiste à recourir à la technique d'écho de spin de Hahn.

1.2.1.2. Séquence d'écho de spin de Hahn²

Cette séquence consiste à faire une première impulsion de 90°_x pour amener l'aimantation longitudinale dans le plan transversal, selon l'axe Oy . Les différents noyaux vont alors précesser autour de B_0 avec leur fréquence propre, de telle façon qu'ils se distribuent autour de Oy , certains en retard d'autres en avance.

Une impulsion de 180°_y appliquée au bout d'un temps τ après la perturbation initiale à (90°_x) inverse l'ordre des spins sans modifier leur vitesse angulaire. Après un temps d'attente τ , identique au précédent, on assiste à la refocalisation des spins. Le signal qui s'était éteint rapidement en raison de l'hétérogénéité du champ est récupéré après le temps 2τ . Son intensité est plus faible simplement en raison des phénomènes de relaxation.

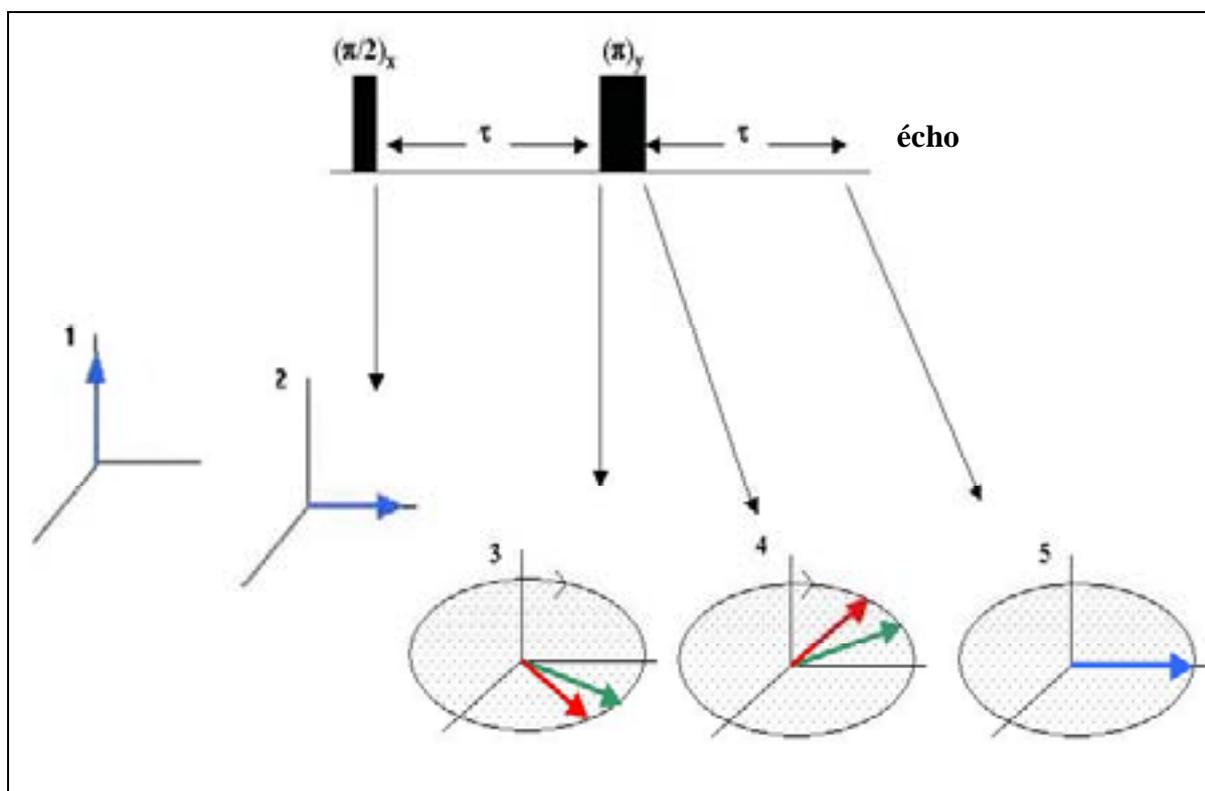


figure 5 : Séquence d'écho de spin

A partir de plusieurs mesures, effectuées pour différents τ , le maximum de chaque écho formé est réparti sur une exponentielle ayant un T_2 débarrassé de l'effet d'inhomogénéité du champ. Cependant cette analyse ne tient pas compte des phénomènes de diffusion des particules dans le volume étudié.

En effet, si durant le processus de refocalisation, les molécules se déplacent passant d'une position X à une position X', pour laquelle l'induction est différente de ce qu'elle était dans la position X, le signal alors recueilli tiendra compte d'un phénomène supplémentaire de diffusion. Toutefois, il est possible d'éliminer ce facteur perturbateur, si au lieu d'une seule impulsion à 180° au temps τ , on applique toute une séquence de ces impulsions.

1.2.1.3. La séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill³

Ce sont Carr et Purcell⁴ qui ont proposé l'idée d'un train d'impulsions de 180°_x afin de minimiser les effets de diffusion. La modification apportée par Meiboom et Gill au train d'impulsions de Carr et Purcell consiste à déphaser de 90° toutes les impulsions de radio-fréquence à π .

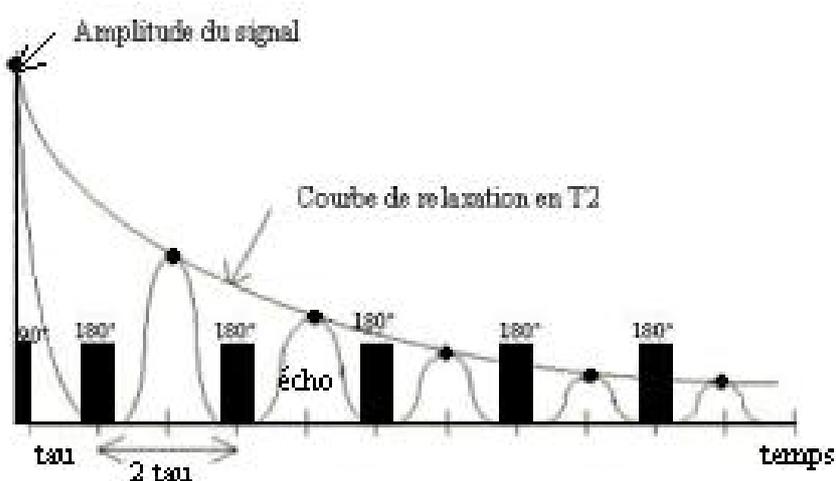


figure 6 : Séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill

Ce changement de phase réduit les conséquences de l'imperfection des impulsions à π .

1.2.2. Mesure du temps relaxation spin-réseau ou longitudinal

Dans la mesure où la bobine réceptrice n'enregistre que des variations de l'aimantation magnétique transversale (dans le plan de l'axe de la bobine), il n'est pas possible d'observer directement des variations de la composante longitudinale. Il faudra donc rajouter une impulsion de 90° afin de basculer l'aimantation dans le plan $x'Oy'$ (impulsion de lecture).

Plusieurs méthodes⁵ permettent la détermination des temps T_1 . La méthode la plus employée est la technique dite d'inversion-récupération.

1.2.2.1. L'inversion-récupération⁶

Une première impulsion de 180° appliquée au système à l'équilibre, inverse l'aimantation le long de l'axe O_z , qui passe de $+M_0$ à $-M_0$, tandis que l'aimantation transversale reste nulle. Au bout d'une période d'évolution τ l'état de l'aimantation longitudinale est lu au moyen d'une impulsion de 90° qui la convertit en une aimantation transversale. Un signal de précession libre est alors observé. La valeur initiale de ce signal est proportionnelle à la valeur de M_{xy} , c'est-à-dire à la valeur de M_z à l'instant τ . En répétant cette séquence avec des valeurs différentes de τ , on obtient une courbe de relaxation $M_z = M_0(1-2\exp(-t/T_1))$ qui décrit le retour de M_z à sa valeur d'équilibre M_0 . Cette mesure de T_1 n'a de sens que si un temps d'attente suffisamment long pour que le système revienne à l'équilibre, généralement de l'ordre $5*T_1$, est respecté entre deux expériences consécutives.

D'autres méthodes ont été également mises au point pour mesurer le temps de relaxation longitudinal.

1.2.2.2. La saturation-récupération^{7,8}

Un train d'impulsion de $\pi/2$ est appliquée au système. Ce qui a pour effet d'annuler l'aimantation longitudinale dans le plan transverse, la saturer. Au bout d'un temps τ , une impulsion de 90° est appliquée, M vaut alors $M(\tau)$, c'est la récupération. On répète cette

séquence avec des valeurs différentes de τ en respectant un temps d'attente au moins égal à $5 \cdot T_1$ pour permettre à l'aimantation longitudinale de totalement se récupérer. Pour chaque τ , on aura une valeur de M correspondante et la courbe de relaxation $M_z = M_0(1 - \exp(-t/T_1))$.

1.2.3. Mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$ ⁹

Il existe une relaxation spin-réseau en présence de champ de radio-fréquence à la fréquence de résonance. Une impulsion classique $(\pi/2)_x$ amène l'aimantation selon l'axe y' du repère tournant. A l'instant où cesse cette impulsion, un champ de radio-fréquence B_1 de durée τ et déphasé de 90° par rapport à la première est appliqué. Durant cette période, l'aimantation doit précesser autour de B_1 . Comme elle lui est colinéaire, elle ne peut qu'être stationnaire selon l'axe y' du référentiel tournant et décroît exponentiellement selon une constante de temps $T_{1\rho}$. On dit qu'elle est verrouillée "spin-lock". Cette décroissance est décrite par la relation : $M(t) = M_0 \exp(-t/T_{1\rho})$.

Dans la pratique, le signal est mesuré, au cours d'expériences successives, pour différentes valeurs de τ .

1.2.4. Mécanismes de relaxation

La relaxation nucléaire est la réponse du système de spins à une variation rapide du champ B_0 ou du champ de radio-fréquence B_1 . Elle est liée à l'établissement de l'équilibre thermique entre le système de spins et le milieu, c'est-à-dire à l'échange d'énergie spin-réseau. Le seul moyen qu'ont les noyaux pour retourner à l'état fondamental est la dissipation de leur excès d'énergie dans le réseau (environnement magnétique du noyau).

Pour des échantillons liquides, il y a au sein du réseau des mouvements moléculaires de grande amplitude et de nature aléatoire dus aux collisions moléculaires. Ces mouvements comprennent généralement : la réorientation par rotation des molécules individuelles, la translation relative des molécules les unes par rapport aux autres, les mouvements d'échange chimique d'atomes ou de groupes d'atomes d'une molécule à une autre.

Il existe plusieurs sources d'interactions qui couplent les spins nucléaires avec le réseau. Le mécanisme de relaxation dominant est l'interaction dipolaire (intra- et inter-moléculaire).

Le processus de relaxation intra-moléculaire implique que l'énergie soit transférée au sein de la même molécule, tandis que le processus de relaxation inter-moléculaire met en jeu des noyaux de molécules différentes. Ce mécanisme de relaxation est dû à l'interaction dipôle-dipôle à travers de l'espace entre les moments magnétiques associés aux spins nucléaires.

Il peut également exister des interactions dipolaires entre les spins nucléaires et les électrons non appariés d'espèces telles que les impuretés paramagnétiques. On suppose que chaque noyau subit en plus du champ principal appliqué, un "petit" champ magnétique dont l'amplitude et/ou l'orientation changent de manière soudaine et imprévue à des intervalles de temps aléatoires.

Il est d'usage de faire une approximation grossière en caractérisant ce mouvement aléatoire des molécules par un paramètre τ_c : temps de corrélation.

Il peut être défini de plusieurs manières selon le problème considéré. Supposons qu'une molécule bouge de temps en temps et passe ainsi d'une orientation à une autre quasi instantanément, il y aura alors une certaine distribution de temps d'attente entre chaque mouvement. Le temps de corrélation correspond au temps d'attente le plus court.

τ_c incorpore l'ensemble des influences qui s'exerce sur les mouvements moléculaires. Aussi il sera fonction de la masse moléculaire, de la viscosité du milieu, de la température....

Un τ_c court caractérise un mouvement rapide et un τ_c long un mouvement lent.

Il est essentiel de connaître la distribution des fréquences de ces champs fluctuants et donc des mouvements moléculaires auxquels ils sont associés.

Cette distribution est donnée par une fonction $J(\omega)$ appelée densité spectrale.

Elle prend généralement la forme : $J(\omega) = 2\tau_c / (1 + \omega^2\tau_c^2)$

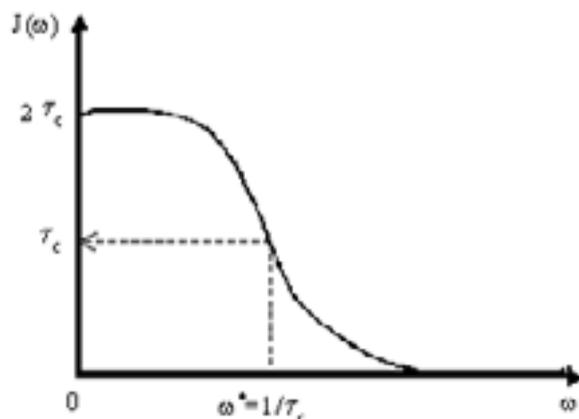


figure 7 : Densité spectrale en fonction de la fréquence

C'est une fonction décroissante de la fréquence des mouvements moléculaires. Sa largeur en fréquence ($1/\tau_c = \omega^*$) est de l'ordre de l'inverse du temps de corrélation. $J(\omega)$ devient petit lorsque $\omega > \omega^*$. Il faut noter que l'aire délimitée par la courbe est constante et indépendante de τ_c . Pour diverses valeurs de τ_c on peut tracer les courbes suivantes :

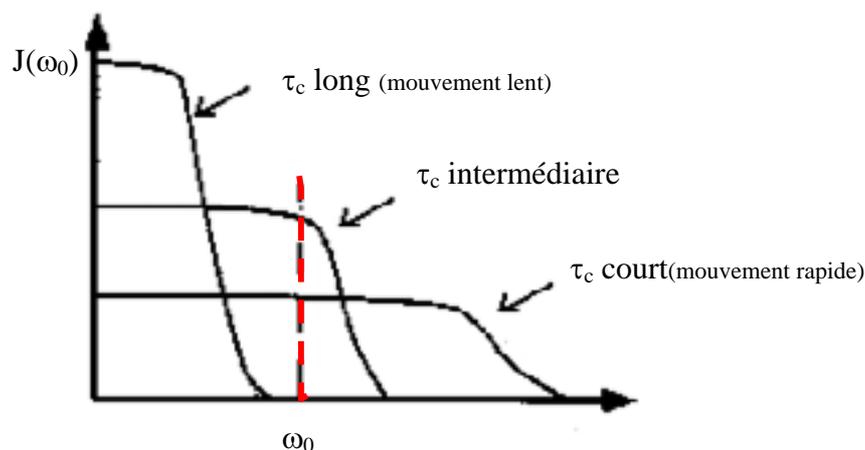


figure 8 : Efficacité de la relaxation en fonction de la mobilité moléculaire

Aussi lorsque le mouvement moléculaire s'accélère, τ_c diminue et la fonction de densité spectrale est distribuée sur une grande gamme de fréquence. Lorsque le mouvement moléculaire ralentit, τ_c augmente, la largeur de la fonction de densité spectrale se réduit.

Considérons maintenant l'effet du temps de corrélation sur T_1 et T_2 .

1.2.4.1. Relaxation spin-réseau ou longitudinale

Le processus correspond à une transition de spin du niveau β vers le niveau α . Cette transition est stimulée par des perturbations du champ électrique se produisant à la fréquence de Larmor. En conséquence la vitesse de relaxation $R_1 = 1/T_1$ sera proportionnelle à $J(\omega_0)$ (ω_0 correspond à la fréquence de Larmor du noyau étudié). Pour des mouvements rapides, τ_c est court, $J(\omega)$ sera faible pour toutes les valeurs de ω , notamment pour ω_0 . La vitesse de relaxation sera faible d'où T_1 grand.

De même pour un mouvement lent, τ_c sera grand, $J(\omega_0)$ sera faible, R_1 également, T_1 sera grand (figure 8).

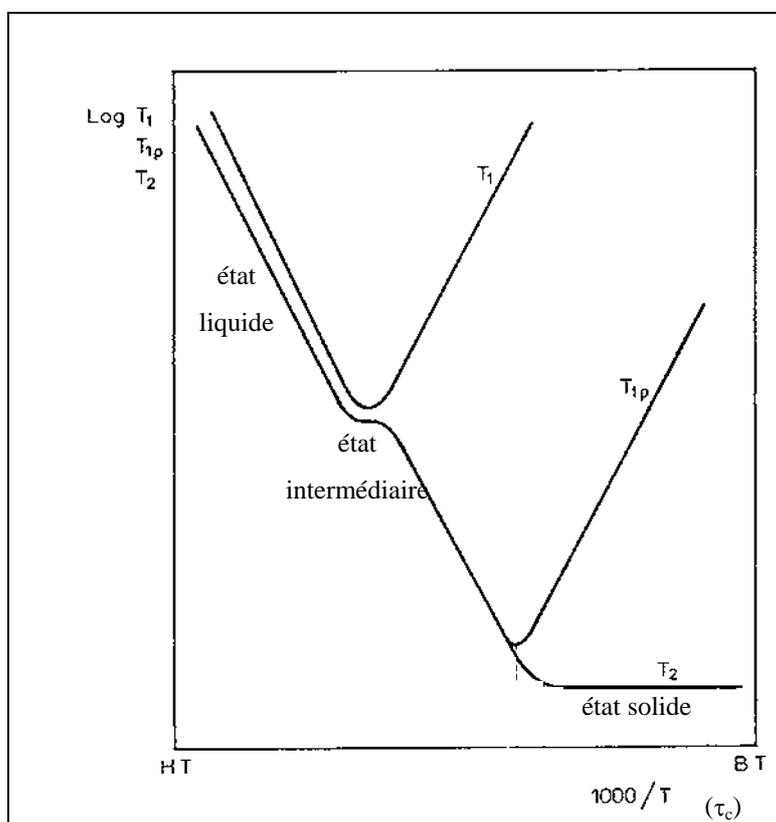


figure 9 : Effet de temps de corrélation sur T_1, T_2 et $T_{1\rho}$.

Pour des valeurs intenses de τ_c , la valeur de $J(\omega_0)$ pourra être grande ainsi que la vitesse de relaxation, T_1 sera petit.

La figure 9 nous montre l'évolution des ces différentes constantes en fonction de la température et les différents états rencontrés.

La courbe $T_1 = f(\tau_c)$ passera par un minimum.

1.2.4.2. Relaxation spin-spin ou transversale.

Ce phénomène est lié à la perte de cohérence de phase des spins qui intervient après l'impulsion à 90° . Le déphasage se produit lorsqu'un spin est sous l'influence d'un champ effectif différent de B_0 .

Soit b un champ qui s'ajoute vectoriellement à B_0 . Le champ effectif sera $B = B_0 + b$ et sa fréquence de Larmor $\nu'_0 = (\gamma/2\pi)(B_0+b)$ sera différente de celle des autres noyaux. L'origine de b peut être trouvée dans les fluctuations aléatoires du réseau. Pour que l'influence de ce champ puisse se faire sentir il doit agir suffisamment longtemps sur le noyau considéré. Ce seront les mouvements les plus lents qui seront les plus efficaces sur la relaxation spin-spin. La théorie complète montre que la vitesse de relaxation transverse $R_2 = 1/T_2$ est proportionnelle à $J(0)$. Sur la figure 8 on observe que $J(0)$ décroît de façon monotone lorsque τ_c diminue. En conséquence T_2 variera de façon monotone avec τ_c (figure 9).

2. La RMN impulsionnelle à bas champ, "domaine temps"

La principale différence entre la RMN haute résolution et la RMN domaine temps doit être faite non pas en terme de "qualité" mais plutôt en terme "d'utilisation".

La RMN haute résolution est particulièrement adaptée à la détermination de la structure moléculaire de composés définis rencontrés à l'état pur ou en mélange. Dans ce but, il est important de faire apparaître les différences "d'environnement électronique" des divers noyaux d'une molécule. Les différences de déplacements chimiques sont d'autant plus grandes que le champ B_0 est plus élevé. Ce qui explique la volonté d'utiliser des champs magnétiques de plus en plus intenses.

Comme on travaille dans le domaine des fréquences, la transformée de Fourier est nécessaire. Les signaux seront d'autant plus facilement discernables qu'ils seront fins. Pour se rapprocher le plus possible de la largeur "naturelle" du signal, il faut que le champ B_0 soit stable et très

homogène. Pour y parvenir, il faut prendre un ensemble de dispositions à la fois coûteuses et contraignantes.

La RMN domaine temps convient parfaitement à l'examen d'une propriété globale d'un milieu dont les constituants sont les uns en phase liquide, les autres en phase solide. La mesure repose sur la différence de mobilité des molécules entre les deux phases, différence qui trouve sa traduction dans le signal d'induction libre.

L'information est extraite à partir du signal variant dans le domaine temps et dépourvu d'information fréquence, on n'utilise donc pas la transformée de Fourier. Comme il n'est plus nécessaire de distinguer les différences de déplacements chimiques, le champ B_0 peut être réduit (0.47 Tesla soit 20 MHz) et les conditions d'homogénéité du champ deviennent moins sévères. Ces avantages sont déterminants lorsqu'il faut opérer sur site industriel.

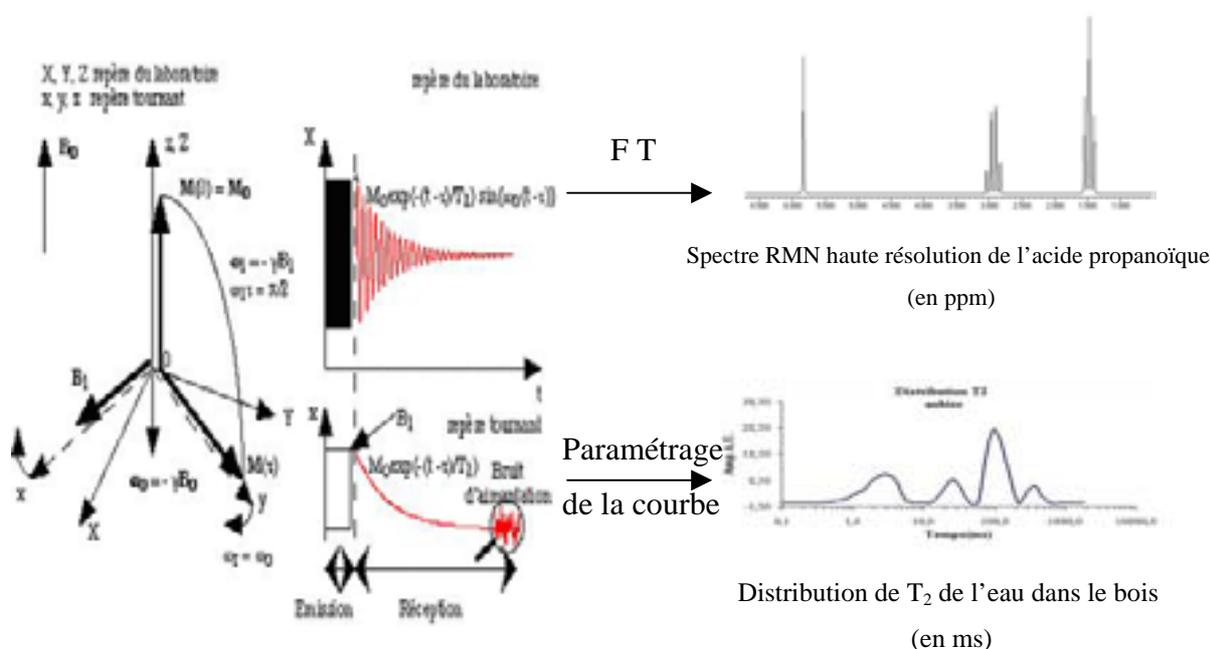


figure 10 : RMN haute résolution et RMN domaine temps

Cependant l'homogénéité du champ doit rester dans des limites étroites et être strictement contrôlée.

Du fait de la faible intensité du champ B_0 , les différences éventuelles de déplacements chimiques sont très atténuées, il existe donc une fréquence de Larmor "moyenne" de l'échantillon. Le signal étant détecté à cette fréquence là, les modulations sinusoïdales disparaissent.

En RMN domaine temps, les différentes séquences impulsionsnelles classiques telles que : Carr-Purcell-Meiboom-Gill, écho de spin de Hahn, Free Induction Decay, Inversion-Récupération, Saturation-Récupération sont également utilisées.

L'évolution de ces courbes de relaxation est le reflet de différents phénomènes au niveau moléculaire. Ils permettent d'accéder à des paramètres divers tels que la teneur en eau, le pourcentage de matière grasse ou des caractéristiques plus subtiles telles que l'authenticité d'origine de l'échantillon^{10,11}.

La RMN domaine temps est une technique très utilisée dans les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et chimiques pour le contrôle qualité^{12,13}. Les paramètres RMN tels que le temps de relaxation longitudinal T_1 et le temps de relaxation transverse T_2 peuvent être corrélés à des paramètres de qualité tels que le pourcentage de solide, la teneur en eau, l'état d'hydratation¹⁴, le degré d'insaturation des huiles ou encore à la vitesse de diffusion moléculaire¹⁵.

-
- ¹ F.R. Verdun, A.G. Marshall, Transformée de Fourier. Dans : Applications en RMN et IRM, Masson, Paris, 1995
- ² E.L. Hahn, Spin echoes, Phys. Rev., 80, 580-594 (1950)
- ³ S. Meiboom, D. Gill, Modified spin-echo method for measuring nuclear magnetic times, Rev. Sci. Instr., 29, 688-691 (1958)
- ⁴ H.Y. Carr, E.M. Purcell, Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic experiments, Phys. Rev., 94, 630-638 (1954)
- ⁵ V.J. McBrierty, K.J. Packer, Nuclear magnetic resonance in solid polymers, Cambridge, Solid State, Science Series, Cambridge University press, 1993
- ⁶ R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein, D.E. Phelps, Measurement of spin relaxation in complex systems, J. Chem. Phys., 48, 3831-3832 (1968)
- ⁷ E.D. Becker, J.A. Ferretti, R.K. Gupta, G.H. Weiss, The choice of optimal parameters for measurement of spin-lattice relaxation times. II. Comparison of saturation recovery, inversion recovery and fast inversion recovery experiments, J. Magn. Res., 37, 381-394 (1980)
- ⁸ G.H. Weiss, R.K. Gupta, J.A. Ferretti, E.D. Becker, The choice of optimal parameters for measurements of spin-lattice relaxation times. Mathematical formulation, J. Magn. Res., 37, 369-379 (1980)
- ⁹ D.C. Ailion, NMR and ultraslow motions. Dans : Advances in Magnetic Resonance, vol 5, Ed. by J.S. Waugh, Academic Press, New York, 1971
- ¹⁰ J.C. Vanden Enden, A.J. Haighton, K. Van Putte, L. F. Vermaas, D. Waddington, A method for the determination of the solid phase content of fats using pulse nuclear magnetic resonance, Fette Seifen Anstrichmittel, 80, 180-186 (1978)
- ¹¹ K. Van Putte, J. Van Enden, Fully automated determination of solid fat content by pulsed NMR, J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 316-320 (1974)
- ¹² D.N. Rutledge, Chimie et résonance magnétique nucléaire "domaine temps", Analisis, 25, M9-M14 (1997)
- ¹³ F. Mariette, P. Maignan, P. Marchal, La RMN bas champ : un capteur pour le suivi de l'acidification des laits, Analisis, 25, M24-M27 (1997)
- ¹⁴ A. Davenel, P. Schuck, P. Marchal, Cinétiques de réhydratation et capacités de rétention d'eau de poudres mesurées par relaxométrie, Analisis, 25, M21-M23 (1997)
- ¹⁵ D.N. Rutledge, D. Tomé, La résonance magnétique nucléaire. Dans : Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires, Ed. by G. Linden, Lavoisier, Paris, 1991

Chapitre III

La relaxométrie et le bois

Chapitre III

La relaxométrie et le bois

Il est bien connu que les propriétés physiques et chimiques des matériaux aussi divers que le bois, les polymères synthétiques ou les produits alimentaires dépendent de façon très stricte de la présence d'eau à l'intérieur de la matrice¹. Le cas des biopolymères est particulièrement important et a fait l'objet de nombreuses études notamment par relaxométrie².

Dans nos travaux, nous concentrerons notre attention sur l'aspect moléculaire des phénomènes. Ainsi nous allons limiter la présentation des théories à ce domaine.

1. Théorie de la sorption de l'eau dans les biopolymères

Deux modèles principaux sont proposés. Le premier utilise le concept de condensation multicouche d'eau à la surface du matériau. Le second considère une solution d'eau dans un polymère.

1.1. Modèles dérivés de la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET)³

Les modèles considèrent que l'adsorption d'eau s'effectue selon une dispersion multicouche. La couche primaire, en interaction directe avec le bois, présente des propriétés physico-chimiques particulières et les couches suivantes ont des caractéristiques de l'eau pure. Dent⁴ a modifié cette image en 1977 en imaginant que les couches secondaires ont

toutes les mêmes propriétés thermodynamiques mais qu'elles sont différentes de celle de l'eau pure et de la couche primaire. Ce modèle semble plus général que les modèles BET classiques et permet de retrouver l'allure sigmoïde et les valeurs des isothermes expérimentales de sorption.

1.2. Modèles de Hailwood et Horrobin

Ces auteurs proposent un modèle qui considère que le processus de sorption est gouverné par la formation d'hydrates entre l'eau et des éléments de structure particulière du polymère⁵. Le mélange eau, hydrate de polymère et polymère constitue une solution solide. Les deux constituants eau et polymère existent sous forme de deux phases, l'eau dissoute dans la phase solide est considérée comme très mobile. Ce modèle permet de retrouver également l'allure des isothermes de sorption.

1.3. Mobilité et propriétés de l'eau au contact d'un biopolymère

Les divers modèles présentés rapidement conduisent tous aux mêmes types d'interactions intermoléculaires entre l'eau et les biopolymères. La situation a été décrite par Ling en 1962⁶. La mobilité des molécules d'eau est modifiée sous l'influence des groupes hydrophiles (NH₂, OH, COOH, ...) des macromolécules. Le matériau anhydre adsorbe de l'eau pour former une monocouche de molécules d'eau. Cette monocouche se constitue par formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les groupes polaires de la surface. L'eau est pratiquement immobilisée dans cette monocouche et se comporte comme un constituant solide ou comme de la glace. Lorsque l'échantillon adsorbe davantage d'eau, les couches supplémentaires se lient à la monocouche précédente toujours par liaison hydrogène pour former un système multicouche. La nature et les caractéristiques des différentes couches sont très mal connues en raison de la complexité des structures. Les définitions sont imprécises comme le montre le flou des descripteurs utilisés. La littérature scientifique contient les termes d'eau "liée", "libre", "structurée", "non gélive", "type glace", "d'hydratation" pour décrire les divers états ou mobilité de l'eau dans le biopolymère. On peut considérer que la mobilité de l'eau diminue lorsque l'on s'approche de la surface selon un continuum de propriétés. Ce modèle couramment admis, peut se simplifier en définissant "l'eau libre" comme ayant les propriétés de l'eau pure. Le terme "d'eau liée" ne concernerait que la

première couche et les couches les plus proches de la surface. La distinction entre l'eau libre et l'eau liée est alors arbitraire et l'existence éventuelle d'un continuum n'est pas envisagée.

La description de Ling présente malgré tout un inconvénient car elle néglige le fait que l'eau est un liquide fortement structuré.

1.4. Structure de l'eau : théorie des clusters oscillants

Le problème de la structuration de l'eau a fait l'objet de multiples études⁷. Ces problématiques ont été appliquées au cas de la matière lignocellulosique par Hartley et ses collaborateurs en 1992⁸ et en 1993⁹.

Le modèle initial de Nemethy et Scheraga¹⁰ modifié par Lentz et al¹¹ imagine que les molécules d'eau, à l'état liquide, s'associent pour former des "clusters" pouvant inclure jusqu'à 6 molécules d'eau dans des structures linéaires ou cycliques. On identifie des clusters de type solide (tétra, penta, et hexamères) et de type liquide (di, tri et pentamères en étoile)¹² qui échangent constamment des molécules d'eau. L'eau apparaît donc comme un mélange d'espèces distinctes en équilibre rapide les unes avec les autres. La durée de vie "des clusters oscillants"¹³ serait de l'ordre de 10^{-12} s.

Au voisinage d'une surface, ces équilibres seraient perturbés. Les dimères, trimères et tétramères s'associeraient aux groupes polaires présents. Les autres clusters, plus volumineux seraient exclus.

2. Etude des interactions eau-bois par relaxométrie

L'intérêt des techniques de la résonance magnétique nucléaire pour l'étude des interactions entre l'eau et les constituants de la matière cellulosique est apparu dès le début des années 60. L'étude de plusieurs types de cellulose effectuée par Swanson et al en 1962¹⁴ a montré que cette méthode permettait d'une part de caractériser les mouvements de l'eau et d'autre part de distinguer une eau associée au solide d'une eau plus libre.

Ogiwara et al^{15,16} ont confirmé la présence de divers types d'eau et observé qu'à partir d'une température critique, caractéristique de l'échantillon étudié, les interactions eau-cellulose étaient particulièrement importantes.

Selon Carles et Scallan¹⁷, une partie de l'eau présente est "destructurée et liée aux surfaces accessibles". La teneur en eau liée ne doit pas excéder 0.23g/g de bois pour le sapin. La quantité d'eau liée correspond à une couche monomoléculaire sur les surfaces accessibles. Ceci conduit les auteurs à utiliser les techniques de RMN pour déterminer les surfaces à l'état humide. Ces travaux présentent des limitations sévères en raison des incertitudes sur les largeurs de raies, donc sur les T_2 observés. Des avancées importantes ont été réalisées avec l'introduction des techniques impulsives.

Child en 1972¹⁸ utilise les techniques impulsives couplées à des effets de température. Il mesure les T_1 et T_2 de diverses celluloses et met en évidence des discontinuités dans les variations de T_2 en fonction de la température. Pour une cellulose très amorphe la discontinuité se produit à 273 K, ce qui traduit la cristallisation de l'eau. Les celluloses très cristallines ne présentent de discontinuités qu'à des températures de 243 K. Ceci met clairement en évidence le rôle de la surface sur le comportement de l'eau.

Une contribution déterminante a été faite par Froix et Nelson¹⁹ qui détectent et identifient quatre types d'eau en relation avec la cellulose à partir du signal d'induction libre :

- l'eau liée primaire et l'eau liée secondaire

- l'eau libre qui existe même pour des teneurs en eau très faibles et augmente fortement au point de plastification

- l'eau pure.

La présence d'eau libre en dessous du point de plastification est un résultat important qui suggère la présence de multicouches d'eau à la surface ou dans des microcavités de la structure fibreuse.

En 1977, Hsi et al²⁰ ont utilisé les techniques de la RMN impulsive pour analyser le temps de relaxation spin-spin de l'eau dans des échantillons de sciure de bois équilibrés.

Lorsque l'humidité des échantillons était inférieure au point de saturation des fibres, une seule constante de temps a été trouvée à partir de la courbe de relaxation CPMG. Au-dessus de ce seuil, deux composantes ont été mesurées. Ils ont attribué l'un de ces temps de relaxation à l'eau liée à la structure du bois et l'autre à l'eau dans les lumens des trachéides.

Ils ont également étudié l'effet de la température sur l'amplitude du signal d'induction libre et ont montré que pour les échantillons ayant une teneur en eau inférieure à 0.38 g/g il n'y avait pas de phénomène de cristallisation de l'eau alors qu'avec des humidités supérieures (à 0.38 g/g) la cristallisation de l'eau était observée. Ce phénomène se traduisait par une diminution brutale de l'intensité du signal. Cette diminution était en fait due au changement de mobilité des protons de l'eau. L'eau liquide sous l'effet de la température change de phase,

devient solide. Les protons de la glace ont un T_2 très court (approximativement de 6 μs) et un T_1 très long. Aussi, ces protons de la glace ne sont pas observés lors de ces mesures d'où une diminution de l'intensité du signal.

Sharp et al²¹ ont étudié l'intensité du signal d'induction libre dans le temps et ont attribué la première partie du signal, qui décroît très vite (éteint au bout de 35 μs) à la partie solide du bois et la deuxième partie du signal (supérieure à 35 μs) à la contribution des protons des molécules d'eau présentes dans le bois.

A partir d'un étalonnage, ils ont mesuré la teneur en eau du bois d'érable et d'épicéa en débutant l'acquisition du signal après l'extinction de la phase solide (50 μs) prenant ainsi en compte uniquement le signal de l'eau. Cette étude est intéressante car elle permet de mesurer l'humidité du bois mais ne permet pas de différencier les divers types d'eau présents dans le matériau.

Afin de contourner ces difficultés, ces mêmes auteurs proposent d'utiliser la séquence de CPMG²². Pour des teneurs en eau inférieures à 30% le signal suit une loi monoexponentielle. Au-dessus de cette valeur, la réponse est caractéristique d'un système à trois constituants. Un temps de relaxation très court correspondant au solide est accompagné de la réponse d'une eau liée ($T_2 \approx 1.5$ ms) et d'une "eau libre" dont le temps de relaxation augmente avec la teneur en eau (jusqu'à 50 ms pour une teneur en eau de 160%). L'eau libre n'est observée ici que pour des teneurs en eau supérieures à 30%. Ceci est en contradiction avec les résultats de Froix et Nelson. La différence observée pourrait provenir du fait que Sharp et al étudient le bois. Aussi la présence de lignine et peut être d'extractibles doit modifier le comportement du système cellulosique modèle objet de l'étude de Nelson et Froix.

Les recherches se sont accélérées avec les travaux de Menon et al²³. Ils proposent une technique simple pour déterminer la teneur en eau du bois. Pour cela ils imaginent de calculer à partir de sa composition chimique connue, la densité des protons de l'échantillon de bois et de déterminer directement la teneur en eau. Notons cependant que cette technique ne prend pas en considération la présence d'extractibles qui peut être une source d'erreur importante. Ils observent également que le signal doit être déconvolué en trois composants. La composante rapide ($T_2 \approx 2$ à 8 ms) est attribuée à l'eau incluse dans et sur les polymères de la paroi. Les deux autres T_2 (de l'ordre de 20 à 50 ms et de 100 à 800 ms) sont révélateurs "d'eau libre". C'est-à-dire d'une eau prisonnière respectivement dans les lumens du bois d'été et du bois de printemps. Ce résultat est important dans la mesure où il propose une méthode

d'imagerie RMN²⁴ basée sur les T_2 . De plus, les trois réservoirs d'eau sont en échange lent par rapport aux temps RMN et l'on constate que de l'eau libre reste dans les lumens jusqu'à une teneur en eau de l'ordre de 9 %.

L'équipe de Mackay a poursuivi ses recherches en proposant de décomposer le signal CPMG en une somme infinie d'exponentielles²⁵. Ce travail est un apport intéressant. Les auteurs indiquent d'une part que " les différents types de bois...sont distinguables sur la base de la forme des spectres T_2 ...". D'autre part, ils mentionnent qu'ils ont cherché à augmenter le rapport signal/bruit qui a une grande influence sur l'allure des spectres T_2 . Cependant une étude critique de la méthode de traitement mathématique aurait été nécessaire.

En 1994, ces même chercheurs²⁶ étudient le bois du douglas dans le domaine hygroscopique et retiennent une distribution bimodale des T_2 obtenues par traitement continu par rapport à une distribution quadrimodale découlant d'une somme discrète d'exponentielles. Ce travail considère donc qu'il n'y a qu'un seul type d'eau liée ($T_2 = 0.8$ à 2 ms) et conclu que "si deux réservoirs d'eau existent dans les échantillons, c'est-à-dire l'eau d'hydratation et l'eau de solution selon le modèle de Hailwood et Horrodin⁵, alors ils sont en échange rapide à l'échelle du temps RMN".

Mackay et ses collaborateurs²⁷ suivent une démarche originale grâce à laquelle ils mesurent simultanément les T_1 et T_2 de divers échantillons de bois et tracent des diagrammes en deux dimensions (T_1/T_2). Ils mettent aussi en évidence l'importance de la diffusion sur T_1 et T_2 et accèdent à la distinction des tailles des pores.

Parallèlement à ces recherches, il faut mentionner les travaux d'Olek et al²⁸ en 1994 qui distinguent deux types d'eau en dessous du point de saturation des fibres.

3. Modélisation des interactions. Origine des phénomènes observés

L'examen de la bibliographie semble indiquer que la variation des T_2 de l'eau trouve son origine dans l'immobilisation plus ou moins importante des molécules au voisinage des polymères, par interactions dipolaires.

Des critiques ont été formulées à l'égard de cette hypothèse. Les travaux de Hills²⁹ sont particulièrement intéressants. Les auteurs étudient les interactions entre l'eau et la protéine : le lysozyme par relaxométrie. Le T_2 de l'eau suit une variation bimodale traduisant

la présence de deux types d'eau. A côté de l'eau pure en mouvement rapide ($T_{2a} = 2$ s), une eau liée ($T_{2b} = 8.4$ ms) est observée. L'hypothèse communément admise considère que l'eau liée possède des mouvements très ralentis. Hills et ses collaborateurs ont observé que les T_2 varient en fonction du temps d'attente de la séquence de CPMG. Ce résultat s'explique habituellement par un échange de protons entre l'eau et les sites protiques du lysozyme. Si le temps d'attente est court par rapport à la vitesse d'échange on observe les valeurs des T_2 correspondants aux environnements de chaque site. Lorsque le temps d'attente s'allonge, l'échange devient rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN et l'on observe un effet de moyenne entre les valeurs extrêmes des T_2 . Dans les conditions expérimentales seuls les T_2 de l'eau et le T_2 des protons échangeables sont mesurables. Il est inutile de faire appel au concept d'eau "immobilisée". Ceci est confirmé par une étude de relaxométrie sur ^{17}O . Ici il n'y a pas à considérer un échange chimique sur ^{17}O entre l'eau et le lysozyme. On constate que le T_2 de ^{17}O varie de 2 s (eau pure) à 1.3 s en présence de lysozyme. Ce résultat montre que la mobilité de l'eau est bien réduite par la protéine mais n'explique pas les fortes variations observées pour le proton. En conséquence l'hypothèse d'un échange chimique pourrait être retenue.

En résumé, lorsque nous avons entrepris ce travail les méthodes de mesure des temps de relaxation étaient déjà appliquées aux biopolymères y compris le bois. Cependant de nombreux problèmes subsistaient.

En premier lieu, les méthodes mathématiques qui sont un passage obligé n'étaient pas toujours utilisées selon un choix raisonné mais relevaient souvent d'habitudes de travail.

Les auteurs n'étaient pas tous d'accord sur les différents types d'eau détectés et sur la présence de petites molécules (détectables). Par exemple, la présence des extractibles n'avait jamais vraiment été évoquée ou alors considérée comme négligeable. A partir des travaux antérieurs, il n'existe pas de modèle admis de façon générale qui rende compte et permette de prévoir le comportement des systèmes.

Nous avons donc décidé de nous doter d'un modèle mathématique adapté aux problèmes spécifiques de traitement du signal de relaxométrie. Dans une deuxième phase nous avons abordé l'étude des interactions eau-bois.

-
- ¹ S.P. Rowland, Water in polymer, ACS symposium series N° 127, Washington, 1980
- ² M. Billeter, Hydration water molecules seen by NMR and X-ray crystallography, *Prog. NMR Spectr.*, 27, 635-645 (1995)
- ³ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multi-layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319 (1938)
- ⁴ R.W. Dent, A multiplayer theory for gas sorption. Part I : Sorption of a simple gas, *Text. Res. J.*, 47, 145-152 (1977)
- ⁵ A.J. Hailwood, S. Horrobin, Absorption of water by polymers / analysis in terms of a simple model, *Trans. Farad. Soc.*, 42B, 84-92 (1946)
- ⁶ G.N. Ling, A physical theory of the living state, Boston, MA, 1962
- ⁷ F. Franks, The properties of aqueous solutions at subzero temperatures. Dans : Water, A comprehensive Treatise, vol. 7, ed. F. Franks, Plenum Press, New York, 1982
- ⁸ I.D. Hartley, F.A. Kamke, H. Peemoeller, Cluster theory for water in wood, *Wood Sci. Technol.*, 26, 83-99 (1992)
- ⁹ I.D. Hartley, S. Avramidis, Analysis of the wood sorption isotherm using clustering theory, *Holzforschung*, 47, 163-167 (1993)
- ¹⁰ G. Nemethy, H.A. Scheraga, Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. A model for the thermodynamic properties of liquid water, *J. Chem. Phys.*, 36, 3382-3400 (1962)
- ¹¹ B.R. Lentz, A. Hagler, H.A. Scheraga, Structure of liquid water. II. Improved statistical thermodynamic treatment and implications of a cluster model, *J. Phys. Chem.*, 78, 1531-1551 (1974)
- ¹² D.A.I. Goring, The effect of cellulose on the structure of water, *Proceedings, Symposium on Fibre-water interactions in paper-making*, vol. 1, London, September 1977
- ¹³ H.S. Frank, W.Y. Wen, Structural aspects of ions-solvent interaction in aqueous solutions : a suggested picture of water structure, *Disc. Faraday. Soc.*, 24, 133-140 (1957)
- ¹⁴ T. Swanson, E.O. Stejskal, H. Tarkow, Nuclear magnetic resonance studies on several cellulose-water systems, *Tappi*, 45, 929-932 (1962)
- ¹⁵ Y. Ogiwara, H. Kubota, S. Hayashi, N. Mitomo, Studies of water on cellulosic materials by a high resolution NMR spectrometer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1689-1695 (1969)
- ¹⁶ Y. Ogiwara, H. Kubota, S. Hayashi, N. Mitomo, Temperature dependency of bound water of cellulose studied by a high-resolution NMR spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 303-309 (1970)

-
- ¹⁷ J.E. Carles, A.M. Scallan, The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1855-1865 (1973)
- ¹⁸ T.F. Child, Pulsed n.m.r. study of molecular motion and environment of sorbed water on cellulose, *Polymer*, 13, 259-264 (1972)
- ¹⁹ M.F. Froix, N. Nelson, The interaction of water with cellulose from nuclear magnetic resonance times, *Macromolecules*, 18, 726-730 (1975)
- ²⁰ E. Hsi, R. Hossfeld, R.G. Bryant, Nuclear magnetic resonance study of water absorbed on milled Northern white cedar, *J. Colloid Interface Sci.*, 62, 389-395 (1977)
- ²¹ A.R. Sharp, M.T. Riggin, R. Kaiser, M.H. Schneider, Determination of moisture content of wood by pulsed nuclear magnetic resonance, *Wood Fiber*, 10, 74-81 (1978)
- ²² M.T. Riggin, A.R. Sharp, R. Kaiser, M.H. Schneider, Transverse NMR relaxation of water in wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 3147-3154 (1979)
- ²³ R.S. Menon, A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, M. Bloom, A.E. Burgess, J.S. Swanson, An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 1141-1155 (1987)
- ²⁴ R.S. Menon, A.L. Mackay, S. Flibotte, J.R.T. Hailey, Quantitative separation of NMR images of water in wood on the basis of T_2 , *J. Magn. Reson.*, 82, 205-210 (1989)
- ²⁵ C.D. Araujo, A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, K.P. Whittall, H. Le, Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood : application to white spruce, *Wood Sci. Technol.*, 26, 101-113 (1992)
- ²⁶ C.D. Araujo, S. Avrimidis, A.L. Mackay, Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content, A proton magnetic resonance study, *Holzforschung*, 48, 69-74 (1994)
- ²⁷ Y. Xu, C.D. Araujo, A.L. Mackay, K.P. Whittall, Proton spin-lattice relaxation in wood, T_1 related to local specific gravity using a fast-exchange model, *J. Magn. Reson.*, B110, 55-64 (1996)
- ²⁸ W. Olek, R. Guzenda, H.M. Baranowska, K.J. Olszewki, On possible application of nuclear magnetic relaxation measurements to investigation of water penetration into wood, *Proceedings, First European Symposium on non-destructive evaluation of wood*, vol. 1, Hungary, September (1994)
- ²⁹ B.P. Hills, S.F. Takacs, P.S. Belton, A new interpretation of proton NMR relaxation time measurements of water in food, *Food chem.*, 37, 95-111 (1990)

Chapitre IV

Résultats préliminaires

Chapitre IV

Résultats préliminaires

1. Matériels et méthodes

A partir de l'ensemble des travaux rencontrés dans la littérature, nous avons pu mettre en place, une méthodologie afin d'étudier l'eau dans le bois par résonance magnétique nucléaire domaine temps (à 20 MHz).

Cette étude s'est réalisée en deux temps. Tout d'abord nous nous sommes intéressés uniquement à la répartition de l'eau dans le bois, c'est-à-dire à une phase aqueuse dans le bois. Pour cela, les extractibles contenus dans les échantillons de bois de pin maritime ont été extraits et les échantillons ont été par la suite séchés et repris en eau. A partir de ces échantillons, nous avons mis au point une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans le bois, en étudiant différentes séquences RMN ainsi que l'influence de nombreux paramètres.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode à des échantillons de bois verts de pin maritime.

1.1. Préparation des échantillons

Nous avons utilisé des échantillons de pin maritime provenant d'arbres adultes âgés d'environ 50 ans. Des échantillons cylindriques d'aubier et de duramen de 10 mm de long (suivant l'axe des fibres) et de 8 mm de diamètre ont été prélevés dans ces troncs à environ 1m50 du sol. Sauf indication contraire les mesures ont été réalisées à 25°C.

Les échantillons servant à la mise au point de la méthode de dosage ont été extraits par une séquence de solvants, acétone, éthanol, eau, au soxhlet. Chaque extraction a duré 4 heures avec un volume de solvant de 150 mL. Les échantillons sont ensuite séchés à 105°C à l'étuve pendant 24 heures (jusqu'à masse constante). On obtient alors des échantillons d'aubier et de duramen, vidés de leurs extractibles et séchés (masse sèche).

Ces échantillons secs sont ensuite repris en eau.

Du fait des différents états de l'eau dans le bois, nous avons étudié deux gammes d'humidité, en dessous et au-dessus du point de saturation des fibres.

1.1.1. En dessous du point de saturation des fibres

Des échantillons d'aubier secs sont équilibrés par des solutions salines saturées dans une enceinte climatique à température constante de 23°C (adsorption). Un seul type d'eau est alors présent, l'eau liée.

Il y a un équilibre entre la teneur en eau du bois et l'humidité de l'air ambiant. Pour une température donnée, cet équilibre se traduit par une relation entre la teneur en eau et l'humidité relative de l'air. On parle alors d'isothermes de sorption.

La limite supérieure de ce domaine hygroscopique ou point de saturation des fibres est obtenue grâce à une humidité relative proche de 100% (eau distillée).

Les sels qui ont été utilisés pour équilibrer nos échantillons sont répertoriés dans le tableau suivant :

Nom du sel	Humidité relative % à 25°C
Chlorure de Lithium	12
Acétate de potassium	22
Chlorure de magnésium	33
Carbonate de potassium	43
Nitrate de sodium	65
Chlorure de sodium	75
Sulfate d'ammonium	81
Chlorure de potassium	85
Nitrate de potassium	93
Sulfate de potassium	96
Eau	100

Tableau 1 : Les sels et leur humidité relative correspondante à 25°C

Nous avons constitué des solutions salines saturées à partir de ces différents sels.

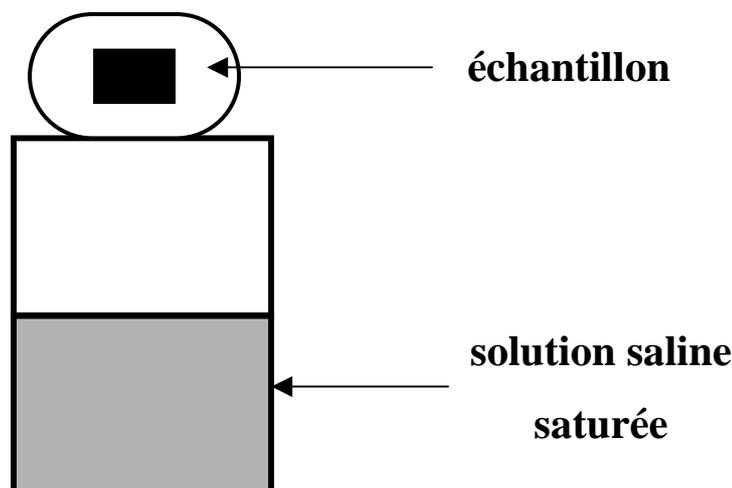


Schéma 1 : Schéma d'une fiole contenant un échantillon de bois à équilibrer

L'échantillon à équilibrer est pesé (masse sèche) puis placé au-dessus de la solution saline. La fiole est ensuite fermée hermétiquement et placée dans une enceinte climatique. La température est réglée à 23°C.

La quantité d'eau adsorbée par ces échantillons est obtenue par pesée de l'échantillon équilibré. Environ un mois est nécessaire pour équilibrer ces échantillons (jusqu'à stabilisation de la masse vérifiée par pesée).

La masse d'eau correspond à la différence de masse entre l'échantillon équilibré et son état anhydre.

$$\text{masse d'eau (g)} = \text{masse échantillon équilibré} - \text{masse échantillon sec}$$

Les pesées ont été effectuées avec une précision de $\pm 0.001\text{g}$.

1.1.2. Au-dessus du point de saturation des fibres

Afin d'obtenir des humidités absolues variables, de 30 % à 150 % environ, des échantillons d'aubier sont dans un premier temps équilibrés à la limite supérieure du domaine hygroscopique (100 % d'humidité relative) puis sont trempés dans de l'eau distillée pendant des temps variables. Ici aussi, la masse d'eau contenue dans les échantillons est obtenue par pesée. Les deux types d'eau, eau liée et eau libre, sont alors présents dans le bois. La masse

d'eau de ces échantillons doit être déterminée juste avant chaque mesure RMN du fait que le bois a tendance à perdre de l'eau pour s'équilibrer avec l'humidité de l'air.

1.2. L'appareillage

Le relaxomètre utilisé est un Minispec PC120 Bruker travaillant en mode impulsionnel. Le champ magnétique est assuré par un aimant permanent de 0.47 Tesla, thermostaté à 40°C. La fréquence de résonance de l'hydrogène est de 20 MHz.

Les impulsions à 90° et 180° durent respectivement 2.85 µs et 5.60 µs. Le temps mort de la sonde de 10 mm est de 7 µs.

Tous les spectres sont enregistrés en "mode magnitude" et le récepteur est équipé d'un système de détection en quadrature de phase. L'appareil est équipé d'un filtre digital et d'un filtre analogique.

La sonde permet l'introduction d'un échantillon de 8 mm de diamètre et de 15 mm de long. Nos échantillons (de 10 mm de long) sont placés au centre de la bobine de manière à ce que l'ensemble de l'échantillon soit considéré lors de la mesure RMN.

Un circuit d'eau contenant un antigel permet d'ajuster la température de l'échantillon. La température de l'échantillon peut donc varier de -20 à +90°C.

Les échantillons (utilisés pour les droites d'étalonnage) avant toute mesure sont thermostatés à 25°C (pendant 2 heures), puis sont placés dans la sonde. Un temps d'attente de 30 minutes est alors respecté avant l'acquisition du signal (temps d'équilibration de l'aimantation).

L'appareil avant toute mesure est calibré par des tubes étalons scellés fournis par Bruker. Ces tubes étalons permettent de régler l'homogénéité du champ, la durée des impulsions (90° et 180°) ...

Plusieurs séquences ont été utilisées pour étudier l'eau dans le bois. Une constante a été particulièrement étudiée, le temps de relaxation spin-spin T_2 .

1.3. Le signal d'induction libre (FID)

Comme l'ont montré Menon et al¹, il est possible de déterminer l'humidité absolue à partir du signal d'induction libre. Ce signal est obtenu après une impulsion de 90_x° et le temps mort de la sonde. 1024 points sont alors recueillis pendant 0.1 ms. Ce signal contient à la fois

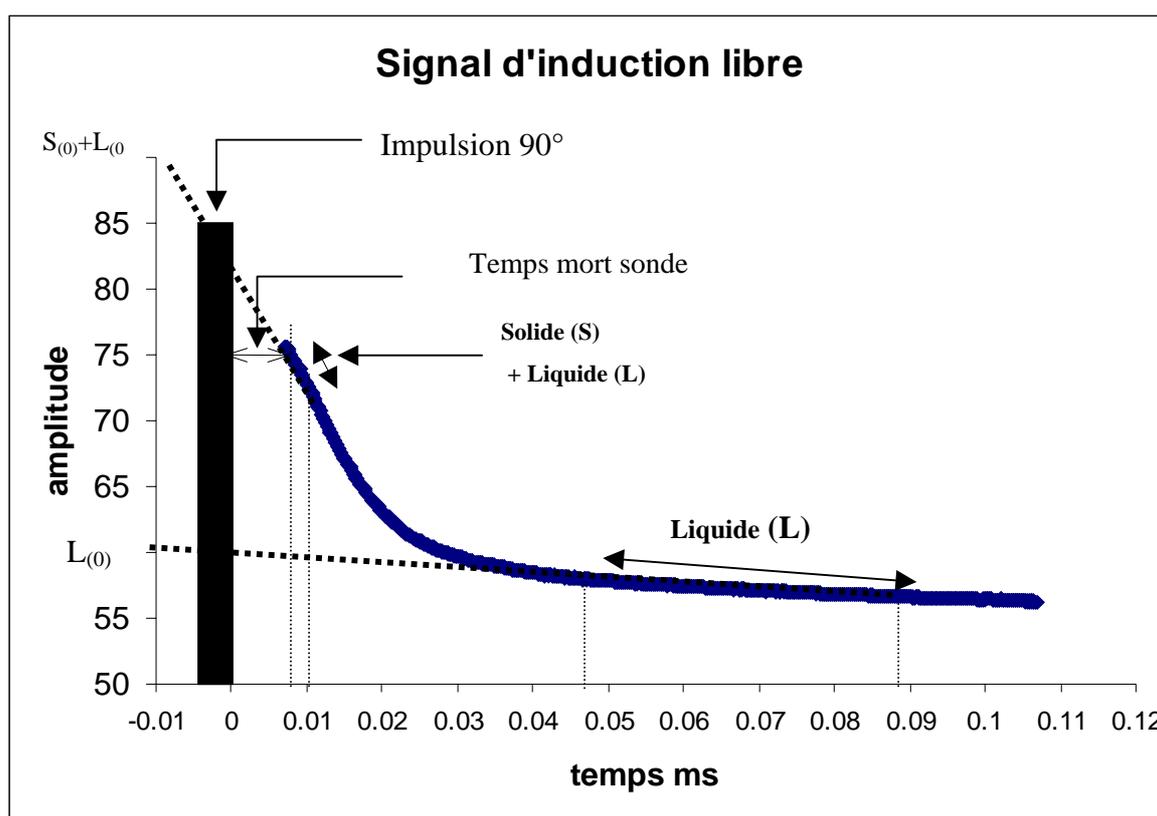
la réponse des protons du solide, le bois, et des protons de la phase mobile. Menon et al ont montré qu'en extrapolant ces deux parties du signal d'induction libre au temps t égal à 0 et en utilisant un terme correcteur on accédait à l'humidité absolue des échantillons.

Cependant cette méthode exige la connaissance de la densité protonique du bois (donc de la composition chimique de l'échantillon), de l'eau et fait l'hypothèse que la phase mobile du bois est constituée uniquement d'eau. Nous verrons par la suite que ce n'est pas toujours le cas, en particulier pour le pin maritime.

Aussi, il nous a semblé intéressant de mettre au point une nouvelle méthode de dosage de l'eau indépendante de la nature du bois (aubier ou duramen) et même de l'espèce.

Nous avons tout de même utilisé le signal d'induction libre pour une approche qualitative, c'est-à-dire pour répondre aux deux questions suivantes :

- l'échantillon étudié possède t'il une phase mobile ?
- si oui, y a t-il de l'eau libre dans ce matériau ?



graphique 1: Signal d'induction libre à 25°C

A partir du signal d'induction libre, le spectromètre est programmé pour déterminer le pourcentage de solide dans l'échantillon.

Une première extrapolation linéaire au temps t égal à 0 est réalisée pour la partie du signal variant de 0.0075 à 0.01 ms donnant ainsi l'intensité totale du signal (les protons du solide $S_{(0)}$ + les protons du liquide $L_{(0)}$) et une seconde extrapolation variant de 0.047-0.088 ms pour donner la part de protons contenue uniquement dans la phase liquide $L_{(0)}$.

En effet, on estime qu'au temps de 0.047 ms les protons de la phase solide du bois ont complètement relaxé et le signal mesuré ne représente plus que la réponse des protons de la phase liquide.

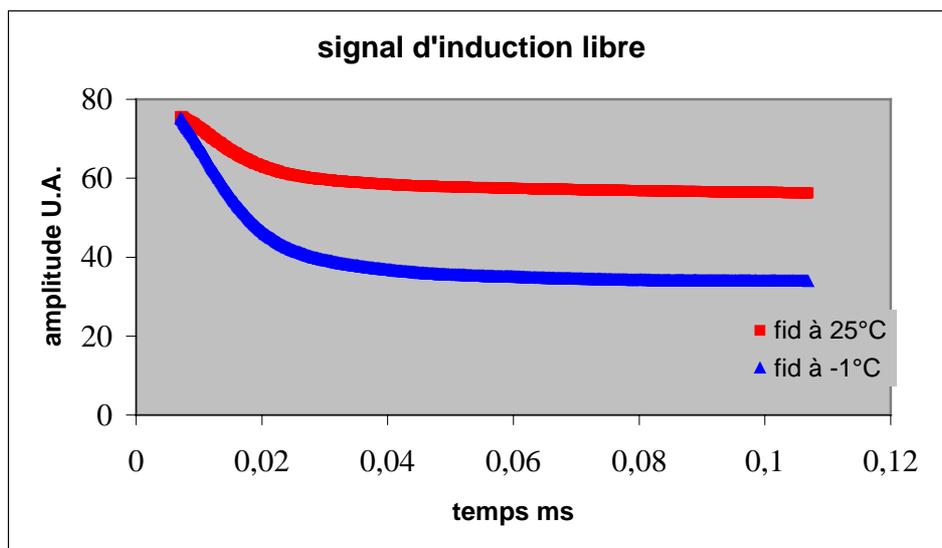
$$\% \text{ solide} = \frac{\text{solide}_{(0)}}{\text{solide}_{(0)} + \text{liquide}_{(0)}}$$

Ainsi nous obtenons une valeur relative du pourcentage total de solide (et par conséquent du liquide) dans le bois à 25°C.

Une variation thermique est ensuite nécessaire pour détecter et déterminer la part de l'eau libre dans les échantillons. Il suffit de mesurer le signal à différentes températures.

En effet, dans le cas de nos échantillons de bois extraits et dont l'humidité absolue est supérieure au point de saturation des fibres, il est possible de déterminer la part de l'eau libre en diminuant la température jusqu'au point de cristallisation de l'eau libre. A cette température, l'eau contenue dans les lumens passe d'un état liquide à un état solide.

La perte de mobilité des molécules d'eau s'accompagne d'une diminution brutale du temps de relaxation et du pourcentage de liquide (graphique 2). Le temps de relaxation de la glace est d'environ 6 μ s. Aussi, les protons de la glace ne contribuent plus au niveau du domaine de temps de 0.047-0.088 ms (extrapolation de la phase liquide), mais au niveau de la phase solide (0.0075 à 0.01 ms). Le pourcentage de liquide correspond alors à la différence du pourcentage de liquide à 25 et à -1°C.



graphique 2 : Signal d'induction libre à température variable

Dans le cas d'une phase pure, c'est-à-dire constituée uniquement d'eau, cette méthode est efficace pour quantifier la part de chaque type d'eau. Cependant, la phase la plus mobile du bois vert n'est pas une phase pure et d'autres protons peuvent contribuer au signal RMN. Ce qui explique notre choix d'étudier plus particulièrement et uniquement la phase liquide du bois par d'autres séquences. La mesure des temps de relaxation spin-spin nous a semblé une bonne approche du fait qu'on puisse sélectionner le type de protons (par rapport à leur mobilité) qu'on veut étudier par le biais du temps entre les impulsions (τ).

1.4. La courbe de relaxation spin-spin T_2

Nous aurions pu étudier le temps de relaxation spin-spin de l'eau dans le bois à partir du signal d'induction libre. Cependant la décroissance du signal d'induction libre a généralement une double origine, l'une liée à la relaxation transversale du système de spins, l'autre liée aux inhomogénéités du champ magnétique statique sur le volume observé. Aussi, ce n'est pas le temps de relaxation T_2 réel qu'on va mesurer mais plutôt un temps T_2^* qui décrit la vitesse de décroissance du signal nucléaire en présence d'inhomogénéités du champ magnétique. C'est pour cette raison que nous avons choisi, pour l'approche quantitative de l'humidité absolue ainsi que la quantification de l'eau libre et de l'eau liée, d'utiliser la technique d'écho de spins de CPMG.

1.4.1. Les paramètres de la séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill²

Dans cette séquence plusieurs paramètres doivent être choisis avant l'acquisition du signal, tel que le temps entre les impulsions (τ), le nombre d'échos (le nombre de points), le nombre d'accumulations (scans) et le temps entre chaque expérience.

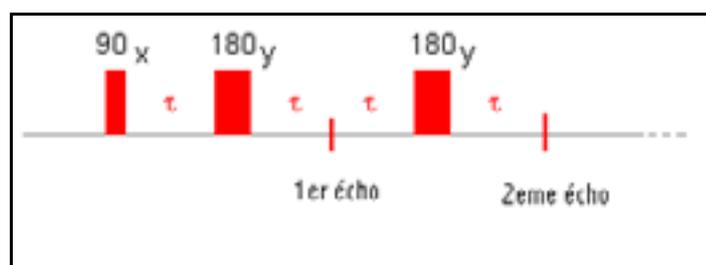


Schéma 2 : Séquence de CPMG

Chacun de ces paramètres a été étudié et optimisé de manière à obtenir la courbe de relaxation représentant le mieux possible la phase liquide ainsi que les différents états de l'eau dans le bois.

1.4.1.1. Le temps τ entre les impulsions

A partir de la séquence de CPMG, on peut étudier uniquement la phase liquide du bois en choisissant le τ , suffisamment grand de telle façon que la contribution du solide soit déjà éteinte au moment de l'acquisition du signal.

Araujo et ses collaborateurs³ ont montré que le temps de relaxation spin-spin de l'eau liée variait de 0.2 à 1 ms en fonction de l'humidité absolue du bois.

En étudiant l'intensité du premier écho en fonction de τ , pour des échantillons avec des teneurs en eau variables, le τ permettant d'obtenir la courbe de relaxation de l'eau dans le bois a été déterminé.

Afin de représenter le mieux possible les différents états de l'eau dans le bois, deux valeurs de τ ont été utilisées. Lorsque la teneur en eau est basse, c'est-à-dire en dessous du point de saturation des fibres (présence uniquement d'eau liée) τ sera pris égal à 150 μ s et dans le cas où l'humidité est supérieure au point de saturation des fibres, τ sera égal à 300 μ s.

1.4.1.2. Le nombre de points (d'échos)

Le signal RMN doit être éteint au niveau des derniers échos de manière à ne pas apporter des erreurs supplémentaires lors du traitement mathématique du signal. Aussi le nombre d'échos va être choisi en fonction de la teneur en eau de façon à ce que le signal de relaxation soit correctement et entièrement représenté. Ici aussi, on va rencontrer deux cas. Pour une faible quantité d'eau 200 échos seront nécessaires et pour des humidités élevées 600 échos seront échantillonnés.

Un autre paramètre peut répondre à ces attentes tout en conservant le nombre d'échos constant. Il s'agit de la fréquence d'échantillonnage appelée souvent le nombre de boucles (n). En effet, il est possible d'échantillonner le signal après chaque écho (soit après 2τ) ou alors après deux ou n échos : $90_x - (\tau - 180_y - \tau)_n$.

Cependant, s'agissant de décroissance exponentielle, ne pas échantillonner au niveau des premiers échos s'accompagne d'une perte d'information en particulier au niveau de l'intensité du premier écho qui contient la réponse totale de l'ensemble des protons. C'est pour cette raison que nous avons préféré échantillonner le signal après chaque écho et augmenter le nombre d'échos lorsque le signal n'est pas éteint après 200 points.

1.4.1.3. Le nombre d'accumulations (scans)

De façon à obtenir un signal le moins bruité possible et par conséquent un rapport signal sur bruit au moins égal à 100 (cas de la teneur en eau minimum titrable par la technique développée), 1000 ou 1500 accumulations sont nécessaires, toujours en fonction de la teneur en eau. Le rapport signal sur bruit est obtenu en divisant l'amplitude du FID après une impulsion de $\pi/2$ par la déviation standard du bruit du système mesurée en absence de radiofréquence.

1.4.1.4. Le temps d'attente entre chaque expérience

Il est indispensable que le système soit revenu à son état d'équilibre avant chaque nouvelle séquence impulsionnelle. Aussi un temps d'attente est nécessaire. Dans la littérature, il est recommandé d'attendre au moins $5 \cdot T_1$ de l'échantillon. Nous avons choisi 7 s de temps d'attente. Des mesures avec des temps supérieurs ont montré qu'un temps plus long était inutile, et que 7 s sont suffisantes pour permettre au système de revenir à son état d'équilibre.

2. Traitement mathématique du signal RMN domaine temps

Les mesures des vitesses de relaxation sont très utilisées pour la détermination et la compréhension de la dynamique moléculaire tels que les interactions de petites molécules dans un réseau polymérique ou des processus diffusionnels conduisant à l'étude de la porosité de matériaux.

Quelle que soit la séquence utilisée, le signal obtenu ne permet pas l'accès direct aux temps de relaxation T_2 (et T_1). Ces signaux doivent donc subir un traitement mathématique. Plusieurs approches existent pour extraire ces paramètres des mesures de relaxation.

L'étude des phénomènes de relaxation de systèmes hétérogènes entraîne souvent la caractérisation des mesures de relaxation comme étant une somme de fonctions exponentielles. Pour des décroissances mono ou biexponentielles avec des constantes de temps très différentes, l'estimation de T_2 ou T_1 est relativement simple et précise. Cependant, l'estimation des constantes de temps, pour des systèmes complexes qui montrent une décroissance multiexponentielle, est un problème non trivial. De plus, l'interprétation quantitative des données en terme de modèle physique demande une détermination précise de la "vraie" distribution des temps de relaxation présents dans l'échantillon. Il est donc nécessaire d'apporter une attention particulière à l'estimation de ces paramètres.

Le signal recueilli après la séquence d'impulsions (CPMG) contient de nombreuses informations. L'amplitude de ce signal immédiatement après l'impulsion est proportionnelle à la quantité totale de protons présents dans l'échantillon. Cette amplitude va en décroissant jusqu'à devenir nulle, c'est la relaxation du système vers son état d'équilibre.

Dans tout système complexe, les noyaux observés existent dans des environnements variés qui conduisent à l'observation d'un signal de relaxation de nature multiexponentielle provenant des différents types de protons présents dans le matériau.

La méthode d'analyse doit retrouver à partir du signal global, les amplitudes et les temps de relaxation des différentes composantes du signal de relaxation.

Plusieurs approches sont possibles pour décomposer mathématiquement les signaux RMN domaine temps. Nous en expliquerons deux particulièrement.

Les signaux peuvent être décomposés soit en un nombre fini d'exponentielles (méthode discrète) soit en une distribution continue d'exponentielles (méthode continue).

2.1. La méthode discrète⁴

Pour une courbe de relaxation transverse, les paramètres à estimer sont les amplitudes initiales P_j , les temps de relaxation T_j .

Pratiquement, l'équation est discrétisée sous forme d'une somme d'exponentielles décroissantes de constante de temps T_j :

$$y_k = \sum_{j=1}^m P_j \exp(-t_k/T_j) + \varepsilon_k \quad \text{équation [1]}$$

($k=1,2,3\dots N$ avec N le nombre de points)

où ε_k est le bruit associé à la mesure considérée et t_k sont les constantes de mesures, $t_k = k.t_e$ où t_e est la période d'échantillonnage. Le bruit de mesure est modélisé comme la réalisation d'une suite de variables aléatoires indépendants et identiquement distribués, de moyenne nulle et de variance σ^2 .

Un estimateur classique des paramètres est celui des moindres carrés, qui consiste à estimer les paramètres en minimisant le critère :

$$J(\theta) = \sum_{k=1}^N \left(Y_k - \sum_{j=1}^m P_j \exp\left(-t_k/T_j\right) \right)^2 \quad \text{équation [2]}$$

où θ est le vecteur des paramètres $\theta = (P_1, \dots, P_m, T_1, \dots, T_m)$

La résolution de ce problème de minimisation est délicate car le critère est non convexe et a donc des extrema locaux.

Il existe plusieurs algorithmes classiques pour résoudre ce critère, au nombre desquels l'algorithme de Levenberg-Marquardt⁵ qui est une méthode quasi-Newton.

Le choix du nombre d'exponentielles est aussi délicat. L'idée la plus naturelle consiste à ajuster des modèles avec un nombre croissant d'exponentielles.

Nous avons utilisé un programme commercial nommé Table Curve 2D dans lequel nous avons programmé diverses fonctions multiexponentielles. Le nombre d'exponentielles maximum est limité à cinq.

La décomposition s'effectue par une régression non linéaire basée sur l'algorithme de Marquardt. La décroissance multiexponentielle est ajustée par un nombre discret de temps de relaxation.

La limitation du nombre d'exponentielles peut paraître arbitraire. Aussi, les mathématiciens proposent également d'utiliser des méthodes qui ajustent le signal en une distribution continue, telle que la méthode de maximisation d'entropie^{6,7} ou la méthode CONTIN^{8,9} que nous allons présenter maintenant.

2.2. La méthode continue

La méthode continue permet de calculer une distribution continue de temps de relaxation. Il considère que l'intensité du signal au temps t , $I(t)$, après une séquence d'excitation peut être décrite en fonction d'une distribution des temps de relaxation $F(T)$ suivant la relation :

$$I(t) = \int_0^{\infty} F(T) \exp\left(-\frac{t}{T}\right) dT \quad \text{équation [3]}$$

Le problème est de reconstruire la distribution $F(T)$ à partir des mesures. Du point de vue formel il s'agit d'un problème inverse consistant en l'inversion de la Transformée de Laplace qui relie la fonction de distribution des temps de relaxation aux valeurs de l'intensité du signal fonction du temps. Cette opération est numériquement très instable et une petite incertitude dans la mesure de l'intensité du signal conduit à une grande variation dans la reconstruction de $F(T)$.

2.2.1. La maximisation d'entropie

La méthode de maximisation d'entropie répond au principe plus large dit de Parcimonie. C'est un principe central de modélisation statistique. Il s'agit de retenir, dans une classe de modèles "adéquats" pour les données considérées, le modèle le "plus" simple, la simplicité d'un modèle se quantifiant au moyen "d'entropie".

Le principe de la méthode de maximisation d'entropie est donc d'introduire dans le calcul une fonction de régularisation appelée entropie S .

Skilling et Brian¹⁰ ont défini l'entropie comme étant :

$$S = -\sum_{j=1}^m P_j \left(\ln \left(\frac{P_j}{A} \right) - 1 \right) \quad \text{équation [4]}$$

A est une estimation initiale des P_j pour lesquels la distribution est uniforme. La méthode recherche une solution pour laquelle l'entropie est maximisée.

2.2.2. Le programme CONTIN

Le programme CONTIN (disponible sur le web <http://s-provencher.com/pages/contin.shtml>) est également utilisé pour analyser les courbes de relaxation en terme de distribution continue de temps de relaxation. Kroeker et Henkelman¹¹ ont utilisé cette méthode afin d'étudier les temps de relaxation d'échantillons biologiques. Nous allons développer particulièrement cette méthode car c'est la méthode employée lors de ce travail.

Ce programme général est capable de résoudre les équations de la forme :

$$y_k = \int_{\Gamma_{\min}}^{\Gamma_{\max}} F_k(t_k, T) S(T) dT + \beta + \varepsilon_k \quad \text{équation [5]}$$

où y_k représente les données expérimentales aux temps t_k , β est une constante, F_k est une fonction connue qui est le noyau de l'équation intégrale et S est la solution à calculer. Le dernier terme ε_k représente l'erreur ou le bruit. L'application CONTIN, dans le cas des courbes de relaxation, utilise le noyau exponentiel $F_k = \exp(-t_k/T)$, où T peut être le temps de relaxation spin-réseau (T_1) ou le temps de relaxation spin-spin (T_2).

Pour tous les $F_k(t_k, T)$, l'estimation d'un unique $S(T)$ dans l'équation [5] est un problème mal posé car il existe un large ensemble, Ω , de solutions possibles et satisfaisantes avec une erreur expérimentale ε_k . De plus, les solutions de Ω peuvent prendre des valeurs très différentes et donc être éloignées de la "vraie" solution.

Aussi, le problème majeur n'est pas la "solution" de l'équation [5] mais de choisir dans un ensemble de solutions potentielles "expliquant" de façon à peu près similaire les observations, un élément approprié. L'objectif fondamental est de réduire le plus possible le

nombre d'éléments dans Ω , en donnant un sous-ensemble de solutions essentiellement équivalentes. Dès que ce sous-ensemble de solutions est trouvé dans Ω , des procédures statistiques sont appliquées pour sélectionner, parmi ce sous-ensemble, la solution la plus appropriée c'est-à-dire celle qui représente le mieux les données expérimentales.

Parmi toutes les solutions de Ω qui n'ont pas été éliminées par les contraintes imposées par la nature du problème (c'est-à-dire $S(T) > 0$, et $S(T) = 0$ pour $T < T_{\min}$ et pour $T > T_{\max}$), les solutions les plus appropriées sont les plus simples, c'est-à-dire celles qui donnent le moins de détails ou d'informations qui ne sont déjà connus ou attendus. Donc la solution par ce principe ne doit pas contenir tous les détails de la solution "réelle" mais les informations qu'elle contient sont nécessaires pour ajuster les données.

CONTIN commence par convertir l'équation [5] en un système d'équations linéaires par une intégration numérique :

$$y_k = \sum_{j=1}^{N_g} C_j F_k(t_k, T_j) S(T_j) + \beta + \varepsilon_k \quad \text{équation [6]}$$

où $k = 1, 2, \dots, N_y$, le nombre de points, C_j les poids de la formule d'intégration. La solution $S(T)$ est alors déterminée aux N_g points T_j de la grille.

L'équation [6] peut s'écrire également sous forme matricielle :

$$Y = AX + E \quad \text{équation [7]}$$

où $Y = y_1, \dots, y_{N_y}$ et A est une matrice de dimension N_y, N_x , avec $N_x = N_g + 1$. Ce vecteur X à N_x composantes contient toutes les inconnues ($S(T_j)$ et β) et A contient les valeurs connues (C_j et $F(t_k, T_j)$).

La solution par la méthode des moindres carrés de l'équation [7] est la valeur de X qui satisfait :

$$V = \left\| \frac{Y - AX}{\sqrt{M_\varepsilon}} \right\|^2 = \text{minimum} \quad \text{équation [8]}$$

où V est la variance, $\| \cdot \|$ est la norme euclidienne et M_ε est la matrice de covariance de ε_k .

La solution est un élément de Ω et est très influencée par ε_k ; c'est-à-dire dépendante de ε_k , cependant plusieurs valeurs de Ω peuvent avoir une variance proche de V_{minimum} .

Le programme CONTIN est basé sur une approche de "régularisation" qui consiste à "pénaliser" la solution par un terme de "régularisation" qui mesure la "régularité" de la solution :

$$V(\alpha) = \|(Y - AX) / M_\varepsilon^{1/2}\|^2 + \alpha^2 \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} [d^2S(T) / dT^2]^2 dT = \text{minimum} \quad \text{équation [9]}$$

Le terme additionnel dans l'équation [9] est appelé fonction de pénalisation et α^2 est la constante de pénalisation. La fonction de pénalisation oblige les points dans S à être proches les uns des autres et à rejeter les solutions "irrégulières". La dérivée seconde de S est une fonction de régularisation efficace car tout $S(T)$ comportant un grand nombre de pics, contribuera de manière significative à $V(\alpha)$ et sera par conséquent rejeté.

L'équation [9] est résolue en commençant avec un α proche de zéro donnant une régression classique par les moindres carrés des données avec un large degré de liberté (ddl) déterminé par le nombre de points d'intégration de la matrice. L'analyse est ensuite répétée en augmentant progressivement α ce qui augmente également progressivement l'influence du terme de pénalisation tout en réduisant le degré de liberté. Après chaque opération de lissage, le nombre de degré de liberté est estimé et un test de Fisher modifié est utilisé pour déterminer si la solution décrit de manière adéquate les données expérimentales.

L'analyse est exécutée sur une plage de valeurs de pénalisation et la meilleure solution est obtenue à partir du test de Fisher. Il s'agit d'une procédure automatique. CONTIN génère ainsi plusieurs solutions. A chaque solution correspond une valeur de α . Les solutions avec un α faible sont sous-évaluées et celles avec un α élevé sont sur-évaluées. Ces solutions ne décrivent donc pas correctement les données. La solution la plus "appropriée" est sélectionnée sur la base du test de Fisher.

Cette solution est celle qui représente le mieux les données sans le bruit. Deux autres solutions, ayant des valeurs de α faiblement inférieure et supérieure à celle de la solution sélectionnée sont prises comme intervalle de confiance. Si ces trois solutions sont très différentes (c'est-à-dire, si les positions des pics ou des amplitudes ont une différence

supérieure à 5% ou si le nombre de pic n'est pas le même) l'ensemble des solutions est rejeté. Tout ceci est fait pour la simple raison que cette méthode est très dépendante du rapport signal sur bruit (SNR) des données. La méthode sera échantillonnée à partir d'un grand nombre de solutions de Ω si le SNR est faible. Par conséquent, les solutions avec un large intervalle de confiance sont rejetées lorsque le SNR est trop faible pour que la solution soit suffisamment stable.

Cet aperçu rapide des problématiques de traitement du signal met en évidence que les risques d'erreur dans la détermination du nombre, de l'intensité et de la valeur des T sont multiples et peuvent dépendre aussi bien du traitement mathématique de l'information que de la nature même de cette information (rapport signal sur bruit, courbe tronquée...).

Nous avons décidé de rechercher la méthode la mieux adaptée à l'étude des courbes de relaxation RMN. Nous avons construit (simulation) des courbes semblables aux courbes expérimentales et recherché quelle méthode permettrait de retrouver les valeurs des paramètres introduits. Les résultats de ces études de simulation sont présentés ci-dessous.

2.3. Validation des méthodes par simulation

L'application de toute technique d'analyse nécessite la validation de ses performances par des données simulées. L'objectif de ces simulations est de déterminer la précision et la sensibilité des deux méthodes d'analyse. Nous avons testé les deux méthodes d'analyse, CONTIN (méthode continue) et Table Curve (méthode discrète) à partir de données synthétiques.

Dans un premier temps, nous avons simulé une série de courbes de décroissance sans bruit. Nous avons étudié ensuite l'influence du bruit sur les résultats obtenus à partir des courbes simulées.

Le bruit a été distribué de façon normale avec une valeur moyenne de zéro et une déviation standard variant de 10 à 0.001 % par rapport à l'intensité totale du signal.

2.3.1. Cas d'un signal simulé à trois exponentielles

La courbe de relaxation simulée est la somme de trois exponentielles décroissantes (T_{2a} , T_{2b} , T_{2c}). Par souci de simplification les amplitudes de ces trois composantes sont identiques :

$$T_{2a} = 1 \text{ ms} \quad A_a = 50$$

$$T_{2b} = 30 \text{ ms} \quad A_b = 50$$

$$T_{2c} = 100 \text{ ms} \quad A_c = 50$$

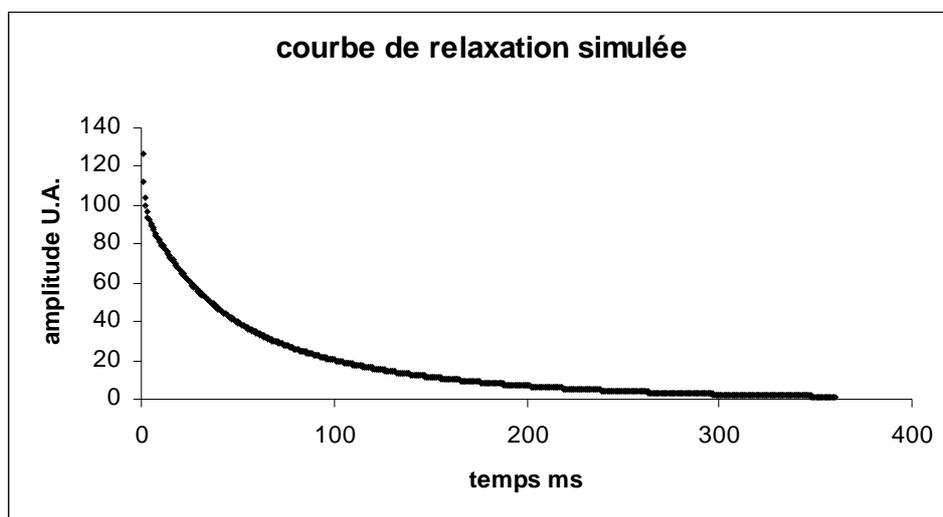
Ce signal simulé est composé de 600 points régulièrement espacés dans l'intervalle de temps de 0.6 à 360 ms.

L'équation de la courbe de relaxation peut alors s'écrire sous la forme :

$$y = 50\exp(-t / 0.001) + 50\exp(-t / 0.03) + 50\exp(-t / 0.1)$$

La valeur des temps de relaxation sont représentatives des temps de relaxation de l'eau dans le bois ¹.

La courbe de relaxation obtenue est représentée ci dessous :



graphique 3: Courbe de relaxation simulée avec trois exponentielles

On cherche par la suite, à retrouver les valeurs imposées en décomposant ce signal de forme multiexponentielle par la méthode discrète et la méthode continue.

Les résultats obtenus par la méthode discrète Table Curve sont rapportés ci-dessous :

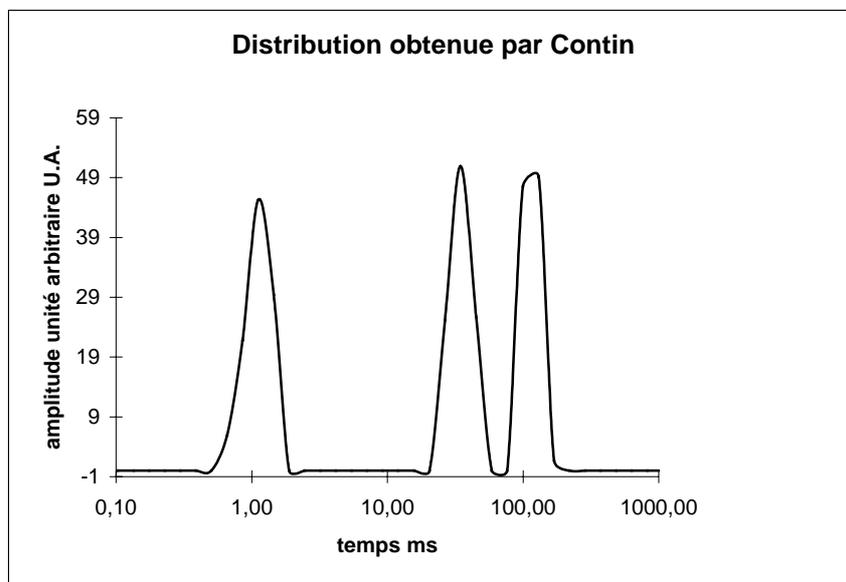
Paramètres simulés						Paramètres calculés					
Temps (ms)			Amplitude (U.A.)			Analyse discrète					
T _{2a}	T _{2b}	T _{2c}	a	b	c	T ₂ (ms)			Amplitude (U.A.)		
			a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	30	100	50	50	50	1	30	100	50	50	50

Tableau 2 : Résultats obtenus par Table Curve à partir d'une courbe simulée à trois exponentielles

Dans ce programme, nous avons introduit des équations dont le nombre d'exponentielles varie de un à cinq. Chaque courbe de relaxation sera déconvoluée par ces équations. Les équations résolues sont ensuite classées par ordre décroissant en fonction de deux paramètres, le coefficient de détermination (R^2) de l'analyse de régression et la valeur F du test de Fisher. L'équation choisie sera celle qui aura la meilleure régression.

Le coefficient de détermination $R^2 = 1$ et $F = 4.10^{31} (\approx \infty)$.

Représentation semi-logarithmique de la distribution trouvée par la méthode continue :



graphique 4 : Distribution obtenue par CONTIN à partir d'une courbe simulée à trois exponentielles

Le poids de chaque constante qui compose la courbe de relaxation est représenté par l'aire sous chaque pic. Lorsqu'il s'agit de distribution continue, on parlera alors d'intégrale en unité arbitraire pour quantifier ce paramètre.

Paramètres calculés					
Analyse continue CONTIN					
T ₂ (ms)			Intégrale (U.A.)		
a	b	c	a	b	c
0.65-1.44	26.4-44.8	99.1-168	51.07	50.79	49.29

Tableau 3 : Résultats obtenus par CONTIN à partir d'une courbe simulée à trois exponentielles

Dans le cas de trois exponentielles, les résultats obtenus par ces deux méthodes de traitement sont satisfaisants. On retrouve bien les valeurs des constantes de temps et de leurs poids respectifs introduits dans la courbe de relaxation simulée.

2.3.2. Cas d'un signal à quatre exponentielles

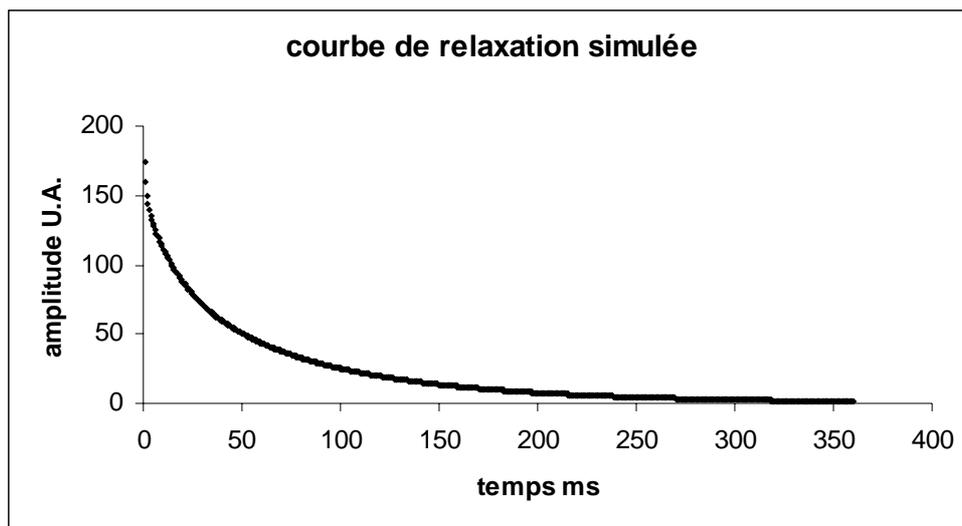
Les paramètres simulés sont :

Paramètres simulés							
Temps (ms)				Amplitude (U.A.)			
T _{2a}	T _{2b}	T _{2c}	T _{2d}	a	b	c	d
1	15	30	100	50	50	50	50

Tableau 4 : Paramètres simulés pour une courbe de relaxation à quatre exponentielles

La courbe simulée est toujours composée de 600 points uniformément répartis dans l'intervalle de temps de 0.6 à 360 ms et son équation est donnée par :

$$y = 50\exp(-t / 0.001) + 50\exp(-t / 0.015) + 50\exp(-t / 0.03) + 50\exp(-t / 0.1)$$



graphique 5 : Courbe de relaxation simulée à partir de quatre exponentielles

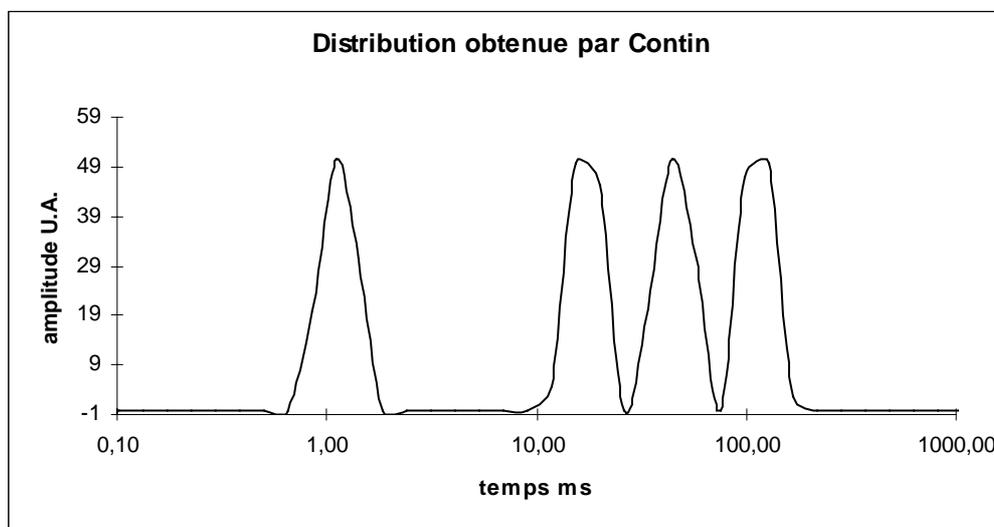
Les résultats obtenus par Table Curve et CONTIN sont représentés dans le tableau suivant :

	Temps de relaxation (ms)					Intégrale (U.A.)				
Valeurs introduites	1	15	30	100		50	50	50	50	
Valeurs Table Curve	0.99	14.9	45.9	77.6	107.5	50	49.25	38.95	30.68	31.15
Valeurs CONTIN	0.85-1.44	11.9-20	44.8-76	99-168		50.53	50.37	52.53	47.07	

Tableau 5 : Distribution obtenue par Table Curve et par CONTIN pour une courbe simulée à quatre exponentielles

Avec quatre exponentielles, Table Curve ne retrouve pas les valeurs simulées. Au lieu de quatre, ce programme décompose le signal simulé en cinq exponentielles avec des amplitudes également différentes des amplitudes simulées.

Représentation graphique des résultats obtenus par CONTIN :



graphique 6 : Distribution obtenue par CONTIN pour une courbe simulée à 4 exponentielles

CONTIN à partir d'une courbe simulée à quatre exponentielles, retrouve les quatre constantes de temps de relaxation ainsi que les intégrales correspondantes.

Par la simulation, nous montrons ici que l'analyse des courbes de relaxation par la méthode discrète, Table Curve, peut donner des résultats différents du modèle.

Au-dessus de trois exponentielles, cette méthode a des difficultés à trouver les solutions exactes des courbes de relaxation. On peut donc penser que dans le cas d'étude de milieux très hétérogènes (courbes de relaxation multiexponentielles), cette méthode discrète donnera des résultats difficiles à corréler à la nature physique des échantillons.

L'ensemble des courbes simulées utilisées jusqu'ici, afin de valider ces deux méthodes d'analyse, a été pris dans le cas idéal où il n'y a pas de bruit. Cependant les courbes expérimentales sont inévitablement bruitées. Nous avons donc étudié l'influence du bruit sur ces deux méthodes d'analyse.

2.4. L'effet du bruit

Un signal RMN expérimental est inévitablement bruité. En fonction de sa puissance, le bruit va se répercuter sur la précision de la mesure des paramètres. Aussi, une étude préalable de l'effet du bruit en simulation nous a semblé indispensable.

2.4.1. Cas d'un signal avec un rapport signal sur bruit de 1000

Des courbes de relaxation sont simulées avec les constantes de temps, les amplitudes et le rapport signal/bruit suivants :

$$T_{2a} = 1 \text{ ms} \quad A_a = 50$$

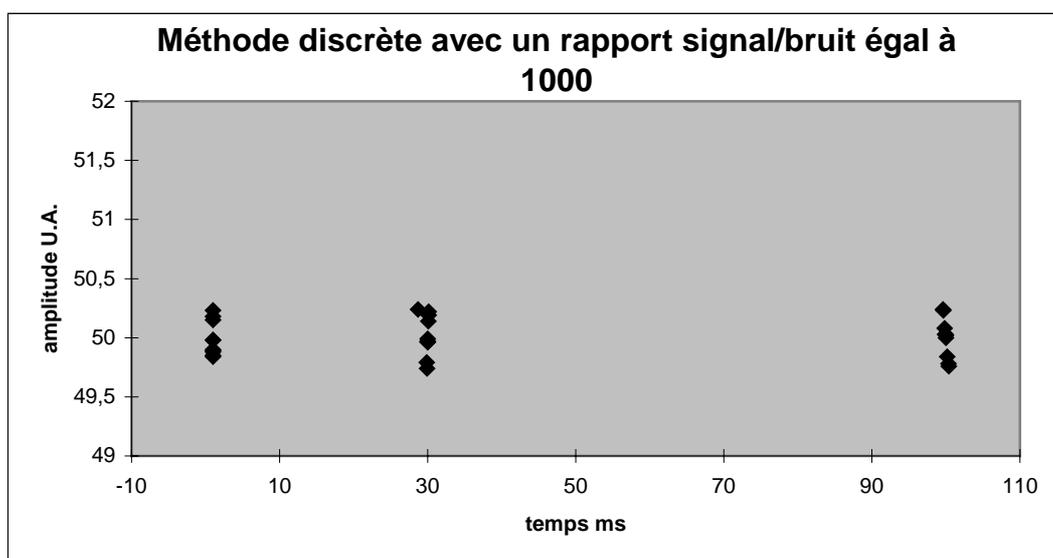
$$T_{2b} = 30 \text{ ms} \quad A_b = 50$$

$$T_{2c} = 100 \text{ ms} \quad A_c = 50$$

$$\text{Rapport signal/bruit} = 1000$$

Bien que l'ensemble des paramètres utilisés soit constant, les courbes simulées vont être toutes légèrement différentes à cause des différentes réalisations de bruit. Par conséquent, une seule courbe simulée et bruitée ne serait pas suffisante pour étudier l'effet du bruit sur les courbes de relaxation. C'est la raison pour laquelle une dizaine de courbes bruitées a été simulée. Des essais avec un nombre plus important de courbes ont également été réalisés. Les résultats obtenus sont identiques à ceux représentés ci-dessous.

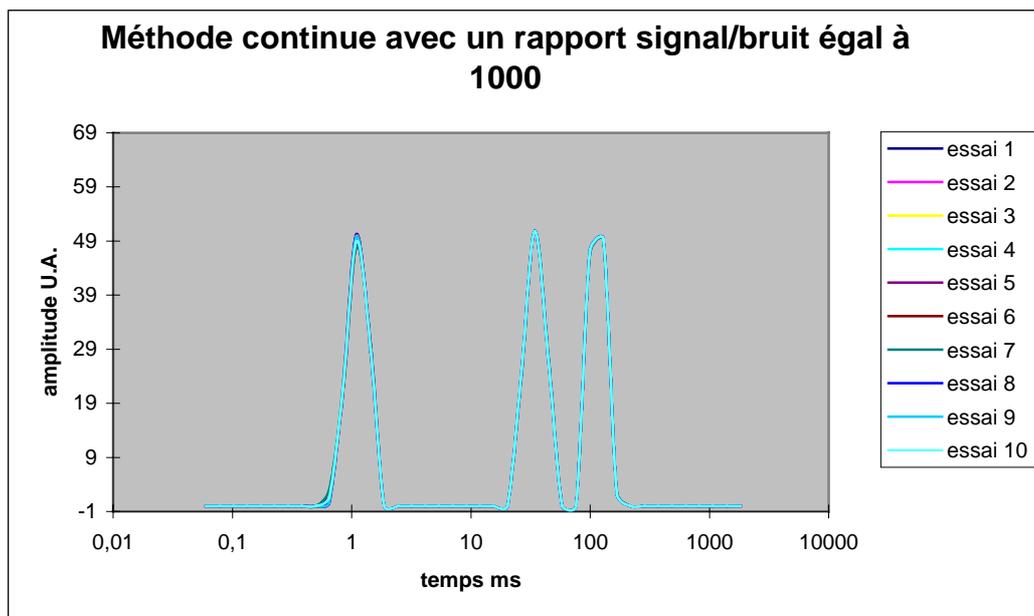
Ces courbes simulées sont par la suite décomposées par la méthode discrète, Table Curve pour donner les résultats représentés dans le graphique 7 :



graphique 7 : Effets du bruit sur les résultats obtenus par Table Curve

Comme on peut le constater sur ce graphique, le bruit (avec un rapport signal/bruit = 1000) a peu d'effet sur les valeurs estimées des temps de relaxation et des amplitudes. Le temps de relaxation de 1 ms varie de 0.99 à 1 ms ; celui de 30 ms varie de 28.68 à 30.12 et celui de 100 ms varie de 99.62 à 100.39 ms. Les amplitudes varient de 49.74 à 50.24.

Résultats obtenus par la méthode continue :



graphique 8 : Effets du bruit sur les résultats obtenus par CONTIN

Comme pour la méthode discrète, les résultats obtenus par la méthode continue montrent la stabilité de ce programme pour des courbes simulées bruitées. La valeur du bruit étant parfois plus importante (expérimentalement) nous avons alors diminué le rapport signal/bruit des courbes simulées.

2.4.2. Cas d'un signal avec un rapport signal sur bruit de 20

Dans ce cas aussi, les temps et les amplitudes sont constants et une vingtaine d'essais a donné les résultats suivants pour un rapport signal/bruit égal à 20.

Les paramètres simulés :

$$\mathbf{T_{2a} = 1 \text{ ms} \quad A_a = 50}$$

$$\mathbf{T_{2b} = 30 \text{ ms} \quad A_b = 50}$$

$$\mathbf{T_{2c} = 100 \text{ ms} \quad A_c = 50}$$

$$\mathbf{\text{Rapport signal/bruit} = 20}$$

Résultats obtenus par la méthode discrète :

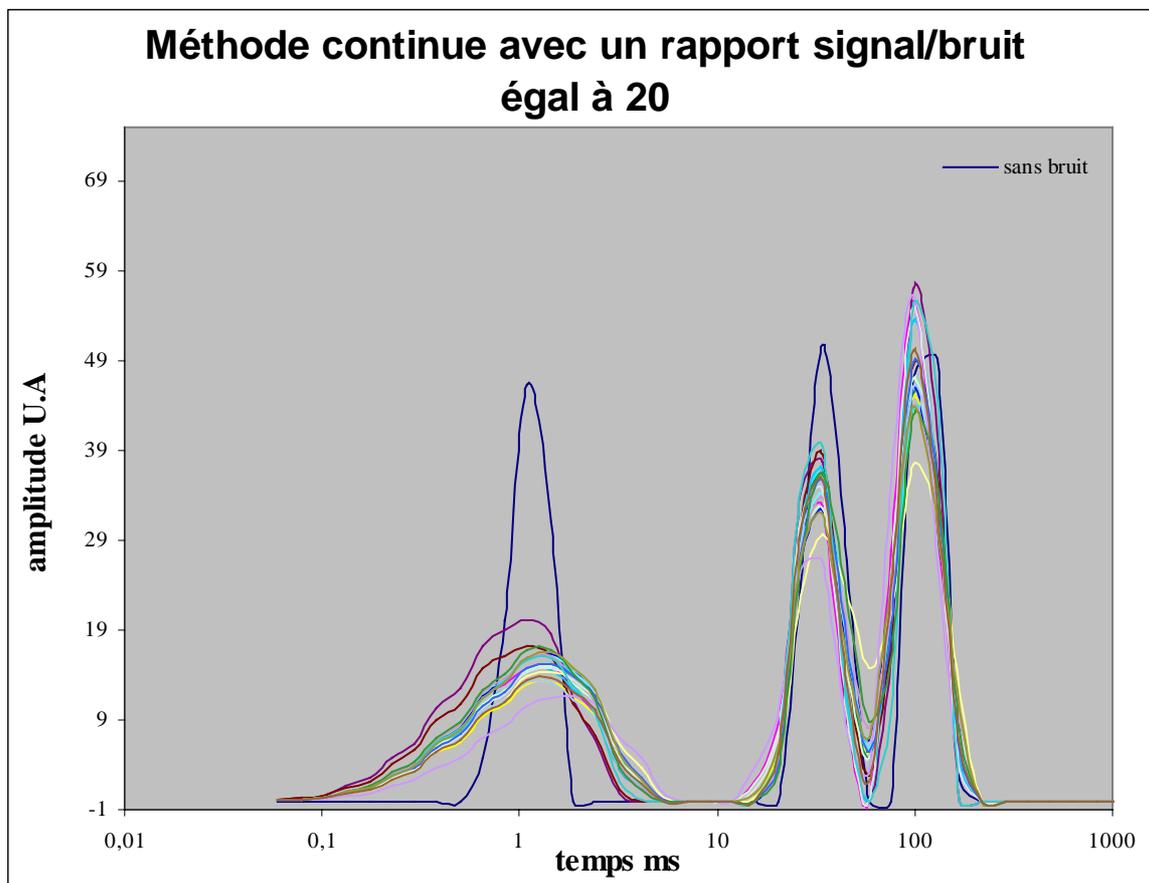
Temps de relaxation ms					Amplitudes U.A.					
	T _{2a}	T _{2b}	T _{2c}	T _{2d}	T _{2e}	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]
3 exponentielles	0.9	25.1	86.9			69.7	41.4	60.3		
	0.9	27.7	93.8			47.1	47.7	53.8		
	1.1	30.9	105.3			48.9	52.9	47.2		
	0.9	27.3	91.6			59.1	43.3	56.2		
	0.9	33.3	117.9			53.2	57.8	42.7		
	0.9	29.1	95.2			55.8	47.3	52.5		
	1.2	27.9	94.8			43.5	45.5	54.5		
	1.1	29.2	100.4			50.4	50.1	50.8		
	1.1	36.9	146.8			51.1	66.3	35.1		
	1.1	31.6	114.8			44.5	55.8	44.7		
	1.1	30.0	95.4			48.6	48.5	50.9		
	0.9	25.1	86.6			56.1	39.9	59.7		
	0.9	29.6	99.6			47.8	49.4	50.7		
4 exponentielles	0.9	26.5	68.4	119.1		55.7	40.9	30.7	28.9	
	0.9	25.2	64.2	121.9		48.1	39.4	31.8	30.1	
	0.8	9.8	46.4	169.9		53.5	12.0	67.2	25.6	
	0.9	15.8	58.6	135.4		58.6	38.9	40.5	21.5	
5 exponentielles	0.8	21.1	49.3	81.3	127.4	55.6	28.9	30.1	21.6	21.3
	0.8	22.1	40.4	98.8	113.3	53.5	21.1	37.5	21.2	26.9
	0.8	24.7	31.7	71.4	117.9	63.0	22.4	21.6	29.7	26.9

Tableau 6 : Effets du bruit sur les courbes de relaxation par Table Curve

Un rapport signal sur bruit égal à 20, par la méthode discrète, se répercute sur le nombre d'exponentielles (nombre de constantes de temps), la valeur des temps ainsi que sur les amplitudes. Table Curve décompose les courbes bruitées par trois, quatre voire cinq constantes T_2 . Comme le montre le tableau précédent (Tableau 6), les valeurs calculées sont très dispersées. La constante de temps la plus courte T_{2a} (variant de 0.8 à 1.1 ms) est retrouvée lors de chaque simulation avec cependant une amplitude A_a variant de 43.5 à 69.7. La valeur des autres constantes de temps (T_{2b} , T_{2c} , T_{2d} , T_{2e}) et des amplitudes (b, c, d, e) varie également

de façon très importante. La valeur de ces amplitudes (12.0 à 67.2) va dépendre du nombre de constante de temps trouvé (3, 4 ou 5 exponentielles).

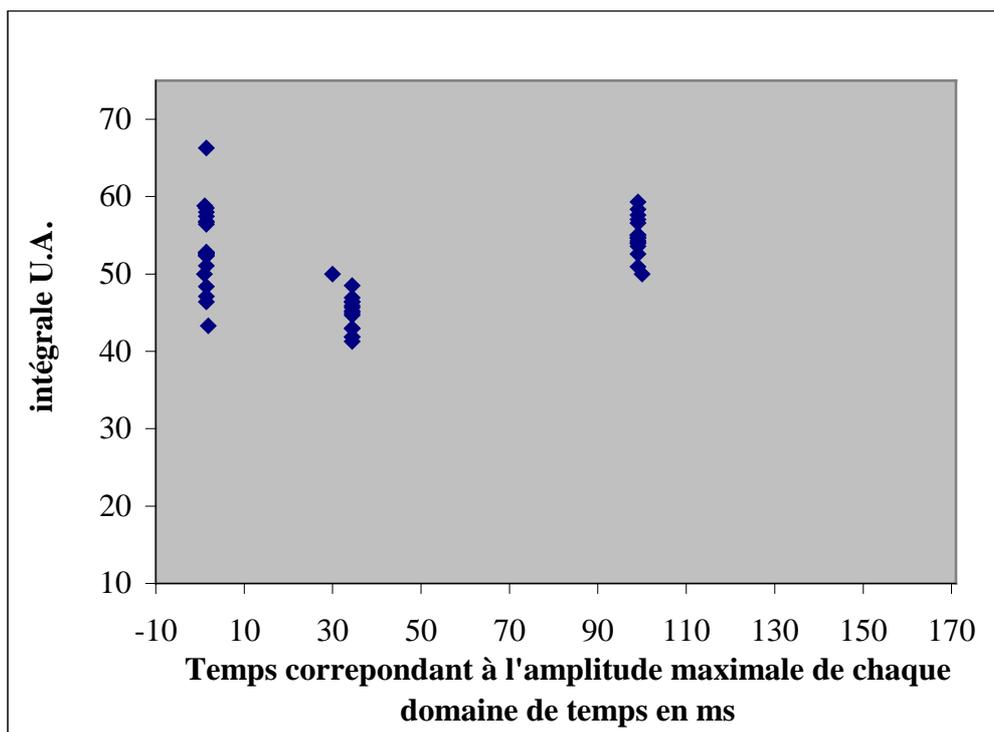
Résultats obtenus par la méthode continue :



graphique 9 : Effets du bruit sur des courbes simulées par CONTIN

Lors du traitement mathématique des courbes simulées bruitées (rapport signal/bruit égal à 20), CONTIN traduit le bruit par un élargissement des domaines de temps, en particulier du domaine de temps le plus court (1 ms). Contrairement à la méthode discrète, cette méthode décompose tous les signaux simulés en trois domaines de temps.

Si on représente maintenant l'intégrale de chaque domaine de temps en fonction de l'amplitude maximale correspondante, on obtient alors :



graphique 10 : Représentation des amplitudes maximales en fonction du temps obtenues par CONTIN

Les graphiques (graphique 9) et (graphique 10) montrent que les constantes de temps retrouvées par la méthode continue sont proches des temps simulés et qu'il n'existe pas de dispersion des points comme dans la méthode discrète lorsqu'il s'agit de courbes de relaxation bruitées avec un rapport signal/bruit de 20. Le bruit influence surtout les intégrales qui vont varier de 41.29 à 66.31. Ces valeurs (graphique 10) sont à comparer à celles du Tableau 6 et montrent la supériorité de CONTIN dans ce cas.

Le graphique 9 amène à faire une remarque. La forme du "signal" dépend du bruit pour un système donné. Il serait donc dangereux de considérer que le critère "largeur du signal" soit représentatif de la mobilité des molécules. Certains auteurs¹² ont conclu dans le passé que tel traitement du matériau provoque une modification des interactions eau-matrice puisque la "largeur du signal" RMN n'est pas la même avant et après le traitement.

Notre étude montre que cette conclusion est pour le moins hâtive dans la mesure où le rapport signal sur bruit n'a pas été mesuré lors de l'étude en question.

Quelle que soit la méthode utilisée, le bruit est un facteur non négligeable qu'il faudra contrôler et quantifier lors des expériences RMN. Expérimentalement, la puissance du bruit doit être la plus faible possible de manière à affecter le moins possible les résultats. Aussi, ce paramètre sera contrôlé par la mesure du rapport signal sur bruit lors de chaque mesure RMN.

2.5. Le poids des constantes de temps

Dans un premier temps, pour raison de simplification, les constantes de temps imposées dans les courbes simulées avaient toutes le même poids. Considérons maintenant quelques cas avec des constantes de temps ayant des poids variables. Il s'agit d'étudier la sensibilité de ces deux méthodes d'analyse.

2.5.1. Cas d'un signal simulé à trois exponentielles de poids variable

Cette étude permet d'étudier les limites de détection, c'est-à-dire, le seuil à partir duquel on est capable de détecter une nouvelle composante.

Les paramètres simulés sont :

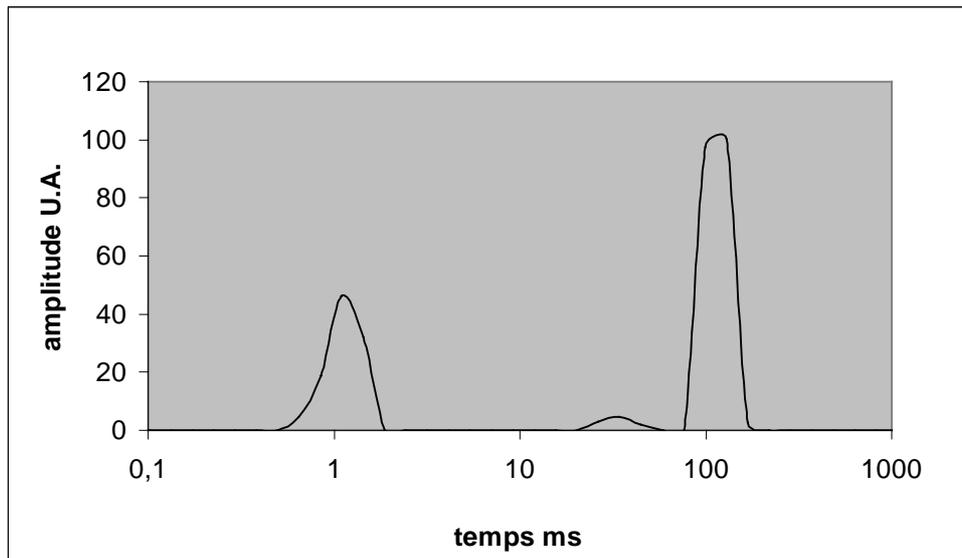
$$\begin{aligned} T_{2a} &= 1 \text{ ms} & A_a &= 50 \\ T_{2b} &= 30 \text{ ms} & A_b &= 5 \\ T_{2c} &= 100 \text{ ms} & A_c &= 100 \\ \% \text{ bruit} &= 0 \end{aligned}$$

Les résultats obtenus par la méthode discrète et la méthode continue :

	Temps de relaxation (ms)			Intégrale (U.A.)		
	T _{2a}	T _{2b}	T _{2c}	[a]	[b]	[c]
Valeurs introduites	1	30	100	50	5	100
Valeurs Table Curve	1.06	26.55	106.78	49.14	70.62	77.75
Valeurs CONTIN	0.65-1.44	26.4-44.8	99.1-168	51.02	4.69	100.3

Tableau 7 : Distribution obtenue par Table Curve et par CONTIN pour une courbe simulée à trois exponentielles de poids variable

Représentation graphique obtenue par la méthode continue :



graphique 11 : Distribution obtenue par CONTIN

Le temps de relaxation T_{2b} dans la courbe de relaxation ne représente que 4 % du signal total.

Contrairement à la méthode continue, la méthode discrète ne retrouve pas le poids exact de cette constante de temps.

Ces simulations ont été également réalisées en tenant compte du bruit, des résultats similaires ont été obtenus.

2.5.2. Cas d'un signal à quatre exponentielles de poids variable

Nous avons également simulé une courbe à quatre exponentielles avec des amplitudes différentes dont les valeurs sont représentatives de celles mesurées dans l'aubier du pin maritime.

Les paramètres simulés :

$$T_{2a} = 1 \text{ ms} \quad A_a = 50$$

$$T_{2b} = 15 \text{ ms} \quad A_b = 5$$

$$T_{2c} = 30 \text{ ms} \quad A_c = 25$$

$$T_{2d} = 100 \text{ ms} \quad A_d = 50$$

Pas de bruit

Les résultats obtenus par la méthode discrète et la méthode continue :

	Temps de relaxation (ms)				Intégrale (U.A.)			
	T _{2a}	T _{2b}	T _{2c}	T _{2d}	[a]	[b]	[c]	[d]
Valeurs introduites	1	15	30	100	50	5	25	50
Valeurs Table Curve	1.03		26.42	98.93	49.83		28.3	51.26
Valeurs CONTIN	0.85-1.44	11.9-20	26.4-48.8	99.1-168	50.55	3.61	26.19	50.11

Tableau 8 : Distribution obtenue par Table Curve et par CONTIN pour une courbe simulée à quatre exponentielles à poids variable

Ces simulations montrent que la méthode continue est capable de détecter des composantes ayant des poids faibles. En effet, la constante de temps T_{2b} dans cette courbe simulée a un poids inférieur à 4 % et cette méthode parvient à déterminer cette constante de temps. Avec de telles courbes, la méthode discrète a atteint ses limites de détection. Il ne distingue pas cette constante dans la courbe de relaxation.

2.6. L'effet offset

Un autre paramètre que nous avons étudié par simulation est l'effet "offset" qui correspond en fait au retour de la ligne de base à zéro. Aussi lors du traitement mathématique des courbes de relaxation, cet offset va modifier les résultats attendus. Plusieurs solutions existent pour pallier ce problème lors des expériences RMN.

Si le signal n'est pas complètement éteint lors des derniers échos, la ligne de base n'est pas égale à zéro, on peut alors augmenter le τ (temps entre les impulsions), ce qui aura pour effet de retarder l'acquisition du signal dans le temps. Lors des derniers échos l'offset sera proche de zéro. Cependant, dans le cas des liquides, des phénomènes de diffusion peuvent intervenir et introduire des erreurs. De manière générale, afin de pouvoir négliger ces effets de diffusion lors de la mesure du temps de relaxation T₂ par la séquence de CPMG, il est conseillé de rapprocher les impulsions, donc de diminuer le τ .

Une autre possibilité est d'augmenter le nombre de boucle (n), c'est-à-dire échantillonner le signal non pas après tous les 2 τ (après chaque écho) mais tous les 2.n. τ .

Cependant, avec un n trop grand, des informations peuvent ne pas être prises en compte dans le signal (cas d'une constante de temps ayant un poids faible dans le signal RMN).

La troisième solution consiste à augmenter le nombre de points d'acquisition (le nombre d'écho) avec un τ suffisamment petit et un n égal à zéro, jusqu'à ce que l'intensité de l'écho soit nulle. Ce sont ces conditions que nous utiliserons pour mesurer la constante de temps T_2 de l'eau dans le bois.

De toute évidence le signal RMN expérimental doit être le moins tronqué possible car lors du traitement mathématique ces erreurs seront conservées et même dans certains cas amplifiées. Comme nous l'avons montré lors de ces différentes simulations, l'analyse des courbes de relaxation multiexponentielles par la méthode continue donne des résultats plus stables et plus fiables que la méthode discrète. Cependant les erreurs observées avec le modèle discret proviennent certainement du fait que la procédure d'optimisation doit converger sur un extremum local. Cette méthode nécessite donc l'initialisation des valeurs paramétriques et la mise en œuvre d'une procédure d'optimisation globale.

Une utilisation optimale de la méthode discrète nécessiterait la mise en œuvre de procédures performantes d'estimation de paramètres qui ne soient pas sensibles à la présence d'attracteurs parasites.

2.7. Validation des méthodes à partir de données expérimentales

2.7.1. Cas d'un seul type d'eau dans le bois

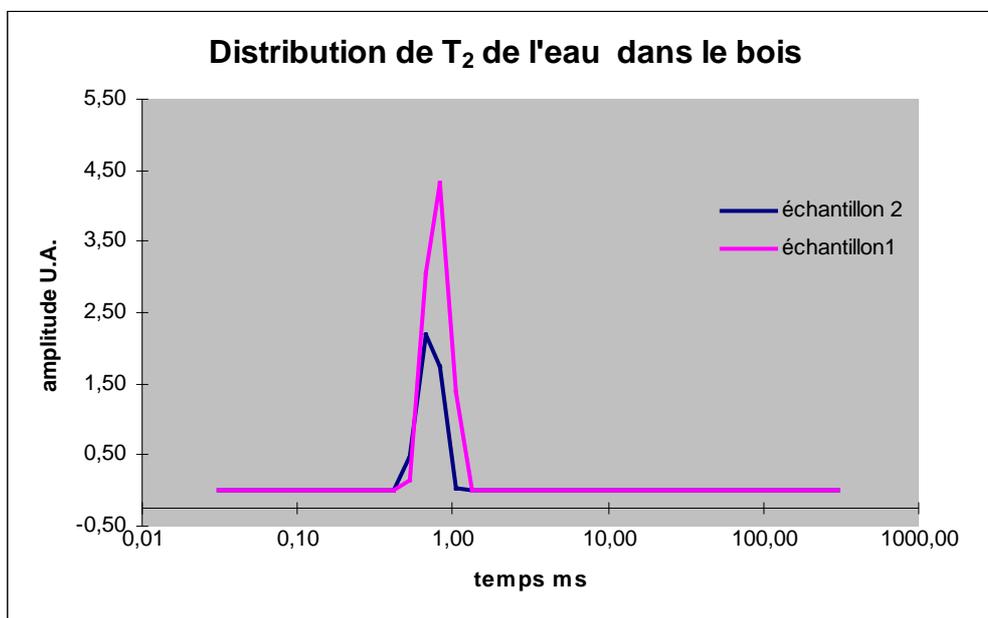
Lorsque la teneur en eau dans un échantillon de bois est inférieure au point de saturation des fibres, un seul type d'eau est alors trouvé, l'eau liée. Nous avons donc utilisé des échantillons d'aubier extraits et équilibrés par des solutions salines (93 et 65 % d'humidité relative). La masse d'eau dans les échantillons est obtenue par pesée. Deux échantillons ont été choisis avec un facteur de deux au niveau de la masse d'eau contenue. Nous avons ensuite étudié la courbe de relaxation expérimentale obtenue pour ces deux échantillons par les deux méthodes d'analyse.

Masse obtenue par pesée	Paramètres calculés			
	Analyse discrète		Analyse continue	
Masse d'eau (g)	T ₂ (ms)	Amplitudes U.A.	T ₂ (ms)	Intégrales U.A.
Echantillon 1 0.057 g	0.71	4.42	0.52-1.06	4.46
Echantillon 2 0.029 g	0.63	2.22	0.52-1.06	2.23

Tableau 9 : Données expérimentales de deux échantillons de bois

L'humidité absolue déterminée par pesée des échantillons 1 et 2 est respectivement de 25.99 et 12.21 %.

La courbe de relaxation de ces deux échantillons est trouvée monoexponentielle par CONTIN et Table Curve.



graphique 12: Représentation graphique des résultats obtenus par CONTIN

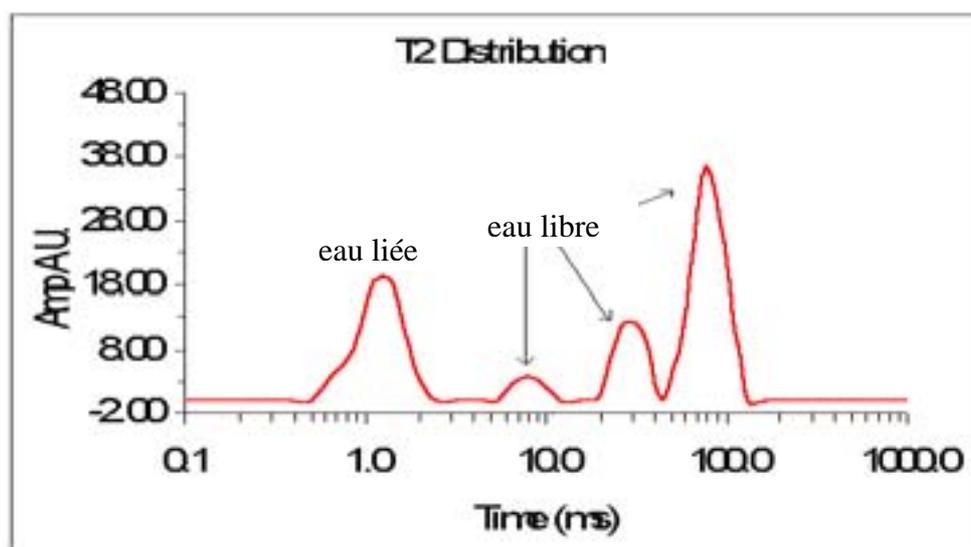
Ces deux programmes confirment qu'il y a bien un seul type d'eau dans ces échantillons dont la teneur en eau est inférieure au point de saturation des fibres.

La masse d'eau dans l'échantillon 1 est deux fois plus importante que dans l'échantillon 2. Le rapport de l'intégrale 2 sur l'intégrale 1 est égal à deux. L'aire des distributions obtenue par CONTIN est donc bien proportionnelle au nombre de protons (de l'eau) présents dans l'échantillon.

2.7.2. Cas de plusieurs états de l'eau.

La méthode discrète, comme nous l'avons montré lors des simulations à quatre exponentielles, donne une dispersion des résultats lorsqu'il s'agit d'aubier extrait et repris en eau avec une teneur supérieure au point de saturation des fibres (bien que le rapport signal sur bruit soit très bon).

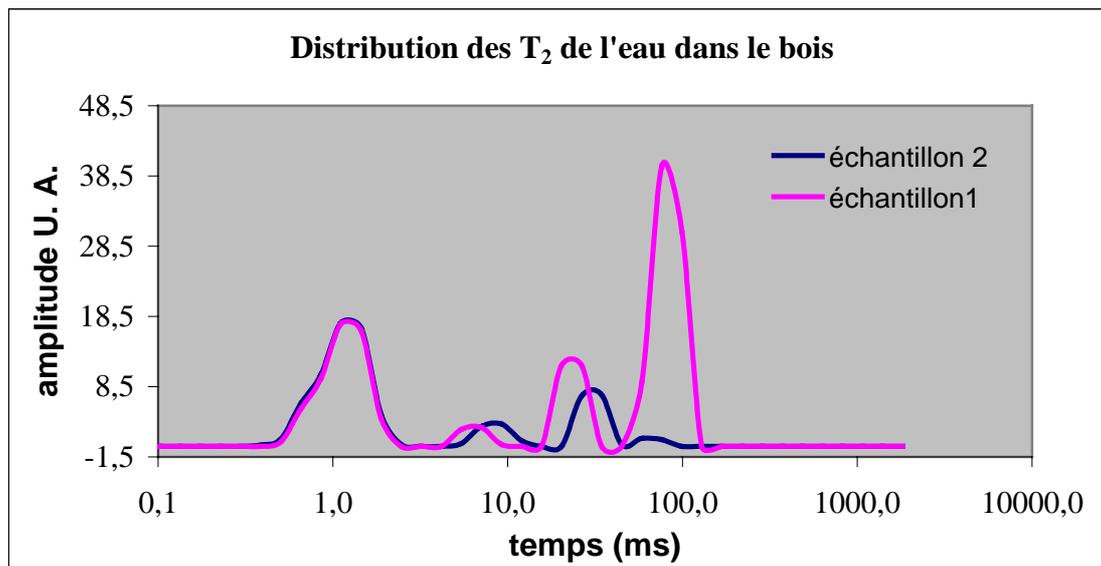
CONTIN représente les états de l'eau en une distribution continue de temps de relaxation. Quelle que soit la teneur en eau (pour humidité supérieure à 30 %), quatre domaines de temps sont observés dans l'aubier du pin maritime extrait et repris en eau.



graphique 13: Représentation graphique de distribution multiexponentielle par CONTIN

Ces résultats sont obtenus pour l'ensemble des mesures réalisées sur l'aubier extrait et repris en eau de pin maritime. Le domaine de temps le plus court est attribué à l'eau liée et les trois autres domaines de temps à l'eau libre dans les lumens. Cette dernière ne peut exister dans le bois uniquement si celui-ci a été en contact (trempage) avec de l'eau liquide. Comme dans le domaine hygroscopique, l'aire de chaque domaine de temps représente quantitativement des protons dans un état particulier.

Dans le graphique suivant, nous avons représenté la distribution des T_2 obtenue lorsque la masse d'eau dans un échantillon est doublée (dans le domaine de l'eau libre).



graphique 14 : Distribution de l'eau dans le bois obtenue par CONTIN

En doublant la masse d'eau (par pesée) l'intégrale de l'eau liée reste identique, c'est au niveau de la distribution de l'eau libre qu'on observe une augmentation des intégrales (l'intégrale totale est doublée). L'intégrale totale de l'échantillon 1 vaut 78.17 et celle de l'échantillon 2 vaut 39.38 U.A..

Cette étude préliminaire a montré que le traitement mathématique du signal est un point clé de notre travail. La méthode CONTIN donne des résultats plus fiables dans nos conditions opératoires. A priori, le mécanisme physique d'interaction eau-bois à travers le phénomène de relaxation RMN est normalement bien représenté par des valeurs discrètes de vitesse de relaxation (compartmentalisation de l'eau dans la paroi cellulaire du bois). Le modèle mathématique le plus approprié pour résoudre la fonction serait alors un modèle discret. Le programme commercial (Table Curve) que nous avons testé sur des courbes simulées s'est montré moins performant en présence de bruit et d'un nombre d'exponentielles supérieur à trois que la méthode continue. C'est pour cette raison que nous avons préféré utiliser le programme CONTIN.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les droites d'étalonnage que nous avons réalisées pour mesurer la teneur en eau dans le bois.

3. Mise au point de la méthode de détermination de la teneur en eau du bois

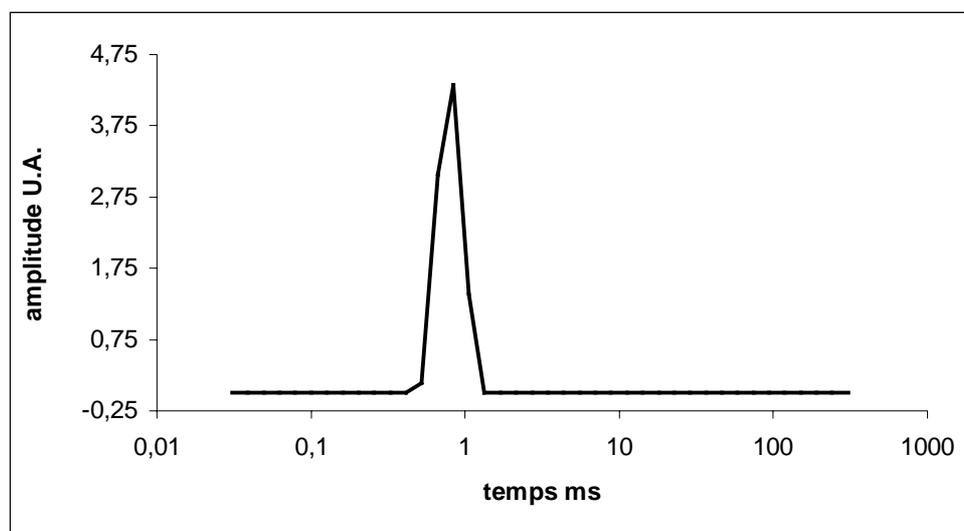
Du fait de la grande variabilité de l'humidité absolue du bois (la teneur en eau pouvant varier de 5 % à plus de 200 %) ainsi que des différents états de l'eau dans le bois, nous avons considéré deux domaines d'humidité.

3.1. Teneur en eau inférieure au point de saturation des fibres

La séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill avec les paramètres optimisés est utilisée pour mettre au point cette méthode de dosage de l'eau. Comme nous l'avons dit auparavant, en dessous du point de saturation des fibres, l'eau existe sous une seule forme. Des échantillons équilibrés dont la masse d'eau est contrôlée par pesée sont utilisés comme référence.

Notre méthode de dosage consiste dans un premier temps à réaliser une droite d'étalonnage, en combinant les résultats obtenus par RMN domaine temps et par pesée. La courbe de relaxation (après son traitement mathématique) traduit la présence d'un seul état d'eau par une seule constante de temps (un domaine de temps). L'intégrale de ce domaine de temps de relaxation est directement proportionnelle à la quantité de protons présents dans l'échantillon et par conséquent à la masse d'eau.

Le graphique suivant représente un exemple de distribution obtenue pour un échantillon de bois dont la teneur en eau est inférieure au point de saturation des fibres.



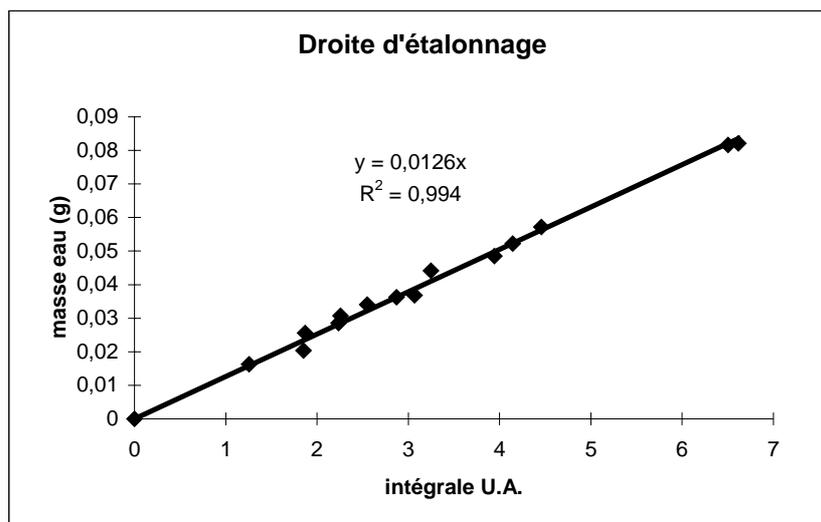
graphique 15 : Distribution type obtenue pour les échantillons équilibrés (par CONTIN)

Nous avons donc utilisé les courbes de relaxation d'une collection de 14 échantillons de bois équilibrés par différentes solutions salines saturées à 23°C. Chaque courbe de relaxation après traitement mathématique, nous donne la quantité de protons mobiles (eau) présents dans l'échantillon par une intégrale.

Echantillon	Masse d'eau (par pesée g)	Intégrale (par RMN U.A.)	Humidité absolue (par pesée %)
1	0.016	1.26	7.1
2	0.02	1.85	8.4
3	0.026	1.87	10.0
4	0.029	2.24	12.2
5	0.031	2.26	13.1
6	0.034	2.55	15.8
7	0.036	2.87	15.8
8	0.037	3.07	17.9
9	0.045	3.25	17.3
10	0.049	3.94	18.6
11	0.052	4.15	25.1
12	0.057	4.46	26.0
13	0.082	6.50	29.9
14	0.083	6.62	29.9

Tableau 10 : Données obtenues par pesée et à partir des T_2 calculés par CONTIN

Nous avons rapporté sur le graphique suivant, en ordonnée, la masse d'eau contenue dans les échantillons (masse obtenue par pesée) et en abscisse l'intégrale du domaine de temps de relaxation de l'eau liée (trouvée par décomposition des courbes de relaxation).



graphique 16 : Droite d'étalonnage pour des échantillons dont la teneur en eau est inférieure au point de saturation des fibres

La dernière étape de l'établissement de la droite d'étalonnage fait appel à une régression linéaire.

La relation entre un ensemble de mesures indépendantes (x) et une variable dépendante (y) peut être décrite par un modèle de régression de la forme : $y = ax$

Dans le cas d'échantillons dont la teneur en eau est inférieure à 30 %, la droite d'étalonnage obtenue est alors de la forme : $y = 0.0126x$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.994$.

La seule analyse de régression par son coefficient de détermination et par le coefficient directeur de la droite n'est pas suffisant pour tester l'influence de x sur y. Le test de Fisher [Annexe 1] fournit une estimation de cette influence ou encore, donne une indication sur la qualité de la régression. Ce test s'appuie sur le calcul de plusieurs variances : la variance due au facteur (a) et la variance résiduelle.

La variance résiduelle est la variance due aux facteurs autres que le facteur pris en compte (intégrale). La variance due au facteur (a) représente la variance de la régression linéaire. La valeur de F est égale au rapport entre la variance due au facteur et la variance résiduelle. Cette valeur est à comparer aux valeurs critiques données dans la table de Fisher pour un risque de 5 % ou 1 % (tableau suivant).

F calculé	F critique (= 5 %)	F critique (= 1 %)
8390	4.67	9.07

Tableau 11 : les valeurs de F

Nous constatons que l'influence de l'intégrale sur la masse d'eau est significative au risque de 5 % et 1 % puisque la valeur du F calculé est nettement supérieure à celles trouvées dans la table de Fisher.

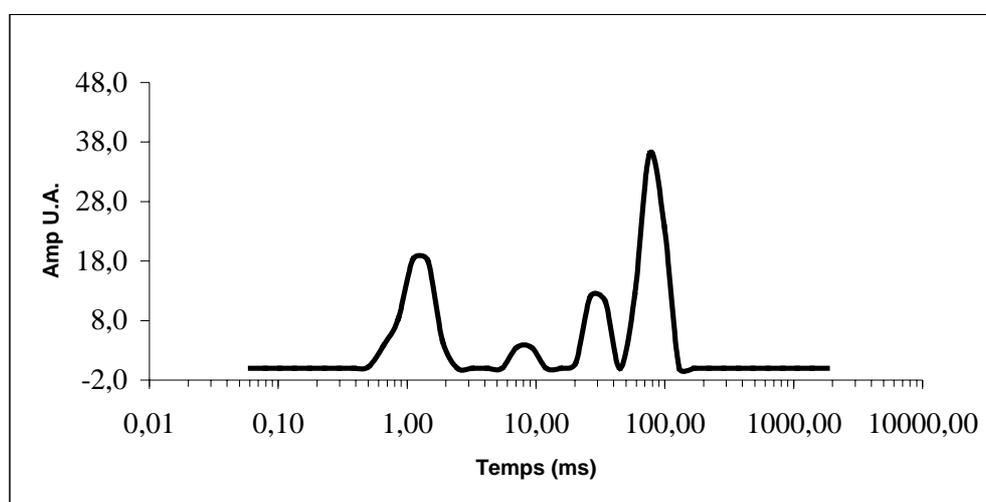
Pour un échantillon inconnu, cette droite d'étalonnage permet donc d'accéder à la masse d'eau. L'humidité absolue est tout simplement obtenue en divisant la masse d'eau trouvée par la masse totale de l'échantillon retranchée de la masse d'eau.

En dessous d'une masse d'eau de 0.015 g (soit une humidité absolue d'environ 7 %), le signal RMN, avec les paramètres fixés pour réaliser cette droite d'étalonnage, est pratiquement indétectable. Nous avons donc ici, atteint la limite inférieure de cette méthode de dosage. Si l'on désire mesurer des humidités inférieures à 7 %, une autre droite d'étalonnage doit être réalisée en modifiant les paramètres de la séquence.

3.2. Teneur en eau supérieure au point de saturation des fibres

Au-dessus du point de saturation des fibres, l'eau se présente sous forme d'eau liée et sous forme d'eau libre. La droite d'étalonnage est également obtenue à partir de plusieurs échantillons de bois dont la masse d'eau a été préalablement déterminée par pesée.

La courbe de relaxation de chaque échantillon est décomposée par le traitement mathématique CONTIN pour donner une distribution de temps de relaxation :



graphique 17 : Distribution type obtenue pour les échantillons à haute teneur en eau

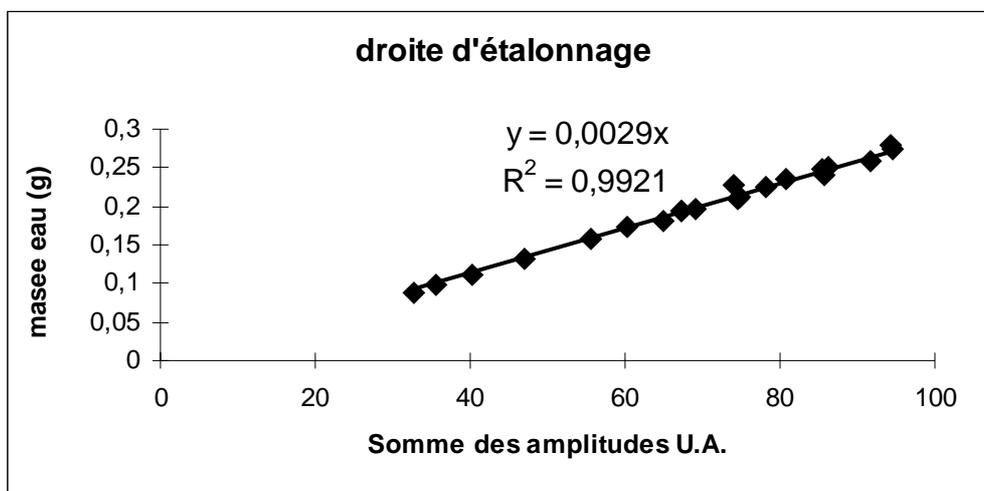
Quelle que soit la teneur en eau (supérieure au point de saturation des fibres), quatre domaines de temps sont observés pour les échantillons d'aubier de pin maritime extraits et repris en eau. Contrairement à l'eau liée, l'eau libre est représentée par trois domaines de temps.

La somme des intégrales de l'eau liée et de l'eau libre est proportionnelle à la masse d'eau. Aussi, nous avons utilisé encore une fois, cette relation pour mettre au point la droite d'étalonnage.

Echantillon	Masse d'eau (par pesée g)	Somme des intégrales (unité arbitraire)	Humidité absolue (par pesée %)
1	0.087	32.63	34.8
2	0.1	35.55	41.4
3	0.112	40.38	46.7
4	0.137	46.98	54.8
5	0.157	55.58	65.3
6	0.174	60.17	72.2
7	0.182	65.04	72.9
8	0.194	67.27	80.7
9	0.194	67.38	77.8
10	0.197	69.11	79.00
11	0.211	74.44	84.4
12	0.212	74.77	88.1
13	0.226	78.23	90.7
14	0.226	74.00	93.4
15	0.234	80.88	97.4
16	0.239	85.72	96.0
17	0.25	85.40	103.7
18	0.251	86.16	100.5
19	0.259	91.72	107.9
20	0.275	94.64	110.3
21	0.279	94.32	116.2

Tableau 12 : Données obtenues par pesée et par RMN

Pour chaque échantillon et donc chaque distribution de temps, nous avons fait la somme des intégrales et tracé la masse d'eau obtenue par pesée en fonction de cette somme:



graphique 18 : Droite d'étalonnage pour des échantillons à haute teneur en eau

Les paramètres expérimentaux choisis pour réaliser cette droite d'étalonnage permettent de mesurer des teneurs en eau variant de 0.09 g, soit une humidité de 35 %, à 0.28 g, soit une humidité proche de 120 %.

L'équation de la droite est de la forme : $y = 0.0029x$ avec un coefficient de détermination de 0.99.

De la même façon que pour la droite d'étalonnage à faible teneur en eau, nous avons calculé les variances et mené un test de Fisher. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

F calculé	F critique (= 5 %)	F critique (= 1 %)
34751	4.35	8.10

Tableau 13 : Les valeurs de F

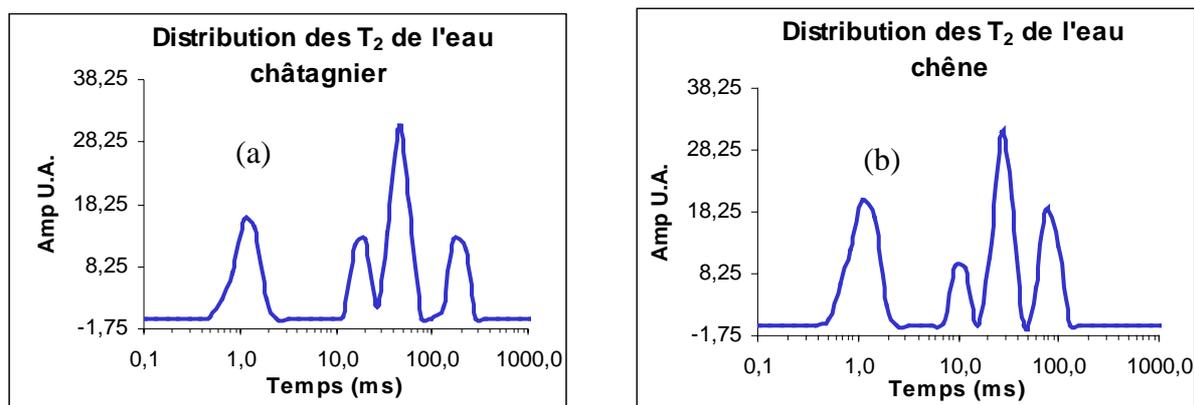
Nous constatons que l'influence de l'intégrale sur la masse d'eau est significative au risque de 5 % et 1 % puisque la valeur du F calculé est nettement supérieure à celles trouvées dans la table de Fisher.

Cette approche permet la détermination de l'humidité absolue, la part de l'eau libre et le point de saturation des fibres (part de l'eau liée) dans un échantillon de bois indépendamment de sa phase solide.

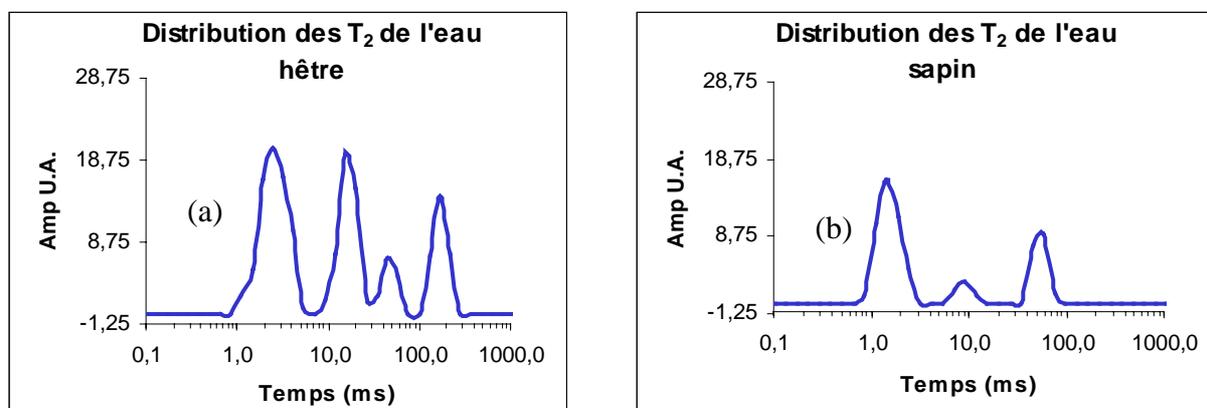
4. Application de la méthode à d'autres essences

Nous avons vérifié que notre méthode de dosage de l'eau réalisé à partir d'échantillons extraits de pins maritimes, pouvait être utilisée sur d'autres essences tels que le chêne, le châtaignier, le hêtre et le sapin. Pour cela, des échantillons (10 mm de long et 8 mm de diamètre) de ces quatre essences ont été extraits par le même protocole utilisé pour le pin maritime et repris en eau.

La distribution de l'eau observée pour ces échantillons est représentée ci-dessous :



graphique 19 : Distribution de l'eau dans un échantillon de châtaignier (a) et de chêne (b)



graphique 20 : Distribution de l'eau dans un échantillon de hêtre (a) et de sapin (b)

	Données obtenues par pesée			Données obtenues par RMN		
	masse sèche(g)	masse eau(g)	H.A. (%)	Σ intégrale(U.A.)	masse eau(g)	H.A (%)
châtaignier	0.224	0.231	103.1	78.90	0.229	102.2
chêne	0.295	0.267	90.5	91.58	0.266	90.2
hêtre	0.307	0.237	77.0	81.04	0.235	76.5
sapin	0.172	0.103	59.9	34.70	0.101	58.7

Tableau 14 : Les résultats obtenus par pesée et par la méthode RMN

La masse d'eau obtenue par notre méthode de dosage de l'eau dans ces quatre essences est très proche de la masse d'eau déterminée par pesée. Une remarque peut être faite sur la distribution de l'eau libre dans les échantillons de châtaignier, de hêtre et de chêne. Les domaines de temps de l'eau libre dans ces feuillus sont plus longs que dans les échantillons de résineux (pin maritime, sapin).

Nous confirmons par cette étude, que notre méthode de dosage peut s'appliquer à tout type de bois, quel que soit son genre, indépendamment de son origine, de son histoire et de sa provenance. Il est à noter cependant, que les échantillons étudiés ont été extraits et repris en eau distillée (avec des teneurs en eau inférieures et supérieures au point de saturation des fibres). De ce fait, la phase mobile de nos échantillons est une phase aqueuse pure.

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé cette méthode plus spécifiquement pour déterminer cette fois la teneur en eau dans des échantillons de pins maritimes fraîchement coupés.

-
- ¹ R.S. Menon, A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, M. Bloom, A.E. Burgess, J.S. Swanson, An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 1141-1155 (1987)
- ² S. Meiboom, D. Gill, Modified spin echo method for measuring relaxation times, *Rev. Sci. Instr.* 29, 688-691 (1958)
- ³ C.D. Araujo, S. Avramidis, A.L. Mackay, Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content, A proton magnetic resonance study, *Holzforschung*, 48, 69-74 (1994)
- ⁴ D.N. Rutledge, A windows program for relaxation parameter estimation. Dans : *Signal treatment and signal analysis in NMR*, Ed. D.N. Rutledge, Elsevier Science B.V., 1996
- ⁵ D.W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *J. Soc. Industr. Appl. Math.*, 11, 431-441 (1963)
- ⁶ F. Mariette, C. Tellier, J.P. Guillemet, Analyse de courbes de relaxation RMN par la méthode de maximisation de l'entropie, *Spectra Analyse*, 177, 27-32 (1994)
- ⁷ F.Mariette, J.P. Guillemet, C. Tellier, P. Marchal, Continuous relaxation time distribution decomposition by MEM. Dans : *Signal treatment and signal analysis in NMR*, Ed. D.N. Rutledge, Elsevier Science B.V., 1996
- ⁸ S.W. Provencher, An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves, *J. Chem. Phys.*, 64, 2772-2777 (1976)
- ⁹ S.W. Provencher, A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equation, *Computer Physics communications*, 27, 213-227 (1982)
- ¹⁰ J. Skilling, R.K. Brian, Maximum entropy image reconstruction : general algorithm, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 211, 111-124 (1984)
- ¹¹ R.M. Kroeker, R.M. Henkelman, Analysis of biological NMR relaxation data with continuous distributions of relaxation times, *J. Magn. Reson.*, 69, 218-235 (1986)
- ¹² C.D. Araujo, A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, K.P. Whittall, Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood : application to white spruce, *Wood Sci. Technol.*, 26, 101-113 (1992)

Chapitre V

La phase liquide du bois

Chapitre V

La phase liquide du bois

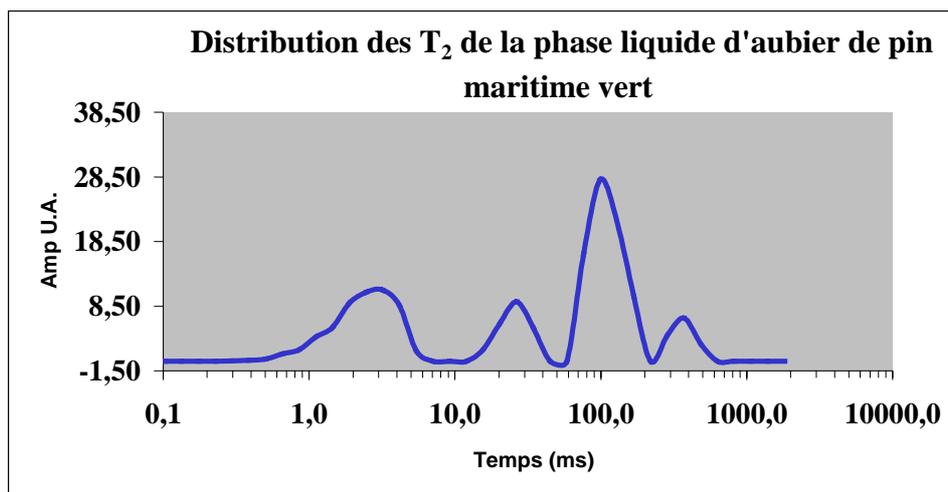
1. Application de la méthode de dosage de l'eau sur du pin maritime vert

Nous avons donc appliqué notre méthode de dosage de l'eau à des échantillons de pin maritime provenant d'arbres fraîchement coupés. Les mesures sont réalisées le plus rapidement possible de manière à éviter les pertes d'eau.

Le pourcentage de solide est déterminé à partir du signal d'induction libre. La distribution des temps de relaxation T_2 de la phase liquide par la séquence de CPMG permet la détermination de la teneur en eau dans les échantillons de bois vert.

1.1. Echantillons d'aubier de pin maritime vert

Voici un exemple de résultats obtenus pour un échantillon d'aubier de pin maritime. Le pourcentage de solide est de 37 %. La distribution des temps de relaxation obtenue par la méthode continue à partir de la courbe de relaxation (CPMG : $\tau = 300 \mu\text{s}$; 600 échos ; 1000 scans) est représentée dans le graphique suivant :



graphique 1 : Distribution des T_2 de la phase liquide d'aubier de pin maritime vert

La phase liquide d'échantillons d'aubier se qualifie par quatre domaines de temps variant de 0.5 ms à 968 ms.

Si nous considérons que la phase étudiée est une phase aqueuse, on peut alors appliquer notre méthode de dosage de l'eau.

La somme des intégrales de cette distribution est : $22.34 + 4.9 + 36.1 + 3.2 = 66.54$ U.A.

Ainsi, la masse d'eau contenue dans l'échantillon est obtenue en utilisant la droite d'étalonnage (cas d'échantillons à haute teneur en eau) : $0.0029 \times 66.54 = 0.193$ g d'eau.

Echantillon	Distribution T_2 (en ms) [avec intégrale correspondante]				Σ intégrales U.A.	Masse d'eau (g)
	0.5-9.49	14.5-33.5	63-180	515-968		
Aubier	[22.34]	[4.90]	[36.10]	[3.20]	[66.54]	0.193

Tableau 1 : Distribution obtenue pour un échantillon d'aubier de pin maritime vert

Par la suite, pour déterminer l'humidité absolue de l'échantillon, il suffit de diviser la masse d'eau obtenue par RMN domaine temps par la masse totale de l'échantillon préalablement soustraite de la masse d'eau :

$$H.A._{aubier} = \frac{0.193}{0.538 - 0.193} \times 100 = 55.94 \%$$

Masse totale de l'échantillon par pesée (g)	Masse d'eau obtenue par RMN (g)	Humidité absolue (%)
0.538	0.193	55.94

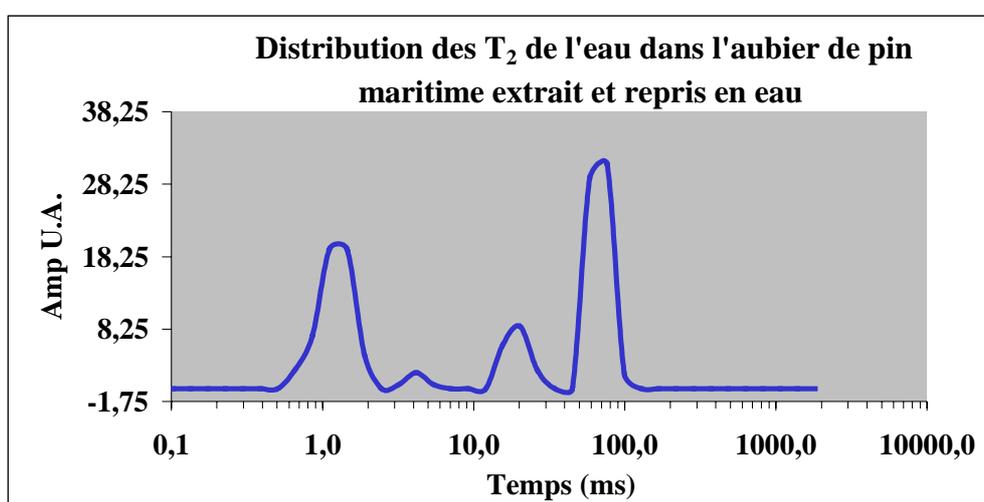
Tableau 2 : Résultats obtenus pour un échantillon d'aubier

Il est à noter que la distribution des temps de relaxation représentée dans le graphique 1 a été observée pour l'ensemble des échantillons prélevés dans l'aubier des différents pins maritimes verts avec des variations au niveau du poids de chaque constante de temps.

La distribution de la phase liquide d'aubier de pin maritime vert (graphique 1) est à comparer à celle obtenue dans de l'aubier extrait et repris en eau (graphique 2). Dans ces deux cas, la somme des intégrales représentant la phase liquide est identique.

Pourtant, dans le pin maritime vert, les domaines de temps caractérisant la phase liquide de l'aubier sont plus longs que ceux de la phase liquide de l'aubier extrait et repris en eau.

Le domaine de temps le plus long est de 515-968 ms dans le pin maritime vert. Le domaine de temps le plus long dans l'aubier extrait et repris en eau (avec un pourcentage de liquide identique) est de 80 ms.



graphique 2 : Distribution des temps de relaxation spin-spin dans un échantillon d'aubier extrait et repris en eau

La phase liquide d'aubier de pin maritime fraîchement coupé est plus mobile que celle d'un échantillon extrait et repris en eau. La distribution de temps de relaxation obtenue, en

particulier la présence du temps le plus long, laisse donc penser que la phase liquide d'aubier de pin maritime vert n'est pas uniquement constituée d'une phase aqueuse.

1.2. Echantillons de duramen de pin maritime vert

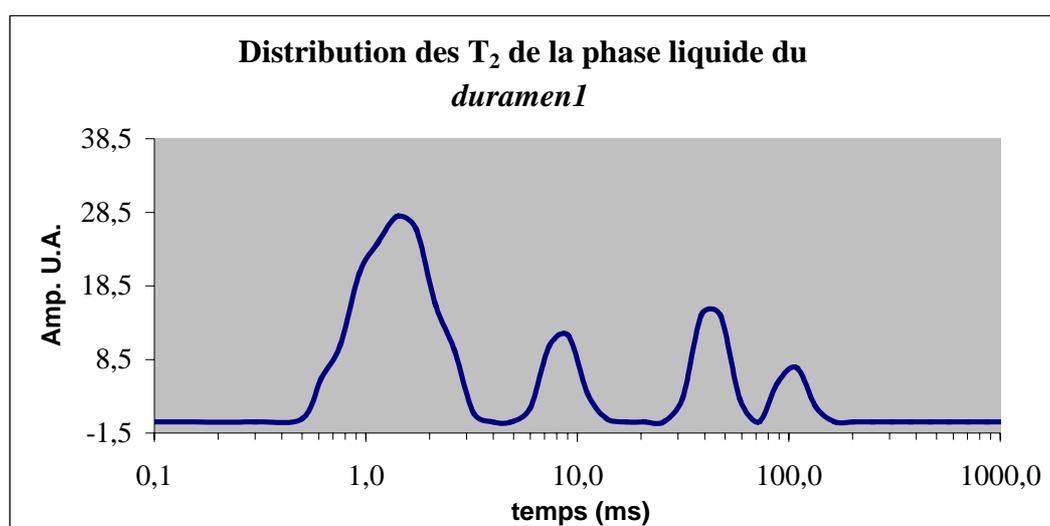
La méthode de dosage a été également appliquée à des échantillons de duramen de pin maritime vert.

Les résultats de trois échantillons de duramen sont rapportés ci-dessous. Deux échantillons ont été prélevés au hasard dans le bois de cœur, *duramen 1* et *duramen 2*, et un troisième échantillon a été prélevé dans un nœud. Le nœud a été choisi pour sa richesse particulière en composés organiques (oléorésine).

Les résultats obtenus pour ces trois échantillons montrent une variabilité des distributions de temps de relaxation spin-spin de la phase liquide des échantillons prélevés dans le duramen.

1.2.1. Le *duramen 1*

Le pourcentage de solide est de 37 % et la distribution des temps de relaxation trouvée pour le *duramen 1* est représentée dans le graphique suivant :



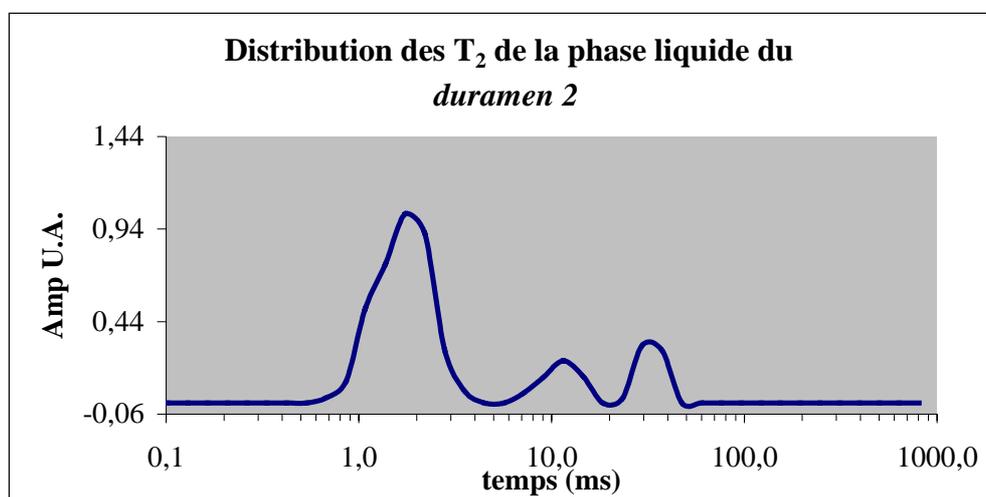
graphique 3 : Distribution des T_2 de la phase liquide du *duramen 1*

Le profil de la phase liquide du *duramen 1* n'est semblable à aucune des distributions obtenues jusqu'ici, que ce soit celles d'échantillons d'aubier extraits et repris en eau ou celles d'échantillons d'aubier de bois vert.

La différence principale réside dans le poids du premier domaine de temps dans la courbe de relaxation.

1.2.2. Le *duramen 2*

Le pourcentage de solide est de 51 % et la distribution des temps de relaxation observée pour la phase liquide est donnée dans le graphique suivant :

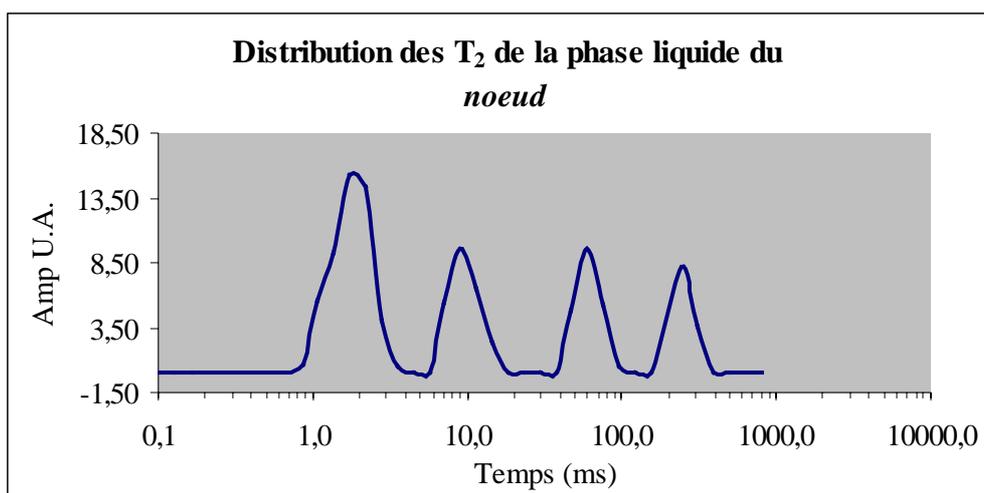


graphique 4 : Distribution des T_2 de la phase liquide du *duramen 2*

La distribution des temps de relaxation de la phase liquide du *duramen 2* est également différente de celle du *duramen 1*. Contrairement aux échantillons d'aubier, les échantillons de *duramen* présentent une dispersion au niveau de la distribution des temps de relaxation, tant par leur nombre que par leur poids dans la courbe de relaxation.

1.2.3. Le *nœud*

Le pourcentage de solide est de 48 % et la distribution des temps de relaxation trouvée pour *le nœud* est représentée ci-dessous :



graphique 5 : Distribution des T_2 de la phase liquide d'un *noeud*

L'échantillon prélevé dans le *noeud* présente une distribution comparable à celle du *duramen 1*. Cette fois encore, le domaine de temps le plus court possède un poids important dans la courbe de relaxation.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les différentes informations obtenues à partir des courbes de relaxation des échantillons de duramen.

Echantillon	Masse totale (g) par pesée	Distribution T_2 (en ms) [avec intégrale correspondante]				Σ intégrales U.A.	Masse eau (g)	H.A (%)
		0.5-3.22	6-13.7	31.5-58.6	88.6-134			
<i>duramen1</i>	0.550	[76.10]	[15.10]	[12.70]	[9.20]	[113.10]	0.328	121.5
<i>duramen2</i>	0.484	[32.32]	[7.01]	[10.16]		[49.49]	0.144	42.15
<i>noeud</i>	0.532	[23.58]	[13.99]	[12.60]	[5.75]	[55.92]	0.162	43.78

Tableau 3 : Résultats obtenus pour les échantillons de duramen

Ce tableau résume uniquement la distribution de la phase liquide de trois échantillons de duramen bien que l'étude se soit portée sur un grand nombre d'échantillons. Comme nous pouvons le constater, il existe une grande variabilité au niveau du nombre de constantes de

temps ainsi qu'au niveau de leur poids dans la courbe de relaxation pour les échantillons de duramen de pin maritime vert.

La masse d'eau est déterminée de la même façon que pour les échantillons d'aubier : à partir de la somme des intégrales et de la droite d'étalonnage. En appliquant cette méthode de dosage, nous avons supposé que l'ensemble des domaines de temps de la phase liquide des échantillons de duramen correspond à des états de l'eau dans le bois.

Cependant, les similitudes entre le duramen et le nœud suggèrent la présence de composés organiques dans le duramen.

Aussi avons nous tenté d'expliquer la variabilité de la distribution des temps de relaxation de la phase liquide du duramen en mesurant la part et la distribution des constantes T_2 de cette phase pour des températures différentes.

1.3. La variation thermique – l'abaissement de la température

Il s'agit donc de mesurer, toujours à partir du signal d'induction libre et de la séquence de CPMG, le pourcentage de solide et la distribution des constantes de relaxation dans le milieu en fonction de la température.

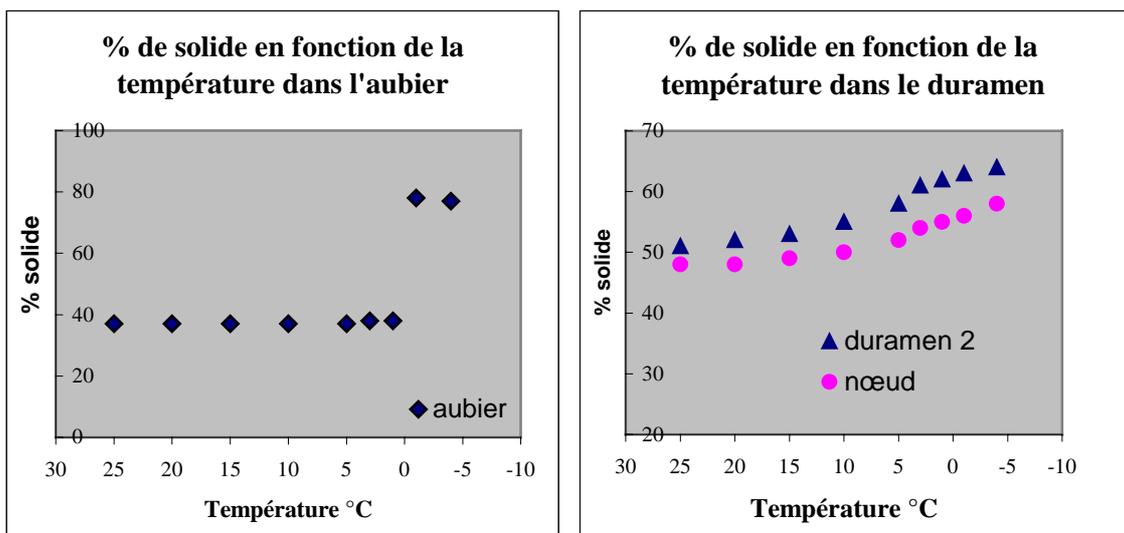
1.3.1. Le signal d'induction libre à température variable

Cette technique appliquée à la phase aqueuse d'un matériau permet de déterminer la part de l'eau libre dans un matériau par le phénomène de cristallisation de l'eau.

La température est abaissée de 5°C en 5°C jusqu'à la cristallisation de l'eau libre. Pour chaque température, après un temps d'attente d'au moins deux heures, le pourcentage de solide est mesuré. Ce temps d'attente est nécessaire pour permettre à la température de l'échantillon d'atteindre la température imposée.

Dans les échantillons d'aubier, le pourcentage de solide n'est pas modifié alors que la température est abaissée jusqu'à 1°C.

A -1°C (graphique 6), on observe une brusque augmentation du pourcentage de solide. Ceci s'explique par la cristallisation de l'eau libre dans le bois.



graphique 6 : Variation du pourcentage de solide en fonction de la température

En effet, la mesure des temps de relaxation permet l'estimation de la mobilité des molécules d'eau.

A 25°C, les molécules d'eau libre ont une grande mobilité et se relaxent lentement. Par contre, dans un milieu cristallin comme la glace, la mobilité des molécules d'eau est extrêmement réduite et le temps de relaxation si court que le signal n'est plus détectable dans la phase liquide du bois.

Les protons de l'eau libre qui, à 25°C, contribuent au niveau de la phase liquide du signal, contribuent maintenant, à -1°C, à la phase solide du bois.

La part de l'eau libre correspond donc à cette différence de pourcentage de solide à 25 et à -1°C.

Il reste cependant une phase liquide à -4°C qui correspond en fait aux protons de l'eau liée de l'aubier.

Le comportement de la phase liquide des échantillons de duramen est complètement différent de celle de l'aubier lors de l'abaissement de la température. En effet, on observe une augmentation progressive du pourcentage de solide (graphique 6) mais aucune variation brutale qui pourrait correspondre à une cristallisation de l'eau libre.

L'augmentation régulière du pourcentage de solide lors de la diminution de la température indique cependant une perte de mobilité de la phase liquide des échantillons de duramen.

Le *nœud* a un comportement similaire au *duramen* 2. Ceci laisse à penser que la composition de la phase liquide du duramen et du nœud sont semblables.

Le comportement de la phase mobile des échantillons de duramen ne correspond pas à celui d'une phase aqueuse.

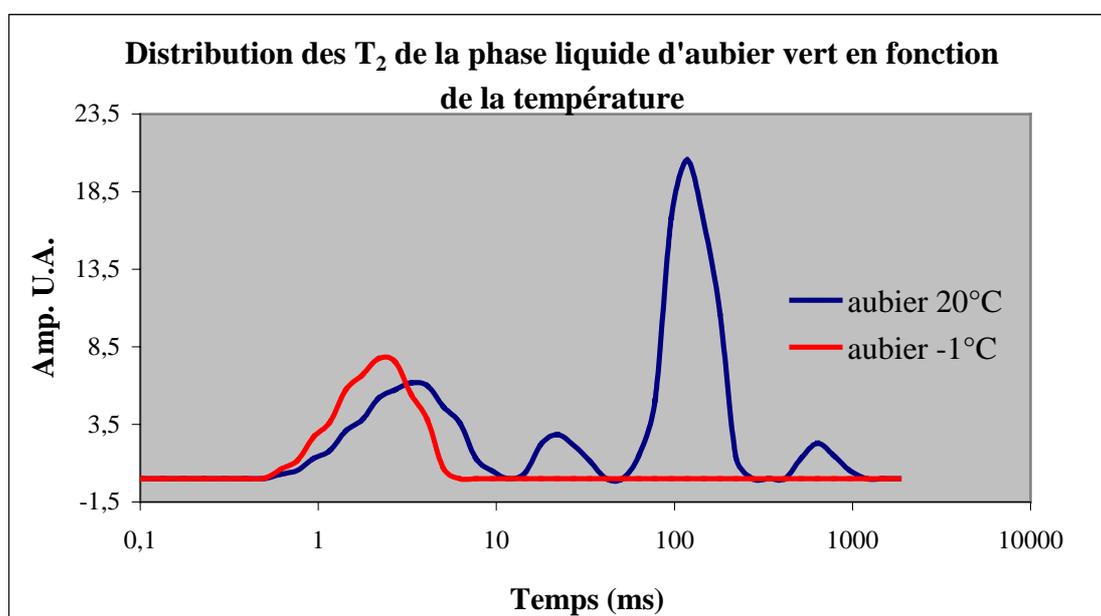
Afin de mieux comprendre ces phénomènes, nous avons étudié le devenir des temps de relaxation spin-spin et de leur poids lors de ces abaissements de température.

1.3.2. La courbe de relaxation à température variable

Nous avons donc suivi l'évolution des temps de relaxation T_2 ainsi que leurs intégrales, en fonction de la température, de la phase liquide des échantillons d'aubier et de duramen à partir des courbes de relaxation obtenues par la séquence de CPMG.

1.3.2.1. L'aubier à température variable

La distribution de la phase liquide d'un échantillon d'aubier de pin maritime vert à 20°C et à -1°C est représentée ci-dessous :



graphique 7 : Distribution des temps de relaxation de la phase liquide de l'aubier à 20 et à -1°C.

Le tableau suivant résume la distribution des T_2 de la phase liquide de l'aubier de pin maritime vert pour différentes températures.

Température °C	Aubier	% solide	Distribution des T ₂ [intégrale en U.A.]				Intégrale totale U.A.
	25	37	0.5-9.49 [22.34]	14.5-33.5 [4.90]	63-180 [36.10]	515-968 [3.20]	66.54
20	37	0.5-9.49 [21.97]	14.5-33.5 [4.40]	63-180 [36.20]	515-969 [2.81]	65.38	
15	37	0.5-9.49 [22.40]	11.7-33.5 [4.63]	63-274 [36.84]	339-636 [2.87]	66.74	
10	37	0.5-9.49 [25.10]	22-33.5 [3.21]	63-180 [35]	785-1200 [2.78]	66	
5	37	0.5-9.49 [24.23]	41.4-63 [5.10]	118-180 [32.70]	785-1200 [3.71]	65.84	
3	38	0.5-9.49 [21.55]	63-95.9 [7.04]	146-180 [32.98]	785-1200 [2.93]	64.50	
1	38	0.5-11.7 [21.84]	17.8-51 [2.73]	77.7-339 [38.29]	969-1820 [1.89]	64.75	
-1	78	0.5-5.05 [22.88]				22.88	

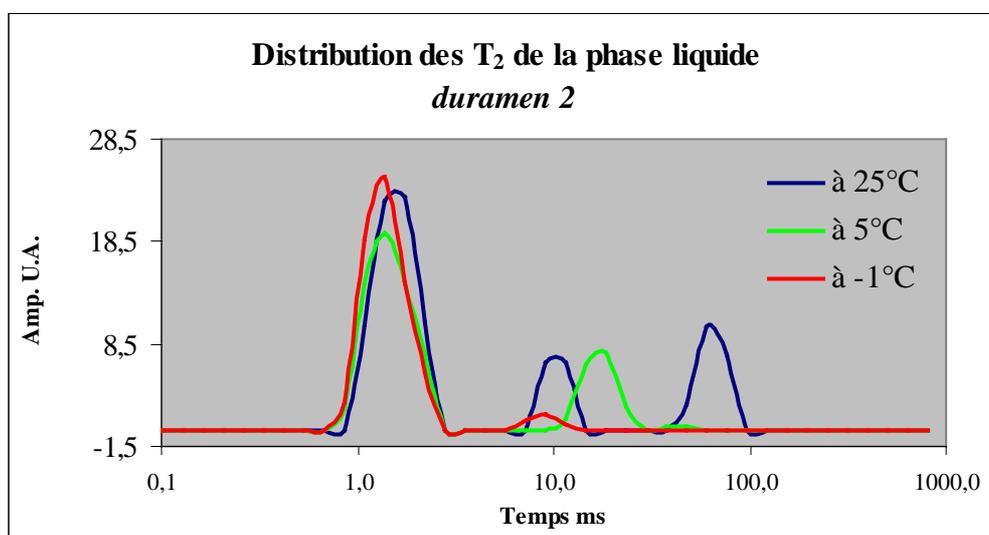
Tableau 4 : Distribution des T₂ en fonction de la température de la phase liquide de l'aubier.

Dans l'aubier, l'abaissement de la température jusqu'à 1°C a peu d'effet sur le poids des constantes de relaxation. L'intégrale totale reste pratiquement constante jusqu'à la cristallisation de l'eau libre à -1°C. A cette température, un seul domaine de temps de la phase liquide du bois reste observable. L'intégrale totale passe de 66,54 à 25°C à 22,88 à -1°C. La diminution de la température provoque la cristallisation de l'eau libre et donc un raccourcissement des domaines de temps correspondants, d'où l'augmentation du pourcentage de solide. Le temps de relaxation T₂ de la glace est de l'ordre de 6 μs d'où sa contribution à la phase solide.

Cependant, le comportement des domaines de temps, en particulier le domaine le plus long, lors de l'abaissement de la température, suggère la présence d'une phase organique. En effet, ce domaine de temps augmente avec la diminution de la température. Ce comportement semble traduire la présence d'un état émulsionnel dans les échantillons d'aubier de pins maritimes verts. Nous verrons par la suite que la phase liquide de l'aubier est constituée d'une phase organique et d'une phase aqueuse.

1.3.2.2. Le *duramen 2* à température variable

L'effet de la température est ici uniquement rapporté pour l'échantillon *duramen 2*.



graphique 8 : Distribution des temps de relaxation de la phase liquide du *duramen 2* à 25, 5 et -1°C.

Température °C	<i>Duramen2</i>	% solide	Distribution des T ₂ [intégrale U.A.]			Intégrale totale U.A.
	25	51	1.08-1.74 [32.32]	7.16-9.07 [7.01]	47.3-60 [10.16]	49.49
	20	52	0.85-1.74 [29.22]	7.16-9.07 [4.09]	37.4-47.3 [9.14]	42.45
	15	53	0.68-2.2 [25.40]	7.16-9.07 [1.77]	29.5-37.4 [8.08]	35.25
	10	55	0.85-1.74 [28.04]	11.5-18.4 [4.89]	29.5-37.4 [4.79]	37.72
	5	58	0.68-1.74 [27.71]	9.07-11.5 [7.89]	29.5-37.4 [0.89]	36.49
	3	61	0.68-1.74 [29.26]	7.16-9.07 [4.30]	37.4-47.3 [0.54]	34.1
	1	62	0.85-1.74 [30.49]	5.66-7.16 [3.43]	23.3-29.5 [0.52]	34.44
	-1	63	0.85-1.74 [32.44]	7.16-11.5 [1.83]		34.27

Tableau 5 : Distribution des temps de relaxation en fonction de la température de la phase liquide du *duramen 2*.

Il faut préciser que l'ensemble des échantillons de duramen testés avait un comportement similaire lors de l'abaissement de la température.

Les mêmes conditions de variation thermique ont été appliquées à l'échantillon *duramen 2*.

Comme lors de la mesure du pourcentage de solide (à partir du FID), l'intégrale totale représentant l'ensemble des protons mobiles de la phase liquide du duramen, diminue progressivement avec l'abaissement de la température passant de 49.49 pour 25°C à 37.72 pour 10°C et à 34.27 pour -1°C. Entre 25°C et 10°C l'intégrale de la phase liquide du *duramen 2* a diminué d'environ 24 %. Ce sont surtout les deux domaines de temps les plus longs qui sont affectés par la température. En effet, le poids de ces domaines de temps diminue fortement à basse température. La phase liquide du *duramen 2* à -1°C n'est plus représentée que par deux domaines de temps, au lieu de trois.

1.3.2.3. Le nœud à température variable

Le tableau suivant résume la distribution des T_2 d'un nœud en fonction de la température.

Température °C	Nœud	% solide	Distribution des T_2 [intégrale en U.A.]				Intégrale totale U.A.
	25	48	0.68-3.53 [23.57]	5.66-14.5 [13.99]	47.3-96.1 [12.60]	313-502 [5.75]	55.91
	20	48	0.85-3.53 [24.82]	7.16-14.5 [11.90]	47.3-96.1 [10.08]	195-313 [8.18]	54.98
	15	49	0.85-2.79 [25.16]	5.66-11.5 [10.88]	29.5-60 [8.51]	154-247 [10.14]	54.69
	10	50	0.85-2.79 [26.88]	5.66-9.07 [9.13]	29.5-37.4 [7.70]	122-195 [11.24]	54.95
	5	52	0.68-3.53 [28.68]	5.66-11.5 [5.89]	18.4-37.4 [7.52]	96.1-154 [10.78]	52.87
	3	54	0.53-3.53 [30.85]	7.16-18.4 [8.92]	47.3-96.1 [12.19]		51.96
	1	55	0.68-2.2 [28.94]	7.16-11.5 [7.20]	37.4-60 [11.28]		47.42
	-1	56	0.68-1.74 [27.05]	4.47-7.16 [6.19]	23.3-37.4 [11.37]		44.61

Tableau 6 : Distribution des T_2 de la phase liquide du nœud en fonction de la température.

L'abaissement de la température dans le *nœud* se traduit aussi par un raccourcissement progressif des domaines de temps. Le temps le plus long passe de 313-502 ms à 23.3-37.4 ms à -1°C. Trois domaines au lieu de quatre sont observables à -1°C. L'intégrale totale a également diminué avec la réduction de la température passant de 55.91 à 44.61 soit une diminution de 20 %.

Il s'agit en fait d'une réduction de la mobilité globale de la phase liquide du *duramen* et du *nœud*. La diminution de la température entraîne le changement de phase de certains protons du bois, qui passent de la phase liquide à la phase solide (augmentation du pourcentage de solide).

Ce comportement confirme bien la présence de composés liquides autres que l'eau dans le bois. Les échantillons de *duramen* comporteraient également une phase liquide constituée d'une phase aqueuse et d'une phase organique.

1.4. L'identification de la phase liquide

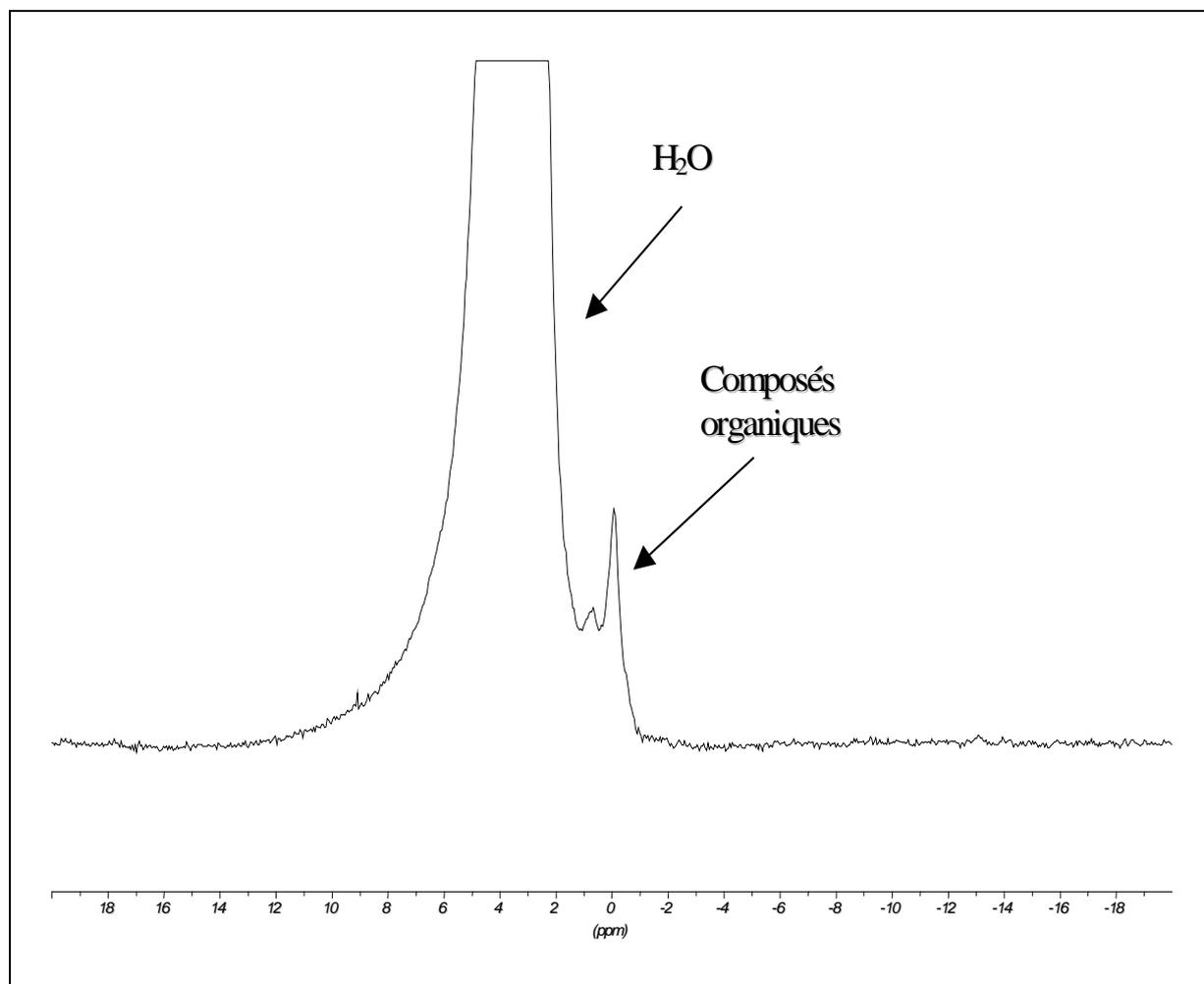
Nous avons fait appel aux techniques de la résonance magnétique nucléaire à haute résolution afin d'identifier la composition chimique de la phase liquide du bois vert.

L'hypothèse de la présence d'une phase aqueuse et d'une phase organique mobile dans le bois a été confirmée par la RMN haute résolution.

1.4.1. La RMN haute résolution

1.4.1.1. La phase liquide de l'aubier du pin maritime

Les mêmes échantillons d'aubier et de duramen utilisés en RMN domaine de temps, sont cette fois analysés en RMN haute résolution du proton et du carbone 13. Les différents spectres obtenus de la phase liquide des échantillons d'aubier et de duramen sont représentés ci-dessous.

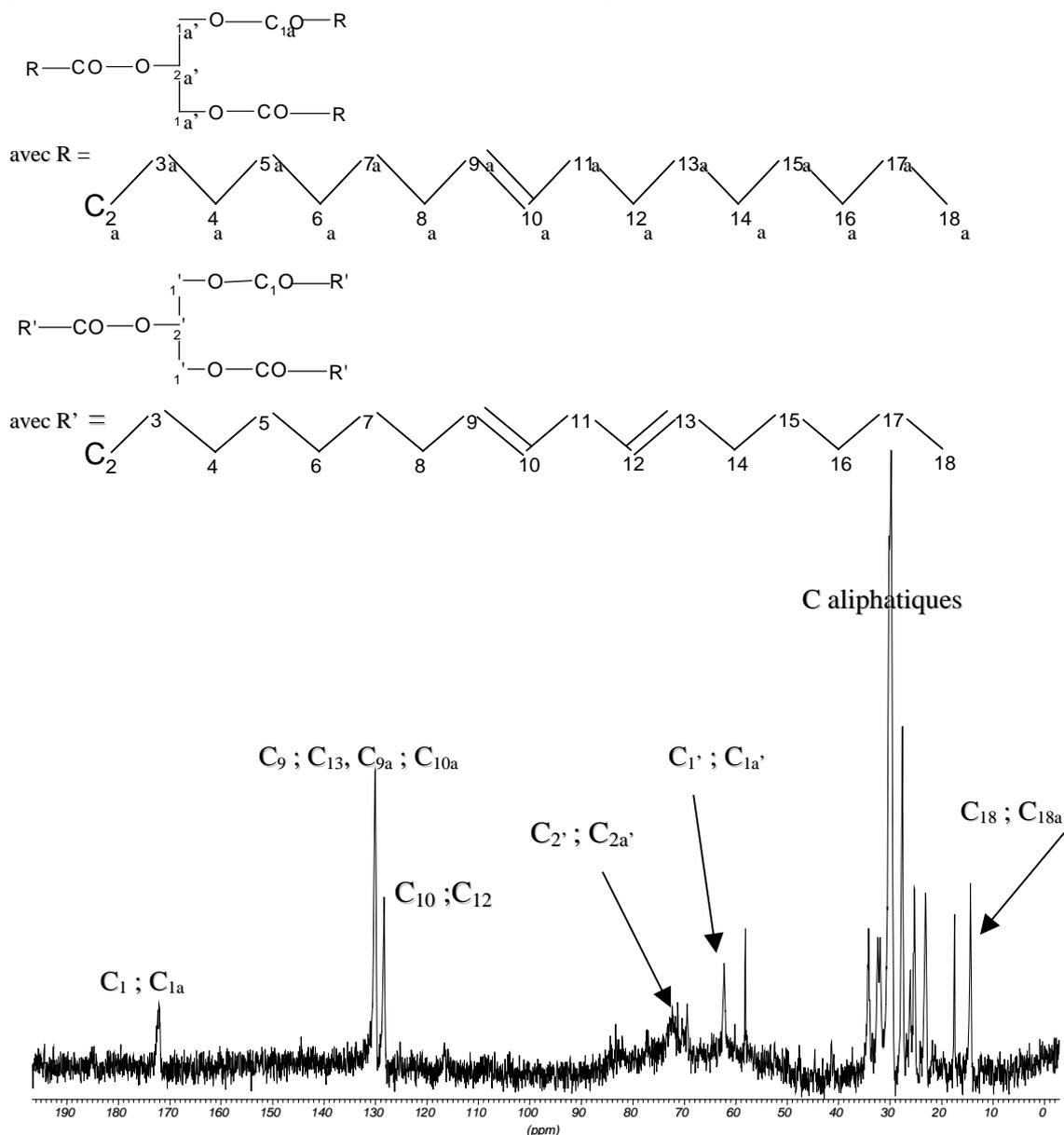
Spectre RMN du proton à 400 MHz de la phase liquide d'aubier

spectre 1 : Spectre du proton à 400 MHz de la phase liquide d'aubier de pin maritime vert

Le spectre proton de la phase liquide de l'aubier révèle la présence d'eau (signal intense et fin) mais un second signal de faible intensité est également observé.

Nous avons alors étudié la phase organique de l'échantillon d'aubier. Le spectre ¹³C ci-dessous est obtenu après accumulation du signal (25 000 scans).

Spectre RMN du carbone 13 à 100.613 MHz de la phase liquide d'aubier



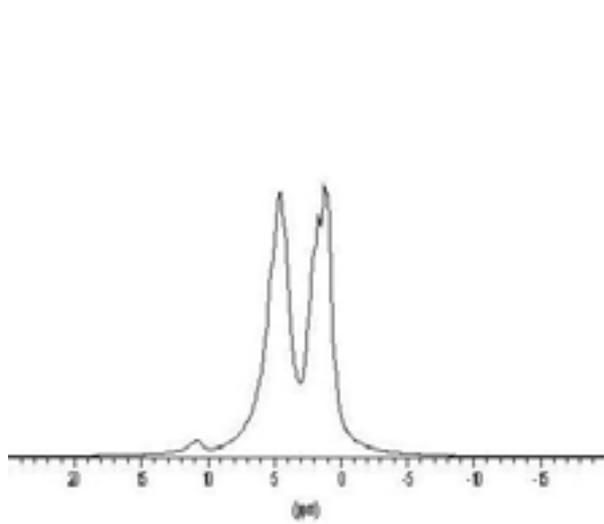
spectre 2 : Spectre du ^{13}C à 100.613 MHz de la phase liquide d'aubier de pin maritime

Le spectre RMN du carbone nous indique la présence d'une phase organique liquide dans les échantillons d'aubier de pin maritime vert. Il s'agit d'un mélange d'esters d'acides gras. Deux composés majeurs ont ainsi été identifiés (à partir du spectre ci-dessus et du spectre JMOD [Annexe 2]): les esters de l'acide oléique et de l'acide linoléique (vraisemblablement des glycérides).

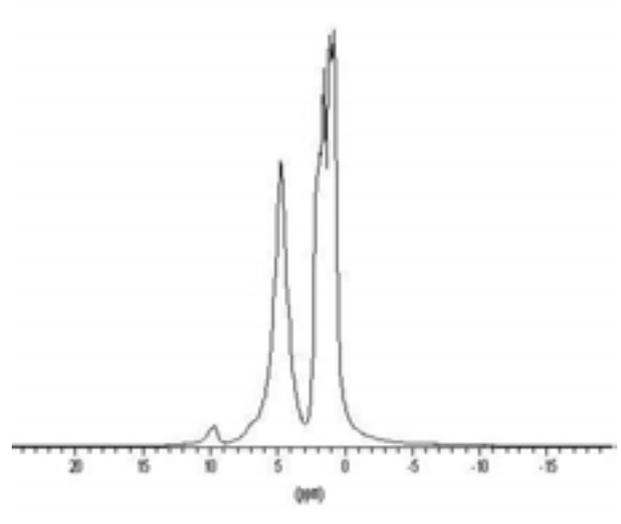
1.4.1.2. La phase liquide du duramen de pin maritime

Nous avons également enregistré les spectres ^1H et ^{13}C de la phase liquide d'échantillons de duramen (*duramen 2 et nœud*).

Spectre RMN du proton à 400 MHz de la phase liquide de duramen et du nœud

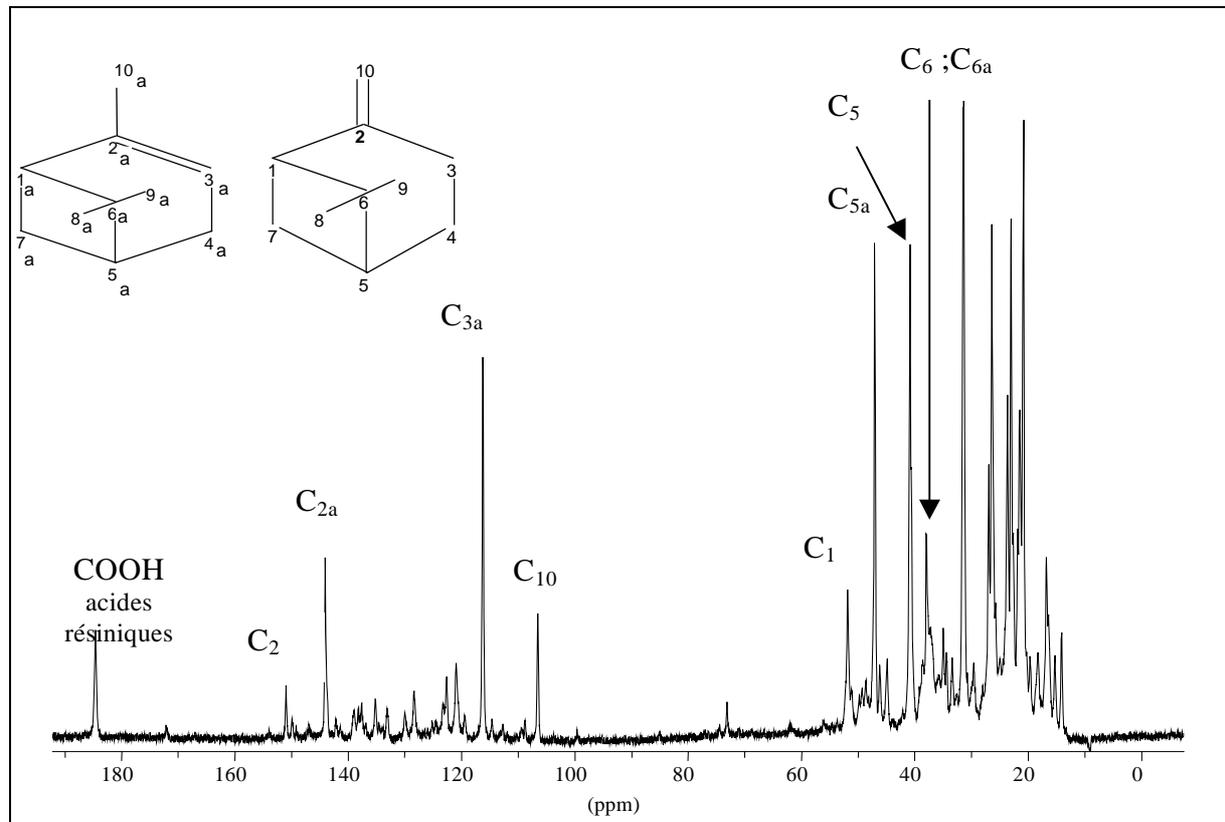


spectre 3: Spectre du proton de la phase liquide
du duramen



spectre 4 : Spectre du proton de la phase liquide
du nœud

Spectre RMN du carbone 13 à 100.613 MHz de la phase liquide de duramen

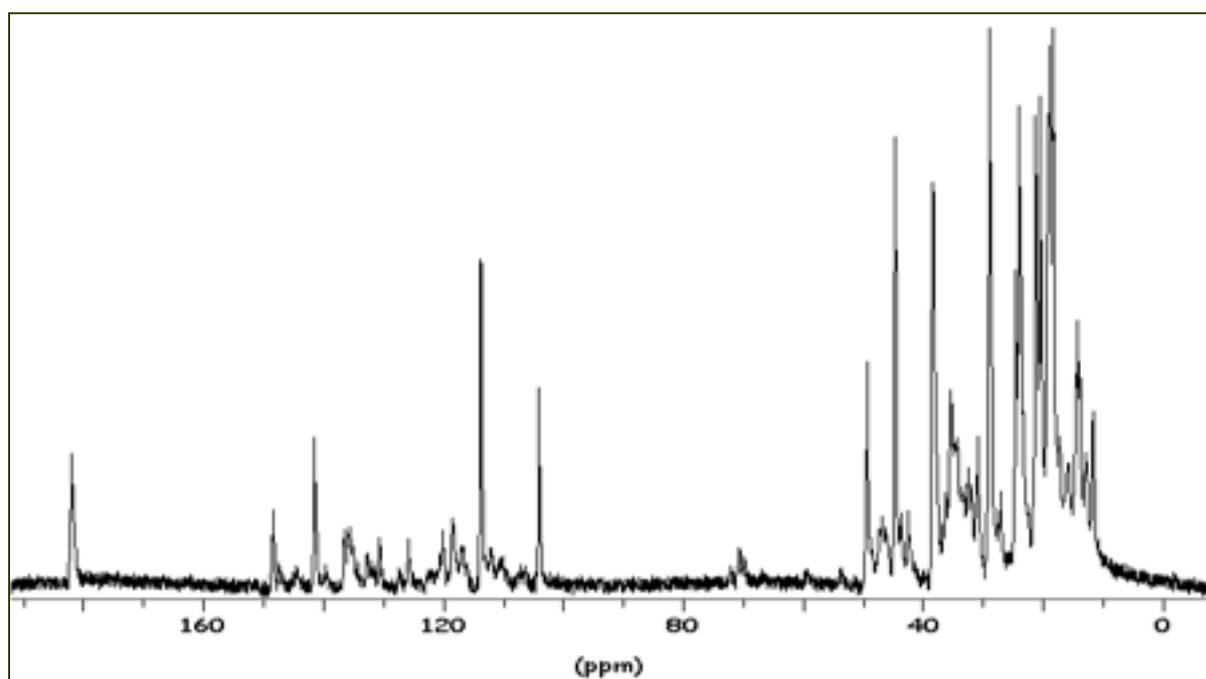


Spectre 5: Spectre du carbone 13 à 100.613 MHz de la phase liquide de duramen de pin maritime

Comme nous l'avions suspecté, ces spectres confirment que la phase liquide des échantillons prélevés dans le duramen n'est pas constituée d'une seule phase aqueuse.

Le spectre du proton de la phase liquide du duramen (et du nœud) montre que la composition chimique de cette phase est différente de celle de l'aubier. Le spectre du carbone 13 permet d'identifier les composés qui constituent l'oléorésine du pin maritime, en particulier l' α et le β -pinène [Annexe 2].

En effet, les spectres proton [Annexe 2] et carbone 13 de l'oléorésine obtenus par gemmage (oléorésine mis dans un tube) sont très proches du spectre du duramen et du nœud. Le spectre du carbone 13 de l'oléorésine est représenté ci-dessous :



spectre 6 : Spectre du carbone à 100.613 MHz de l'oléorésine du pin maritime

Dans ce spectre, comme dans celui de la phase liquide du duramen, on peut particulièrement identifier les monoterpènes de l'oléorésine du pin maritime, l' α et le β -pinène.

L'oléorésine, appelée couramment gemme, est un mélange contenant environ :

- 20 % d'essence de térébenthine
- 70 % d'acides résiniques
- 10 % d'impuretés

Ces chiffres constituent une moyenne, car la composition exacte de la gemme n'est pas constante et varie suivant la saison.

L'essence de térébenthine est un mélange d' α -pinène (71 %), de β -pinène (26.1 %), de limonène (1.3 %), de camphène (0.7 %) et de myrcène (0.7 %)¹.

Les acides résiniques les plus rencontrés [Annexe 2] dans la gemme du pin maritime sont l'acide abiétique (35.1 %), l'acide palustrique (20 %), l'acide néoabiétique (14.8 %), l'acide isopimarique (9.7 %), l'acide dextropimarique (9.6 %), l'acide déhydroabiétique (9 %) et l'acide sandaracopimarique (1.8 %).

Le signal à 180 ppm est attribué aux COOH des acides résiniques et les signaux intenses entre 100 et 140 ppm traduisent la présence des carbones éthyléniques de l' α et du β -pinène et des acides résiniques.

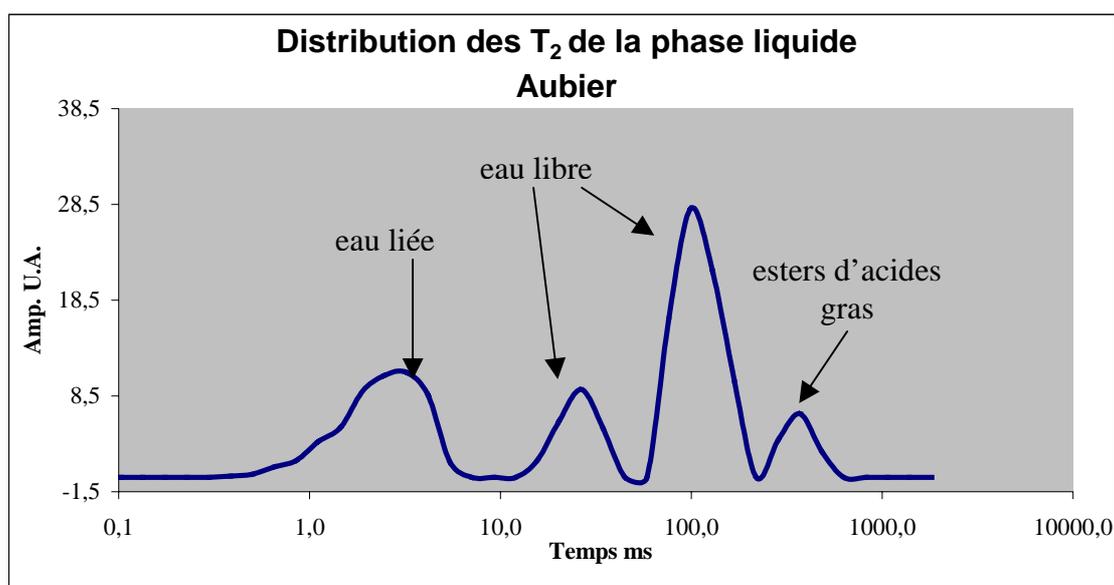
La difficulté réside alors à identifier ces composés organiques dans la distribution des temps de relaxation que nous avons obtenue pour la phase liquide des échantillons d'aubier et de duramen par RMN domaine temps.

1.4.2. La RMN domaine temps

Par la variation thermique et la RMN haute résolution du carbone 13, la distribution des T_2 de la phase liquide de l'aubier et du duramen du pin maritime a été attribuée.

Distribution des temps de relaxation de la phase liquide de l'aubier

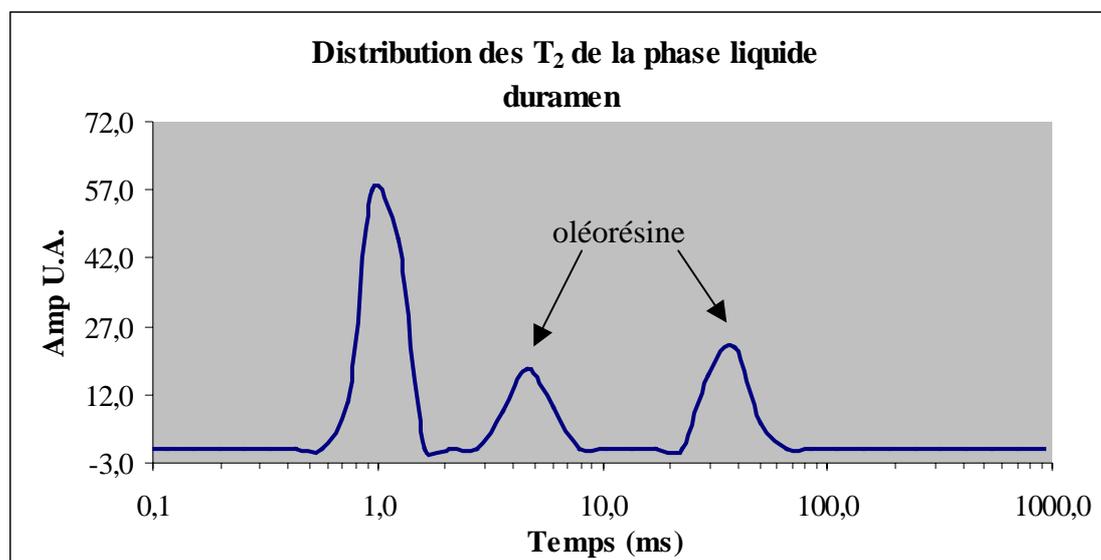
L'attribution a été faite par comparaison de la distribution T_2 de la phase liquide du pin maritime vert à des échantillons d'aubier extraits et repris en eau.



graphique 9 : Distribution des T_2 de la phase liquide d'aubier de pin maritime vert

Le domaine de temps le plus court a été attribué à l'eau liée, les deux domaines de temps intermédiaires à l'eau libre. Le domaine le plus long a été attribué à la phase organique liquide de l'aubier, c'est à dire aux esters d'acides gras par comparaison de cette distribution à celle obtenue après extraction des composés organiques et reprise en eau. Ce domaine de temps long a alors disparu. Nous avons également vérifié que la présence de la phase organique de l'aubier se manifestait uniquement au niveau de ce domaine de temps (le plus long) en rajoutant dans l'échantillon d'aubier du dichlorométhane deutéré et en étudiant le devenir de la distribution. En effet, le solvant solubiliserait les composés organiques et augmenterait leur temps de relaxation. Aucune modification n'est observée au niveau des trois premiers domaines de temps attribués à l'eau dans le bois. Seul le domaine de temps le plus long a augmenté avec l'introduction du solvant dans le milieu, traduisant ainsi l'augmentation de la mobilité de ces composés organiques. Cette expérience confirme que les composés mobiles de la phase organiques de l'aubier se traduisent par un seul domaine de temps de relaxation plus long que celui de l'eau libre.

Distribution des temps de relaxation de la phase liquide du duramen



graphique 10 : Distribution des T_2 de la phase liquide du duramen

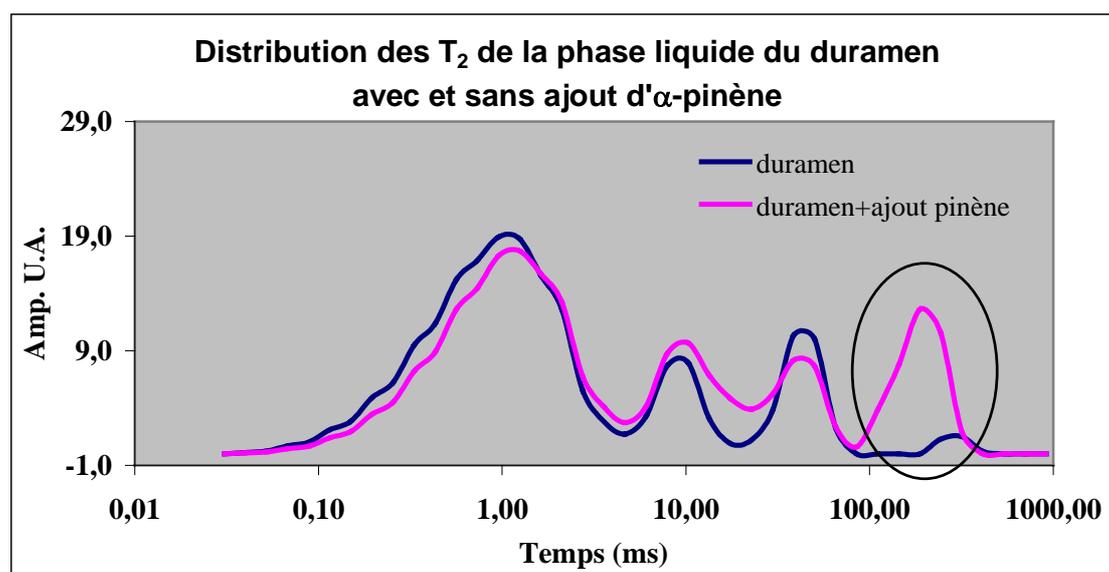
Comme nous l'avons montré, la distribution des temps de relaxation de la phase liquide du duramen du pin maritime est variable. Trois ou quatre domaines de temps ont été observés. Cependant, l'ensemble de ces échantillons de duramen se comporte de façon identique lors de la variation thermique, à la fois au niveau du pourcentage de solide et au

niveau des temps de relaxation (obtenus par la séquence de CPMG). La diminution de la température réduit progressivement la mobilité du milieu, et l'ensemble des domaines de temps. Cependant il n'y a pas de cristallisation de l'eau libre. En fait, dans ces échantillons, il n'y a pas d'eau libre, il existe une phase organique que nous avons attribuée à de l'oléorésine et dont la composition varie d'un échantillon à un autre. La composition de l'oléorésine dépend de nombreux paramètres, tels la saison de végétation, les conditions climatiques, les caractères individuels, le site géographique...

Il est difficile d'attribuer chaque domaine de temps constituant la phase organique du duramen. Cependant, le domaine de temps des composés les plus mobiles de l'oléorésine (α et β -pinène) a pu être identifié.

Pour cela, nous avons rajouté de l' α -pinène dans un échantillon de duramen qui possédait déjà de l'oléorésine (vérifié par RMN du carbone 13 à 100,613 MHz).

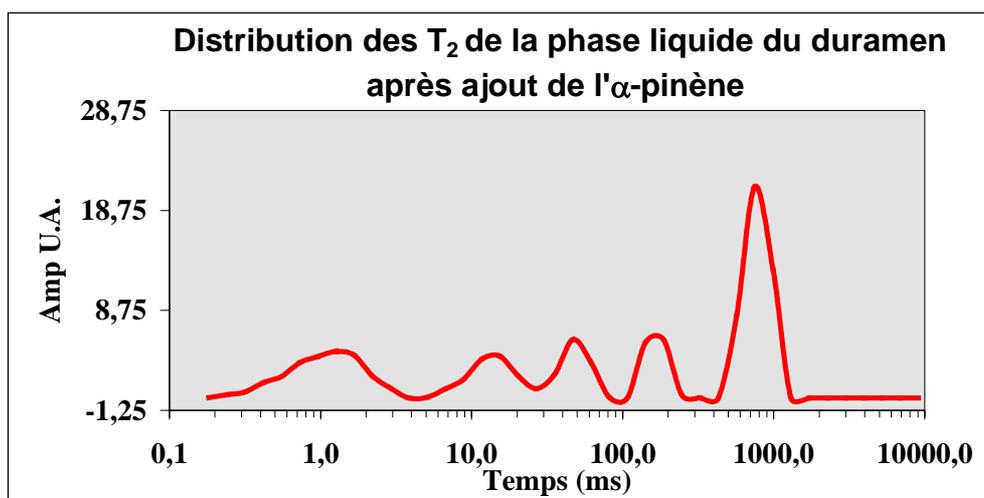
La distribution ci-dessous représente la phase liquide de cet échantillon avant et après l'introduction de l' α -pinène (le premier ajout).



graphique 11 : Distribution des T_2 de la phase liquide du duramen avant et après ajout d' α -pinène

L'ajout progressif d' α -pinène se manifeste essentiellement par l'augmentation de l'intégrale du temps le plus long de la distribution. Ceci nous a permis d'attribuer ce domaine de temps à l'essence de térébenthine qui est principalement constituée d' α - et β -pinène.

Par la suite, nous avons rajouté une grande quantité d' α -pinène et la distribution observée est représentée ci-dessous :



graphique 12 : Distribution des T_2 du duramen après un deuxième ajout d' α -pinène dans le bois

La première observation après l'ajout d'un excès d' α -pinène est une augmentation importante de la mobilité du milieu à tel point que nous avons dû changer les conditions expérimentales pour échantillonner l'ensemble du signal de relaxation (c'est-à-dire augmenter le τ ainsi que le nombre de points afin que les derniers échos du signal aient une intensité proche de zéro).

Au niveau de la distribution des temps, on observe maintenant cinq domaines avec un domaine particulièrement long (567-987 ms). De plus, le premier domaine de temps (environ 1ms) qui dans le duramen de départ avait un poids important dans la courbe de relaxation voit son intégrale diminuer considérablement après l'ajout d'une grande quantité d' α -pinène.

En fait, l' α -pinène joue le rôle de solvant et augmente la mobilité du milieu.

La mobilité de la phase organique du duramen va donc surtout dépendre de la présence et de la teneur en essence de térébenthine du milieu.

Ces composés étant volatiles, un échantillon de bois contenant de la résine verra alors la mobilité de sa phase organique diminuer dans le temps.

Toutefois, du fait de la composition complexe de l'oléorésine, il est impossible d'attribuer chaque domaine de temps de la phase organique du duramen. Cependant le nombre de domaines de temps ainsi que leur temps apportent des indications sur la composition et la mobilité de la phase organique des échantillons de duramen.

Le domaine de temps le plus court, de l'ordre de 1 ms, dans l'aubier a été attribué à l'eau liée. Dans le duramen, il existe également de l'eau liée, mais comme nous venons de le

voir, des protons de la phase organique peuvent contribuer au domaine de temps le plus court dans le duramen (également autour de 1 ms). On assiste alors à une superposition des temps de relaxation. L'eau liée et certains composés organiques ont des temps de relaxation comparables, ce qui explique le poids important du domaine de temps le plus court dans la courbe de relaxation des échantillons de duramen. Aussi, afin de distinguer clairement la phase aqueuse de la phase organique du duramen, la mesure des temps de relaxation a été envisagée en augmentant la température. L'élévation de la température entraînera une augmentation de la mobilité des composés organiques et permettra la séparation des deux phases liquides du bois.

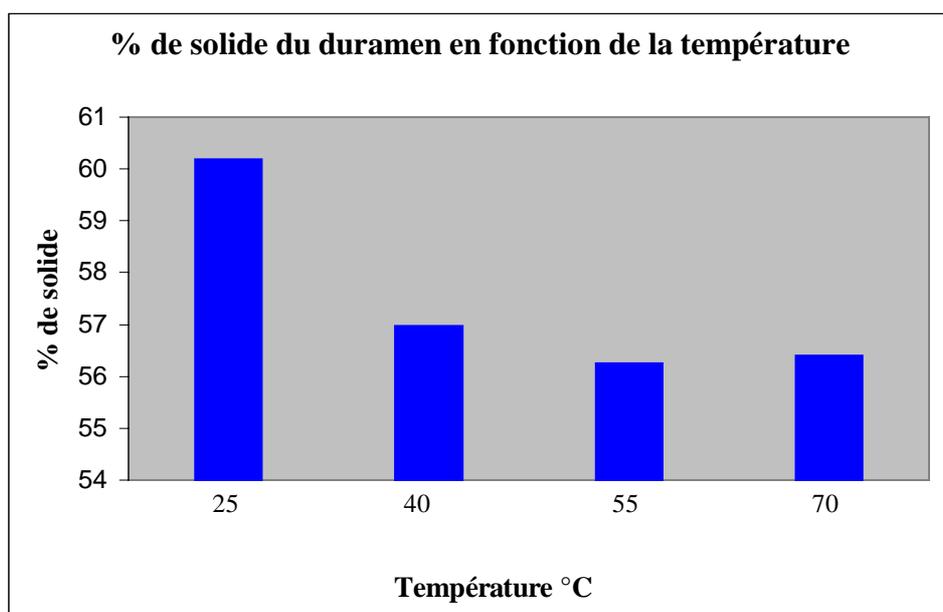
1.4.3. Variation thermique – chauffage

L'objectif de cette étude est d'accentuer les différences de mobilité entre la phase organique et la phase aqueuse du bois, en augmentant la mobilité de la phase organique.

La température des échantillons de duramen est donc augmentée progressivement. Le pourcentage de solide ainsi que la distribution des temps de relaxation sont alors déterminés pour chaque température.

1.4.3.1. Le signal d'induction libre

Le graphique 13 représente le comportement de la phase liquide et solide d'un échantillon de duramen lors de l'augmentation de la température.



graphique 13 : Variation du pourcentage de solide dans le duramen en fonction de la température

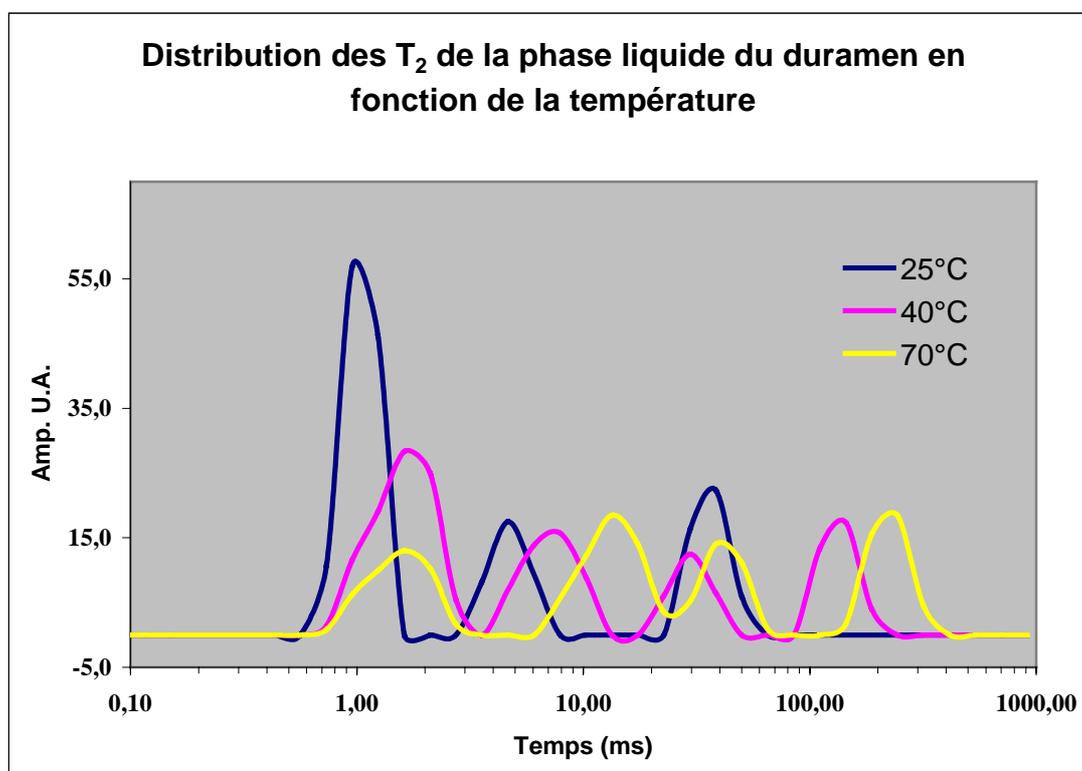
Nous avons donc mesuré le pourcentage de solide du duramen à différentes températures. Ce pourcentage diminue avec l'augmentation de la température traduisant ainsi l'augmentation de la mobilité de certains protons qui à 25°C ont une mobilité restreinte et contribuent à la phase solide du bois.

Observons maintenant le comportement de chaque domaine de temps de la phase liquide du duramen en fonction de la température à partir de la séquence de CPMG.

1.4.3.2. La séquence de CPMG

Nous avons donc suivi l'effet de la température sur la phase mobile d'un échantillon de duramen en mesurant les temps de relaxation spin-spin à plusieurs températures.

Le graphique 14 montre le devenir de cette distribution.



graphique 14 : Distribution des temps de relaxation de la phase liquide du duramen en fonction de la température.

Température °C	Duramen	% solide	Distribution des T ₂ [intégrale U.A.]			
	25	60	0.73-1.24 [56.89]	3.57-6.06 [17.50]	29.6-50.1 [22.31]	
40	57	0.73-2.74 [45.38]	4.65-10.3 [22.70]	22.7-38.5 [12.47]	111-188 [17.40]	
55	56	0.56-2.74 [24.35]	4.65-13.4 [25.64]	22.7-50.1 [15.21]	144-244 [18.07]	
70	56	0.73-2.74 [20.93]	7.89-22.7 [42.63]	29.6-65.3	144-318 [20.06]	

Tableau 7 : Distribution des T₂ de la phase liquide du duramen en fonction de la température

L'augmentation de la température, s'accompagne d'un accroissement des temps de relaxation de la phase liquide du duramen et du nombre de constantes de temps. A 25°C, le domaine de temps le plus long était de 29.6-50 ms et à 70°C de 144-318 ms.

De plus, le poids du domaine de temps le plus court diminue passant de 56.89 à 25°C à 20.93 à 70°C (soit une diminution de 63 %) tandis que celui des autres domaines augmente avec la température.

Comme nous l'avions supposé à 25°C, le domaine le plus court est la contribution de plusieurs types de protons. Les protons de la phase aqueuse de l'eau liée ayant une mobilité comparable à celle de certains protons de la phase organique du duramen entraînent une superposition des temps de relaxation.

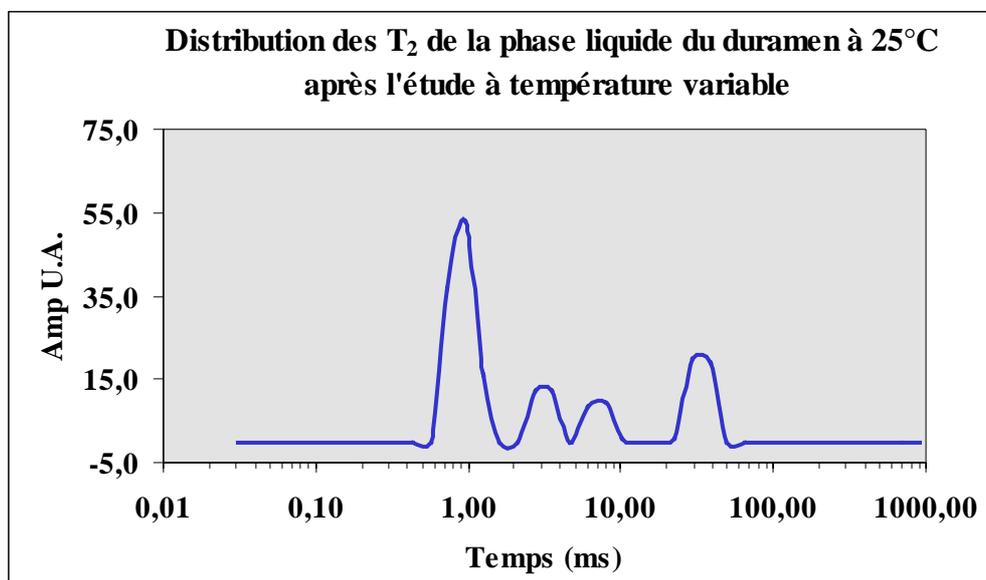
La température augmente la mobilité de l'oléorésine et sépare la phase aqueuse de la phase organique du duramen de pin maritime.

La température de 70°C n'a pas été prise au hasard. Il s'agit en fait de la température du point de ramollissement de l'oléorésine.

La mesure de la distribution des temps de relaxation de la phase liquide du duramen nous permet donc d'estimer la part de l'eau dans le signal RMN après séparation des différentes phases présentes.

Nous avons vérifié qu'il n'y a pas eu de pertes de produits lors de cette augmentation de la température en ramenant la température à 25°C et en refaisant une mesure de la distribution (graphique 16).

La distribution des temps de relaxation est différente de celle obtenue avant le chauffage. Cependant, l'intégrale totale de la phase liquide reste pratiquement constante. Avant le chauffage elle valait 96.70 et après 94.50 (soit une perte de 2.3 %), confirmant ainsi la conservation des produits du bois.



graphique 16 : Distribution des T_2 du duramen à 25°C après la variation thermique

Cette nouvelle distribution des T_2 de la phase organique du duramen peut s'expliquer par un déplacement de l'oléorésine dans le bois lors du chauffage.

Ainsi, si on veut déterminer la teneur en eau d'un échantillon de duramen contenant des produits organiques par la mesure des temps de relaxation T_2 , il faut tout d'abord accroître la mobilité de la phase organique de façon à la séparer de la phase aqueuse et tenir compte uniquement de la contribution de la phase aqueuse. La température permet cette séparation, mais en modifiant ce paramètre, nous ne sommes plus dans les conditions imposées par la méthode de dosage de l'eau (modification de la température). Aussi, il n'est pas rigoureux d'utiliser par la suite la droite d'étalonnage pour déterminer la teneur en eau dans cet échantillon.

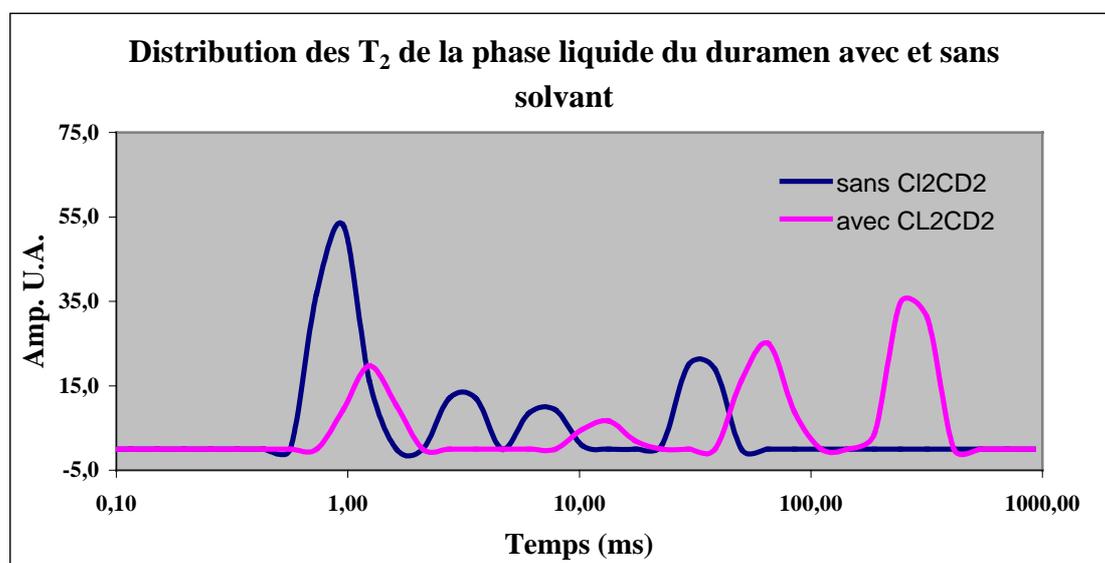
Il existe alors une autre possibilité pour accroître la mobilité de l'oléorésine du duramen sans modifier les paramètres expérimentaux. Comme nous l'avons vu précédemment, l' α -pinène augmente la mobilité de l'oléorésine. Nous avons donc utilisé cette observation pour séparer les deux phases du duramen.

1.4.4. L'utilisation de solvant

L'introduction d'un solvant dans l'échantillon de duramen va solubiliser les composants de l'oléorésine et ainsi augmenter leur mobilité dans le bois. De façon à ne pas rajouter des protons dans la phase liquide (ce qui augmenterait l'intégrale totale de la distribution), un solvant deutéré est utilisé.

Nous avons donc introduit du dichlorométhane deutéré dans l'échantillon ayant subi la variation thermique.

La distribution des T_2 est donnée dans le graphique suivant.



graphique 17 : Distribution des T_2 de la phase liquide du duramen avec et sans solvant

Duramen	% solide	Distribution des T_2 [intégrale]			
		0.73-1.24 [53.01]	2.74-3.57 [12.04]	6.06-10.3 [9.30]	22.7-38.5 [19.86]
Sans Cl_2CD_2	63	0.73-1.24 [53.01]	2.74-3.57 [12.04]	6.06-10.3 [9.30]	22.7-38.5 [19.86]
Avec Cl^2CD_2	57.5	0.95-1.62 [19.70]	10.3-17.4 [6.63]	50.1-85 [25]	188-318 [34.72]

Tableau 8 : Distribution des T_2 de la phase liquide du duramen avec et sans solvant

Comme la température, l'utilisation d'un solvant modifie la distribution des temps de relaxation, au niveau du nombre de constantes de temps et au niveau de la répartition de leurs poids.

Quatre domaines de temps sont observés après introduction du dichlorométhane, le domaine le plus long étant de 188-318 ms. Ici aussi, on observe une diminution du poids de la constante de temps la plus courte et une nouvelle distribution au niveau des autres constantes. Il est facilement compréhensible que cette nouvelle distribution va dépendre de l'affinité des composants de l'oléorésine avec le solvant utilisé et que cette distribution peut être différente de celle obtenue à 70°C. Cependant, le solvant et la température permettent tout deux, par l'accroissement de la mobilité des composés organiques, la séparation de la phase organique de la phase aqueuse du duramen. Dans les deux cas, le poids de l'eau liée dans la courbe de relaxation étant proche de 20 U.A., les masses d'eau sont identiques. Comme lors de l'augmentation de la température, le pourcentage de solide après introduction du solvant diminue traduisant ainsi l'augmentation de la mobilité de certains protons qui avant l'introduction du solvant étaient pris en compte dans la partie solide du signal.

Ces deux méthodes permettent la séparation complète des deux phases liquide du bois. Cependant, l'utilisation d'un solvant peut être considérée comme une technique plus rigoureuse du fait qu'on ne modifie pas les paramètres expérimentaux pour déterminer la masse d'eau contenue dans l'échantillon (à partir de la droite d'étalonnage de l'eau).

Dans la partie suivante, en appliquant ces séparations de phases ainsi que leurs attributions, nous sommes parvenus à déterminer le profil de la teneur en eau dans une coupe de bois de pin maritime fraîchement coupé.

1.5. Bilan de la composition de la phase liquide d'un pin maritime adulte

Nous avons validé cette méthode de dosage de l'eau sur une coupe d'un pin maritime mature âgé d'environ 45 ans. Des échantillons ont été prélevés dans la coupe, de l'écorce vers la moelle.

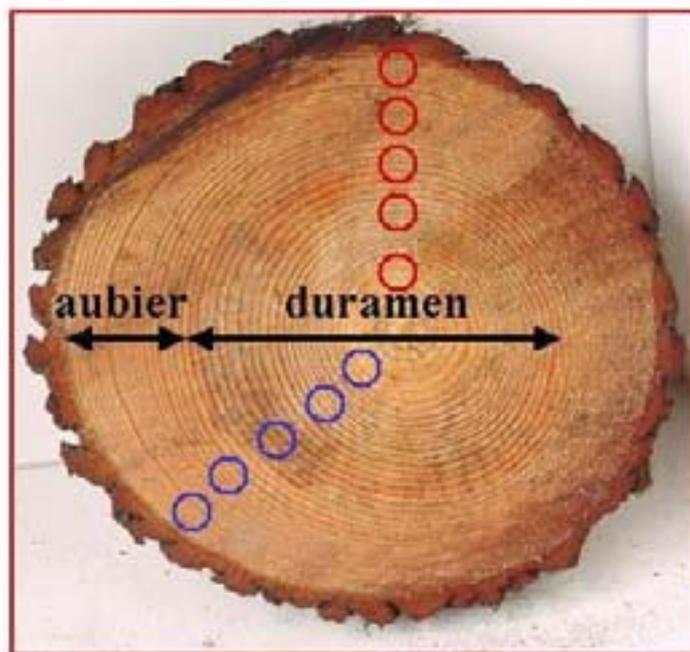


photo 1 : Rondelle d'un pin maritime vert âgé de 45 ans

Deux essais (a (*cercle bleu*) et b (*cercle rouge*)) ont été réalisés :

Cerne à partir de la moelle	Essai a	Essai b
Cerne 2 à 3	échantillon 1a	échantillon 1b
Cerne 8 à 10	échantillon 2a	échantillon 2b
Cerne 19 à 21	échantillon 3a	échantillon 3b
Cerne 30 à 32	échantillon 4a	échantillon 4b
Cerne 41 à 43	échantillon 5a	échantillon 5b

Tableau 9 : Les échantillons prélevés dans la coupe de pin

A partir des courbes de relaxation, nous avons pu déterminer la part protonique de chaque composant de la phase liquide de ces échantillons dans le signal RMN.

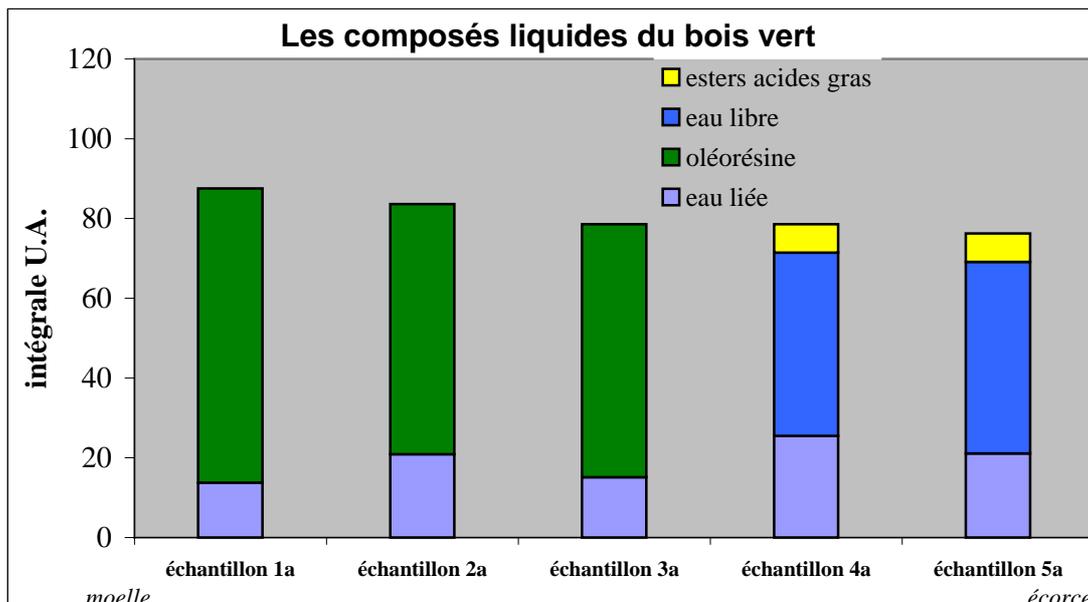
Le tableau suivant rassemble les résultats.

Il s'agit de la distribution des composés mobiles d'un pin maritime vert adulte à travers leurs temps de relaxation spin-spin. Les intégrales (en unité arbitraire) représentent la part protonique de ces composés dans la courbe de relaxation. Il est donc évident qu'une molécule de pinène ($C_{10}H_{16}$) aura une intégrale huit fois plus importante qu'une molécule d'eau (H_2O).

Echantillon	% solide	Distribution des T_2 (ms)				Intégrale totale U.A.
		[intégrale]				
échantillon 1a	54	0.73-2.74 [13.8]	7.89-22.6 [29.78]	38.5-85 [18.3]	318-540 [25.68]	87.56
échantillon 1b	51	0.95-2.74 [18.62]	8.57-19.2 [25.97]	32.7-56 [14.28]	280-478 [24.11]	
échantillon 2a	56	0.73-2.74 [20.93]	7.89-22.4 [42.63]	29.6-65.3	144-318 [20.06]	83.62
échantillon 2b	85	0.73-1.62 [13.96]				
échantillon 3a	58	0.73-2.11 [15.12]	10.3-17.4 [16.62]	29.6-65.3 [20.90]	318-703 [25.94]	78.58
échantillon 3b	40	0.32-8.76 [28.50]	11.1-36.1 [10.42]	73.4-303 [41.68]	571-969 [4.67]	
échantillon 4a	35	0.32-5.46 [25.51]	11.1-28.5 [8.62]	73.4-189 [37.36]	303-615 [7.06]	78.55
échantillon 4b	35	0.32-8.76 [16.89]	11.1-45.8 [8.38]	73.4-383 [33.65]	778-1580 [5.76]	
échantillon 5a	33	0.32-8.76 [21.08]	11.1-58 [8.38]	73.4-303 [39.64]	778-1580 [7.18]	76.28
échantillon 5b	30	1.31-3.77 [23.31]	18.4-31.2 [3.93]	89.9-337 [56.45]	571-969 [4.05]	

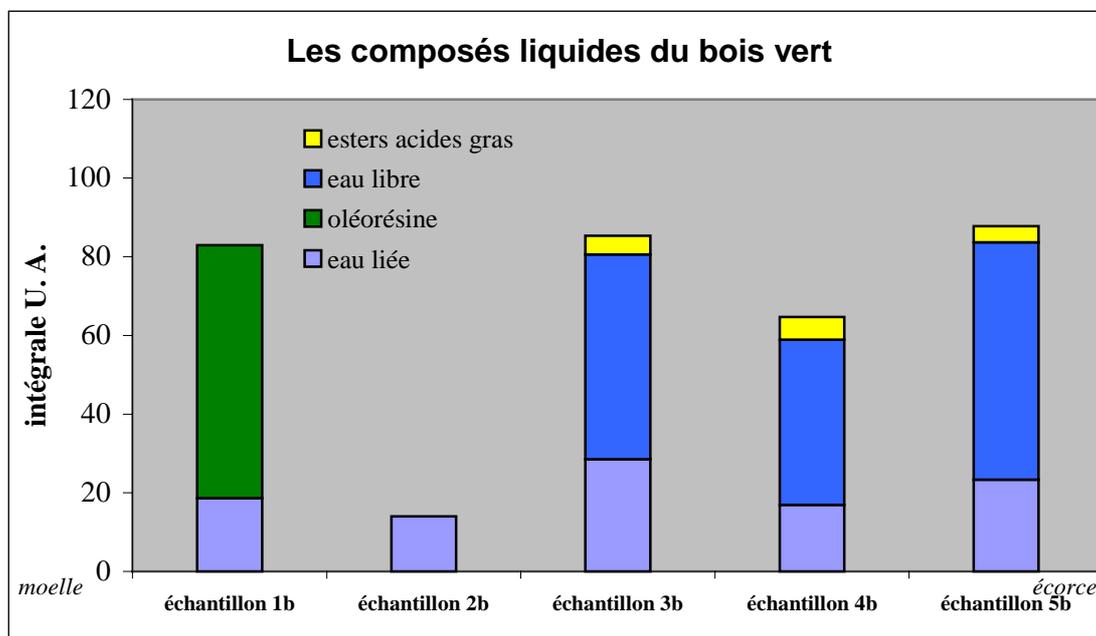
Tableau 10 : Distribution des domaines de temps T_2 de la phase liquide d'échantillons de bois vert de pin maritime

Les graphiques suivants proposent une représentation de la répartition protonique des composés mobiles d'un pin maritime fraîchement coupé.



graphique 18 : Répartition protonique des composés liquides dans le signal RMN d'un pin maritime âgé de 45 ans (essai a)

Les échantillons 1a et 1b sont des échantillons proches de la moelle tandis que les échantillons 5a et 5b sont proches de l'écorce.



graphique 19 : Répartition protonique des composés liquides dans le signal RMN d'un pin maritime âgé de 45 ans (essai b)

Dans le tableau suivant, nous avons reporté l'intégrale totale (qui représente la réponse de la totalité des protons) et l'intégrale représentant uniquement la phase aqueuse des échantillons. Nous avons donc séparé la réponse de la phase aqueuse de celle de la phase organique.

	Intégrale totale U.A.	Intégrale de l'eau U.A.	Intégrale des composés organiques
échantillon1a	87.56	13.8	73.76
échantillon1b	82.98	18.62	64.36
échantillon2a	83.62	20.93	62.69
échantillon2b	13.96	13.96	0
échantillon3a	78.58	15.12	63.46
échantillon3b	85.27	80.6	4.67
échantillon4a	78.55	71.49	7.06
échantillon4b	64.68	58.92	5.76
échantillon5a	76.28	69.1	7.18
échantillon5b	87.74	83.69	4.05

Tableau 11 : Répartition protonique de l'eau et des composés organiques dans une coupe de pin maritime

La présence d'une phase organique (liquide) dans les échantillons de pin maritime entraîne une surestimation de la masse d'eau. Aussi, la détermination de la teneur en eau nécessite avant tout la séparation de la phase aqueuse de la phase organique et leur identification.

Dans l'aubier comme dans le duramen, il peut exister une phase organique. Cependant dans les échantillons d'aubier, le poids de la phase organique dans le signal de relaxation T_2 est beaucoup moins important que dans le duramen.

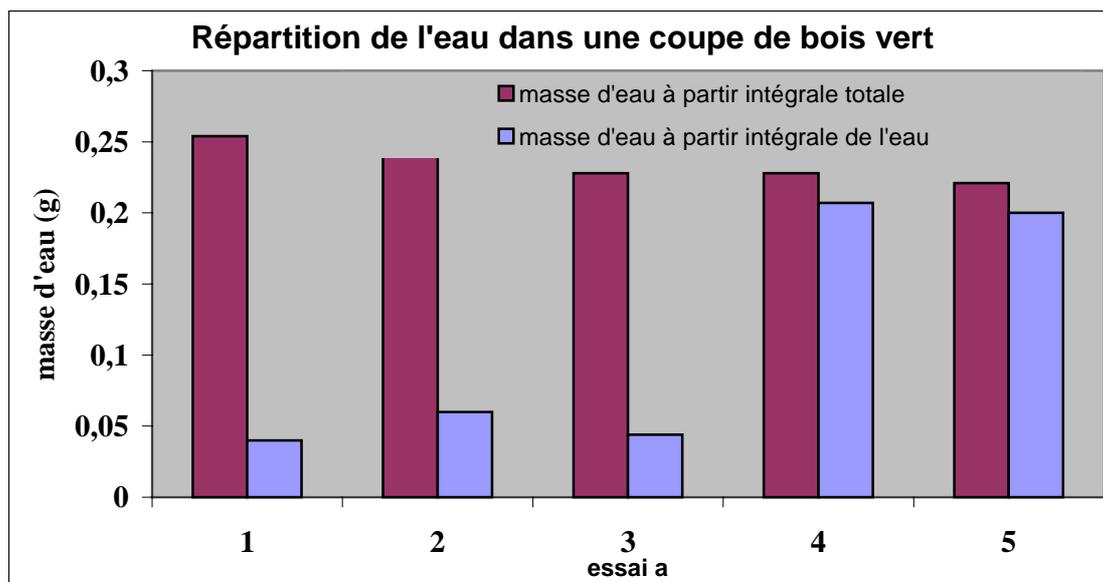
Dans le Tableau 12, nous avons déterminé la masse d'eau dans ces échantillons de bois vert (en utilisant les droites d'étalonnage) dans un premier temps à partir de l'intégrale totale de la phase liquide puis à partir uniquement de l'intégrale de la phase aqueuse.

	Masse d'eau à partir de l'intégrale totale (g)	Masse d'eau à partir de l'intégrale de l'eau (liée et libre) en g
duramen 1a	0.254	0.04
duramen 1b	0.241	0.054
duramen 2a	0.242	0.06
duramen 2b	0.04	0.04
duramen 3a	0.228	0.044
aubier 3b	0.247	0.238
aubier 4a	0.228	0.207
aubier 4b	0.188	0.171
aubier 5a	0.221	0.2
aubier 5b	0.254	0.243

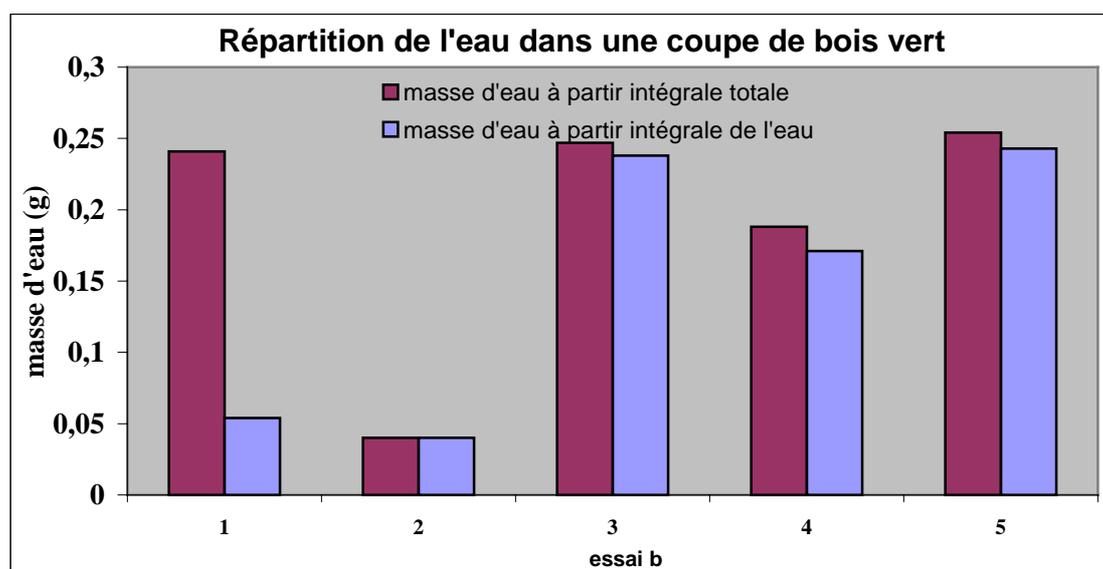
Tableau 12 : Masse d'eau dans les échantillons d'aubier et de duramen avec et sans surestimation

Cette approche nous montre la surestimation de la masse d'eau lorsqu'on considère que tous les protons de la partie liquide du bois appartiennent à sa phase aqueuse. Dans certains cas, la surestimation de l'eau peut être très importante. Par exemple, dans le cas du duramen 1a, la masse d'eau trouvée est six fois plus importante que la masse d'eau réelle si on ne tient pas compte de la présence d'une phase organique.

Une autre représentation de ces résultats est donnée par les graphiques suivants :



graphique 20 : Répartition de la masse d'eau dans une coupe de pin maritime vert (essai a)



graphique 21 : Répartition de la masse d'eau dans une coupe de pin maritime vert (essai b)

Les deux essais réalisés sur la rondelle de pin maritime fraîchement coupé montrent la variabilité de la teneur en eau dans une coupe de pin maritime mais également celle des composés organiques du bois.

L'ensemble des échantillons de duramen étudiés, a révélé que la teneur en eau dans le bois de cœur du pin maritime était toujours plus basse que dans les échantillons d'aubier. Le signal RMN de la phase liquide des échantillons de duramen se compose d'une phase aqueuse constituée uniquement d'eau liée et d'une phase organique, l'oléorésine. Dans certains cas, comme pour le duramen 2b, il n'y a pas de résine. La phase liquide est une phase aqueuse

constituée d'eau liée. Ces observations traduisent également la variabilité de la phase mobile du bois.

Cette étude de la phase liquide d'échantillons d'aubier et de duramen de pin maritime vert confirme les hypothèses énoncées au début de ce travail concernant la méthode RMN domaine temps utilisée jusqu'à maintenant pour déterminer l'humidité du bois². En effet, la partie mobile du signal d'induction libre peut être constituée des protons de l'eau mais également des protons de composés organiques mobiles. L'estimation de la masse d'eau à partir du signal d'induction libre entraîne obligatoirement une surestimation de la masse d'eau si des composés organiques mobiles sont présents. De plus, cette méthode exige une estimation de la densité protonique de la phase solide du bois qui peut être également tronquée si des composés organiques peu mobiles mais extractibles sont présents.

La détermination de la teneur en eau dans un échantillon de bois de pin maritime par la courbe de relaxation spin-spin (CPMG) nécessite dans un premier temps la décomposition de celle-ci par un traitement mathématique (CONTIN) et par la suite l'identification de chaque domaine de temps afin de faire la part de la phase aqueuse et de la phase organique dans le signal RMN.

En effet, la phase liquide du bois n'est pas forcément qu'une phase aqueuse. Des composés organiques ayant une mobilité assez grande (temps de relaxation T_2 égal ou supérieur à 0.3 ms) vont contribuer de manière significative à la courbe de relaxation. Aussi, il est nécessaire d'identifier cette phase organique dans la distribution des temps de relaxation.

Si, comme dans les échantillons de duramen, ces composés ont une mobilité comparable à celle de la phase aqueuse du bois, il y a alors une superposition et un élargissement possible des domaines de temps de relaxation.

La phase aqueuse n'est pas directement distinguable de la phase organique. On doit alors modifier certains paramètres d'acquisition, tel que la température ou alors utiliser un solvant pour séparer les deux phases. Par ces méthodes, nous avons montré que dans certains cas, la phase organique (liquide) d'échantillons de bois vert pouvait contribuer jusqu'à 80% dans le signal RMN.

L'étude de la phase liquide de nombreux échantillons de duramen a révélé que la distribution des temps de relaxation, qualifiant la phase organique, est très variable. En fait, cette distribution reflète la viscosité de la phase organique du bois. La présence ou l'absence

de certains composés (l' α -pinène jouant le rôle de solvant) de l'oléorésine va influencer la distribution des T_2 .

Dans les échantillons d'aubier de bois vert de pin maritime, la surestimation de la phase aqueuse est beaucoup moins importante. De plus, la phase organique est distinguable de la phase aqueuse à 25°C (sans ajout de solvant deutéré). Elle possède une grande mobilité avec un domaine de temps de relaxation très long (par rapport à celui de l'eau dans le bois). La part de cette phase organique dans le signal RMN est d'environ 10 %.

La méthode de dosage que nous présentons ici permet une estimation précise de la masse d'eau dans un échantillon de bois. Cependant, avant toute quantification, une attribution des domaines de temps est nécessaire ainsi qu'une séparation des phases. La difficulté de cette méthode réside à ce niveau du fait de la grande variabilité qui existe dans l'arbre, entre arbres et entre espèces.

L'ensemble des résultats présentés précédemment concerne un pin maritime adulte coupé le 27 février 2001.

Durant ce travail de thèse, nous avons pu étudier cinq pins maritimes adultes coupés à différentes périodes de la saison végétative.

La variabilité que nous avons observée dans une coupe de bois d'un pin particulier se retrouve dans les cinq pins étudiés au niveau de la teneur en eau et des composés organiques.

Toutefois, une relation entre la période de coupe et le pourcentage de liquide dans l'aubier de ces pins ainsi que le point de cristallisation de l'eau libre a été remarquée.

Le pourcentage de liquide dans des échantillons d'aubier d'un pin coupé en mai 2000 est plus élevé que dans des échantillons d'aubier de pin coupé en février et en septembre 2000.

Des différences au niveau de la température de cristallisation de l'eau libre dans ces échantillons ont également été constatées indiquant la variabilité de la composition de la sève brute en fonction de la période de coupe.

2. La distribution de l'eau dans le bois

Les études qui ont été réalisées dans le passé sur la répartition de l'eau dans le bois par relaxométrie³ concernaient surtout des échantillons préalablement vidés de toute substance organique soit par extraction avec un solvant soit par lessivage à l'eau. Comme nous l'avons montré, la distribution de l'eau dans un bois extrait et dans un bois vert n'est pas la même. Aussi, il est indispensable de mentionner, avant toute interprétation, les conditions de préparation des échantillons.

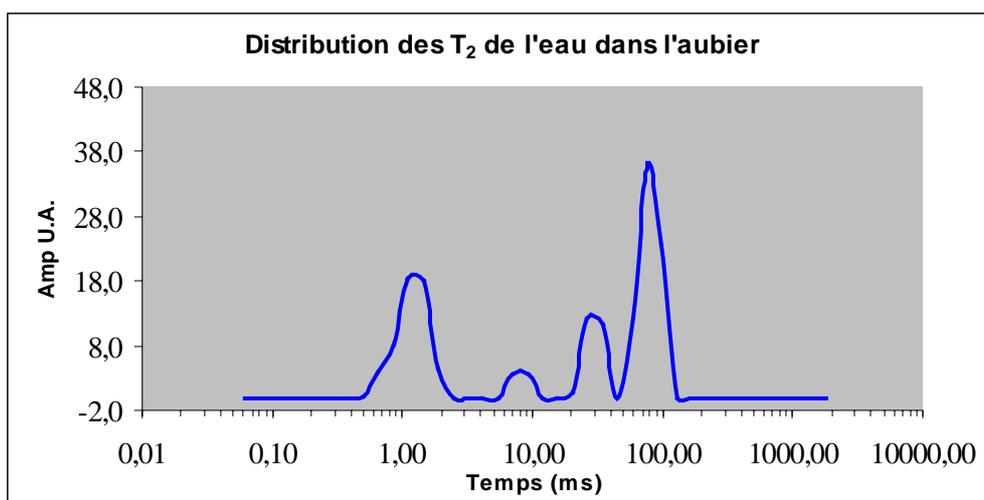
Nous allons, dans cette partie, essayer de comprendre la distribution de l'eau dans des échantillons d'aubier et de duramen extraits et repris en eau.

2.1. Distribution de l'eau dans des échantillons extraits

Les échantillons sont extraits par une séquence de solvants (acétone, éthanol, eau), séchés puis repris en eau. La reprise en eau se passe en deux temps. Tout d'abord, les échantillons secs sont équilibrés jusqu'à leur point de saturation des fibres (humidité relative 100 %, 23°C). Par la suite, ces échantillons sont trempés dans de l'eau distillée pour l'ajout de l'eau libre.

2.1.1. Distribution de l'eau dans l'aubier extrait

Lorsque la teneur en eau est inférieure au point de saturation des fibres, un seul domaine de temps est observé. Dès que l'humidité dépasse le point de saturation, quatre domaines de temps qualifient toujours les états de l'eau dans les échantillons d'aubier (graphique 22).



graphique 22 : Distribution de l'eau dans l'aubier extrait et repris en eau de pin maritime à 25°C

Le domaine de temps le plus court (maximum du pic à 1.89 ms) est attribué à l'eau liée et les trois autres domaines de temps, plus longs (12 ms, 44.9 ms et 129 ms), à l'eau libre.

Cette distribution est observée à 25°C comme à 1°C. C'est-à-dire que les trois domaines de temps qui représentent l'eau libre sont toujours présents quelle que soit la température de mesure entre 25 et 1°C.

La masse d'eau dans cet échantillon, vérifiée par pesée, est de 0.206 g soit une humidité absolue de 75.7 %. dans le tableau suivant est représenté le comportement des ces eaux lors d'un abaissement de la température.

Température	% solide	Distribution des T ₂ de l'eau de l'aubier [intégrale U.A.]				Somme des intégrales
25°C	45	0.66-3.2 [32.55]	9.21-15.6 [2.96]	34.5-58.5 [8.4]	99.3-168 [26.71]	70.62
1°C	45	0.85-2.46 [32.50]	7.07-9.21 [2.55]	26.5-44.9 [9.5]	99.3-168 [26.87]	71.42
-1°C	73	1.34-2.15 [6.93]*				6.93

Tableau 13 : Distribution de l'eau dans l'aubier en fonction de la température

* : changement des paramètres expérimentaux : cas d'un échantillon avec une teneur en eau en dessous du point de saturation des fibres.

Ces "eaux libres" bien qu'elles soient représentées par trois constantes de temps ont des propriétés physiques identiques puisqu'elles cristallisent toutes les trois à la même température et qu'elles sont présentes dans le bois quelle que soit la teneur en eau (du moment qu'elle soit supérieure au point de saturation des fibres).

Comme dans l'aubier, nous nous sommes intéressés à la répartition de l'eau dans le duramen.

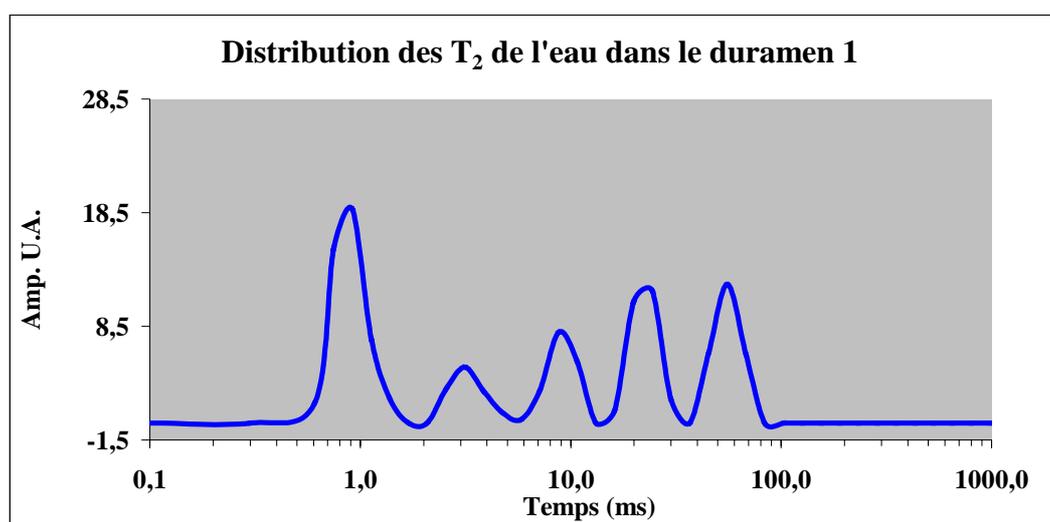
2.1.2. Distribution de l'eau dans le duramen extrait

La distribution de la phase aqueuse de trois échantillons de duramen est présentée ci-dessous pour montrer la variabilité de la distribution de l'eau dans des échantillons de duramen.

Le duramen 1

Le duramen 1 contient 0.170 g d'eau soit une humidité absolue de 74.95 %. Dans cet échantillon, la masse d'eau est différente de celle de l'aubier. Par contre, les deux échantillons ont la même humidité absolue.

On observe une distribution différente de celle de l'aubier.

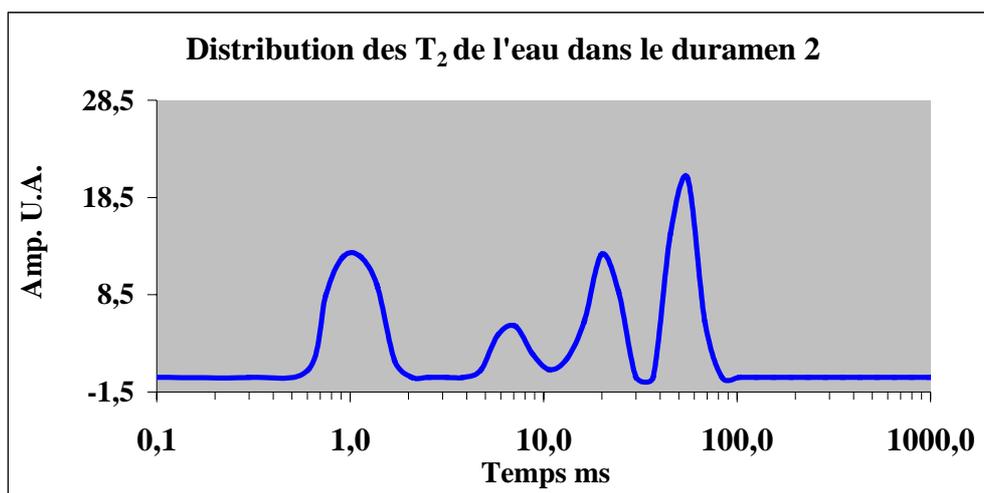


graphique 23 : Distribution de l'eau dans le duramen 1 extrait et repris en eau de pin maritime à 25°C

Dans le duramen 1, la distribution de l'eau est représentée par cinq domaines de temps. Le domaine le plus court est toujours attribué à l'eau liée et les quatre autres à l'eau libre.

Le duramen 2

Le duramen 2 contient 0.179 g d'eau soit une humidité absolue de 81.6 %.

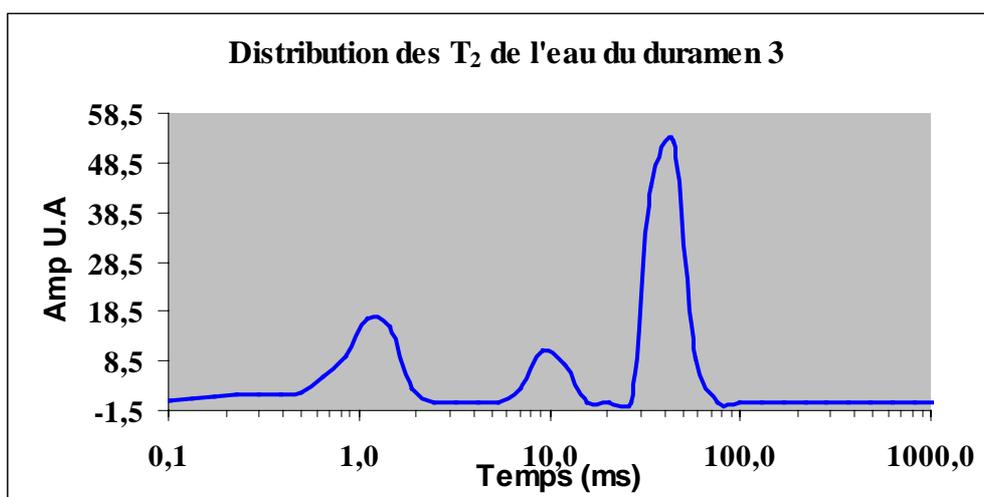


graphique 24 : Distribution de l'eau dans le duramen 2 extrait et repris en eau de pin maritime à 25°C

Quatre domaines de temps sont observés, le premier domaine de temps est attribué à l'eau liée et les trois autres à l'eau libre.

Le duramen 3

Le duramen 3 contient 0.203 g d'eau soit une humidité absolue de 83.5 %.



graphique 25 : Distribution de l'eau dans le duramen 3 extrait et repris en eau de pin maritime à 25°C

Trois domaines de temps sont observés pour le duramen 3. Le temps le plus court (maximum du pic à 1.11 ms) est attribué à l'eau liée et les deux autres domaines à l'eau libre (9.21 ms et 44.9 ms).

La distribution de l'eau dans le duramen 3 est à comparer à celle obtenue dans l'aubier (graphique 22) car tous deux ont un volume de bois et une masse d'eau pratiquement identiques. Leur humidité absolue est cependant différente du fait de leur masse sèche.

Ces trois exemples de répartition de l'eau libre dans le bois montrent bien la variabilité que nous avons rencontrée dans ces types de bois.

Nous avons vérifié que les différentes distributions observées dans les échantillons de duramen traduisaient bien la répartition de l'eau libre dans le bois en refroidissant les échantillons jusqu'à la cristallisation de l'eau libre.

En effet, à -1°C , comme dans les échantillons d'aubier, la cristallisation de l'eau libre, raccourci les domaines de temps de l'eau libre. La phase liquide du duramen, est alors constituée d'uniquement d'eau liée.

Température	% solide	Distribution des T_2 de l'eau (ms) du duramen 1					Somme des intégrales
		[intégrale U.A.]					
25°C	43	0.61-1.38 [22.71]	2.56-5.81 [5.84]	7.13-10.7 [8.25]	16.2-30 [12.72]	45.2-68.1 [12.2]	61.72
1°C	43	0.61-1.13 [20.14]	1.7-2.56 [6.14]	7.13-10.7 [10.72]	19.9-30 [14.20]	45.2-68.1 [11.52]	62.72
-1°C	73	0.66-1.06 [6.07]*					6.07

Tableau 14 : Distribution des temps de relaxation de l'eau dans le duramen 1 en fonction de la température

* : changement des paramètres expérimentaux : cas d'un échantillon avec une teneur en eau en dessous du point de saturation des fibres.

Les temps de relaxation de l'eau libre dans l'aubier et dans le duramen ont le même comportement lors de l'abaissement de la température. Aucune modification n'est observée jusqu'à 1°C . A -1°C , l'eau libre dans le bois cristallise.

Cependant, nous avons montré qu'à température constante (25°C) et masse d'eau identique, la distribution des temps de relaxation de l'eau libre dans l'aubier et dans le duramen est complètement différente. Le domaine de temps le plus long dans l'aubier est de 99.3-168 ms alors que dans le duramen il est à 45.2-68.1 ms.

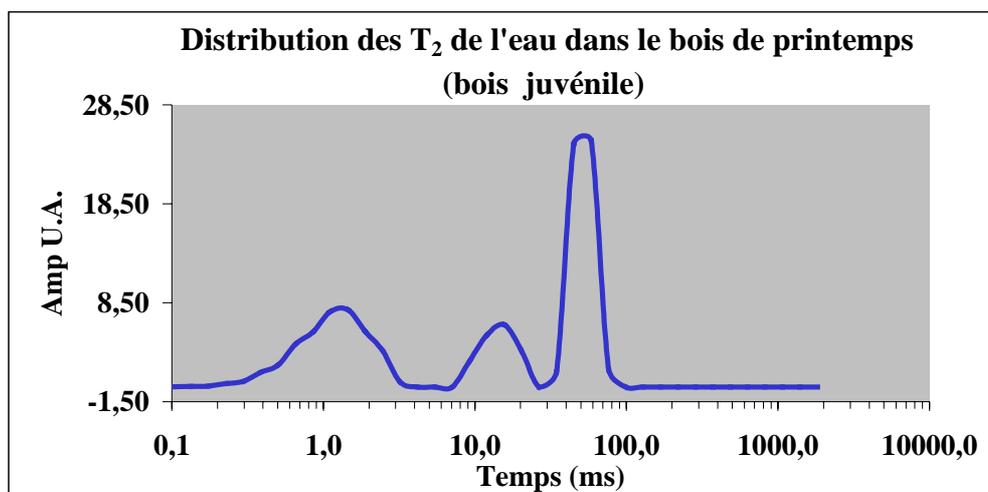
A teneur en eau identique (masse d'eau), les temps de relaxation de l'eau libre dans les échantillons d'aubier sont deux fois plus longs que ceux des échantillons de duramen de pin maritime.

Un échantillon massif d'aubier ou de duramen comporte une certaine hétérogénéité naturelle liée par exemple à l'alternance du bois de printemps et du bois d'été qui peut être à l'origine de cette distribution de l'eau libre dans le bois. Nous avons donc réduit la variabilité du bois en étudiant la distribution de l'eau dans un échantillon de bois constitué uniquement de bois de printemps.

2.1.3. Distribution de l'eau dans le bois de printemps extrait

Nous avons sélectionné des échantillons dans du bois de printemps (bois initial). Cette sélection (échantillon de 8 mm de diamètre et 10 mm de long) a été possible uniquement dans les premiers cerne de certains pins maritimes adultes (bois juvénile). Ces premiers cerne étaient suffisamment larges pour permettre d'avoir un échantillon de bois de printemps (sans bois d'été). Ces échantillons ont été également vidés de leurs extraits (comme pour les autres échantillons de bois) et repris en eau.

Le graphique suivant donne la distribution de l'eau dans un de ces échantillons de bois de printemps de pin maritime contenant 0.210 g d'eau soit une humidité absolue de 130.7 %.



graphique 26: Distribution de l'eau dans le bois de printemps extrait et repris en eau de pin maritime à 25°C

Nous observons dans cet échantillon une distribution de l'eau libre. Ces eaux libres gèlent également à -1°C.

Dans le tableau suivant, nous avons résumé les différentes distributions de l'eau rencontrées dans l'aubier, le duramen et le bois de printemps du pin maritime. La plus grande variabilité est observée pour les échantillons de duramen.

	Masse eau (g)	H. A. (humidité absolue)	Distribution des T ₂ dans les échantillons extraits et repris en eau (ms)				
			T _{2a}	T _{2b}	T _{2c}	T _{2d}	T _{2e}
aubier 1	0.206	75.7	0.66-3.2 [32.55]	9.21-15.6 [2.96]	34.5-58.5 [8.40]	99.3-168 [26.70]	
aubier 2	0.226	90.7	0.5-1.89 [26.63]	7.07-9.21 [3.49]	20.3-34.5 [12.06]	58.5-99.3 [36.05]	
aubier 3	0.329	155.1	0.3-2.46 [24.14]	9.21-15.6 [3.44]	26.5-58.5 [19.70]	76.2-129 [64.30]	
duramen 1	0.17	74.95	0.6-1.38 [22.7]	2.5-4.73 [5.84]	5.81-10.7 [8.25]	16.2-30 [12.72]	45.2-68.1 [12.20]
duramen 2	0.179	81.8	0.6-1.7 [22.60]	4.73-10.7 [6.82]	13.2-30 [14.60]	45.2-68.1 [20.50]	
duramen 3	0.203	96.2	0.23-3.2 [26.63]	7.07-12 [8.72]	26.5-44.9 [36.80]		
bois printemps 1	0.161	97.5	0.3-3.2 [19.90]	9.21-20.3 [8.90]	34.5-76 [26.36]		
bois printemps 2	0.21	130.7	0.13-3.2 [21.70]	5.43-26.5 [10.20]	44-76 [40.24]		
bois printemps 3	0.266	123.9	0.23-3.2 [20]	9.21-26.5 [10.20]	44-76 [52.13]		

Tableau 15 : Distribution de l'eau dans les différents "types de bois" du pin maritime après extraction et reprise en eau

Que ce soit dans l'aubier, dans le duramen ou dans le bois de printemps, ces eaux libres gèlent toutes à la même température (-1°C) indiquant ainsi des propriétés physiques identiques.

Que ce soit un échantillon d'aubier, de duramen ou encore de bois de printemps, une distribution de T_2 est obtenue pour qualifier l'eau libre.

Cependant, dans les échantillons provenant de la partie duraminisée du bois, les domaines de temps de l'eau libre sont deux fois plus courts que ceux dans l'aubier. Cette constatation nous amène à discuter de la pénétration et de la diffusion de l'eau libre dans ces échantillons de bois. Dans le bois fonctionnel, l'aubier, les échanges entre les cellules sont assurés par des zones d'interruption de la paroi cellulaire appelées ponctuations. Ces voies de communication naturelles qui relient entre eux les volumes poreux du bois dans les directions radiale et tangentielle jouent un rôle actif dans les phénomènes de diffusion au travers de l'arbre.

Le bois ayant subi le phénomène de duraminisation présente des caractéristiques particulières au niveau de ces passages de l'eau. Les ponctuations sont souvent obstruées, empêchant le passage de l'eau d'une cellule à l'autre et réduisant ainsi la perméabilité du duramen.

De plus, lors de la reprise en eau de nos échantillons, nous avons constaté que la pénétration de l'eau était beaucoup plus difficile pour les échantillons prélevés dans la partie duraminisée du bois.

On peut comprendre que le phénomène de duraminisation entraîne une diminution de la diffusion de l'eau dans le bois et par la même occasion une diminution de la mobilité de l'eau (diminution des temps de relaxation T_2 de l'eau libre). Mais il n'explique pas la distribution observée.

En 1993, Araujo et ses collaborateurs⁴ ont tenté d'expliquer quantitativement le mécanisme de relaxation spin-spin de l'eau dans les lumens des cellules du bois à partir d'un modèle où la source dominante de relaxation se produit à la surface de la paroi cellulaire. L'efficacité de cette relaxation de surface est déterminée par la vitesse de diffusion de l'eau dans les lumens. Ils ont utilisé le modèle classique de diffusion présenté par Brownstein et Tarr⁵ et vérifié expérimentalement la dépendance de la relaxation spin-spin avec le coefficient de diffusion de l'eau et le rayon des lumens.

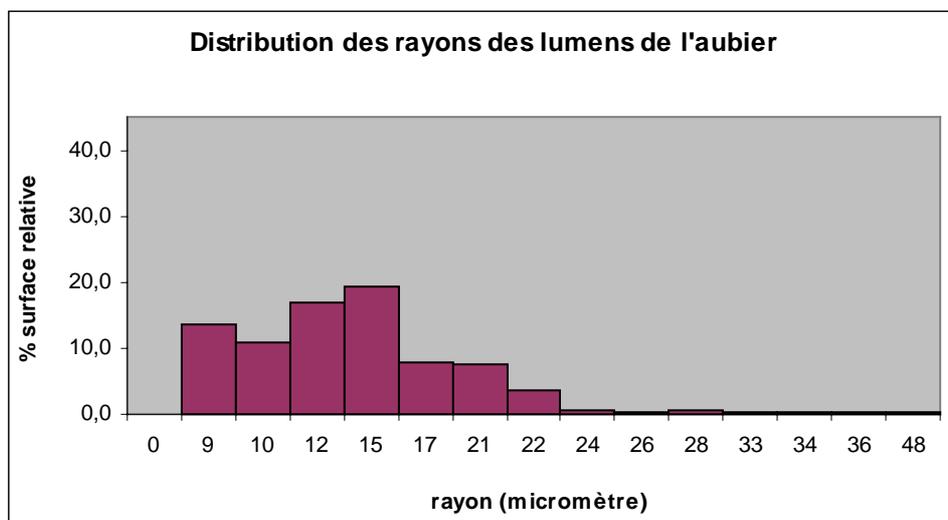
Nous avons tenté d'expliquer la distribution de l'eau dans le bois en considérant les rayons des lumens. Pour cela, nous avons collecté des images des échantillons de bois à partir d'une caméra CCD Sony XC-999P à éclairage intégré avec le programme d'acquisition d'image Vidéo Studio 5.



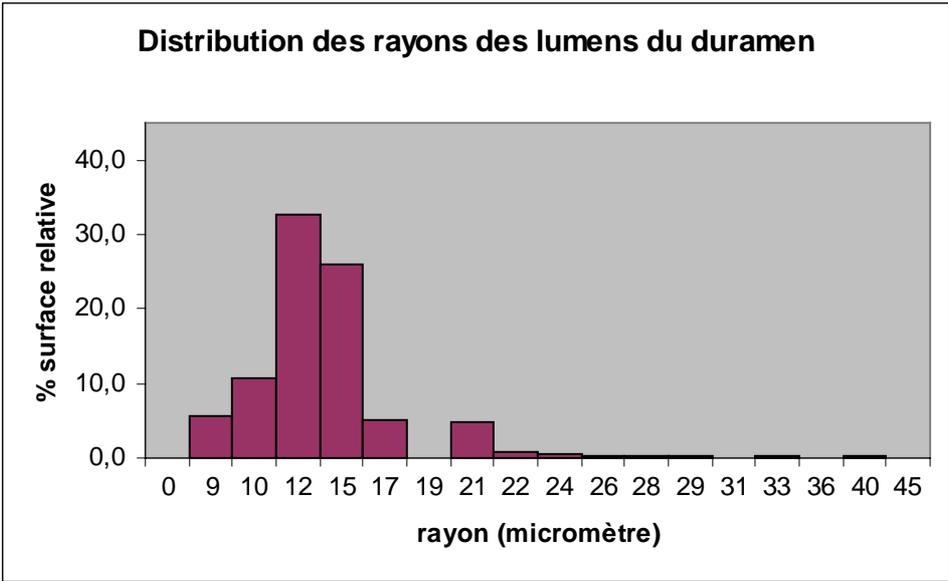
photo 2 : Coupe microscopique d'un échantillon de bois de printemps de pin maritime

Chaque échantillon a donné environ 50 images de 320x240 pixels. Ces images ont été analysées statistiquement pour donner la distribution des rayons des lumens de chaque échantillon. Au moins 7000 cellules ont été mesurées pour chaque échantillon.

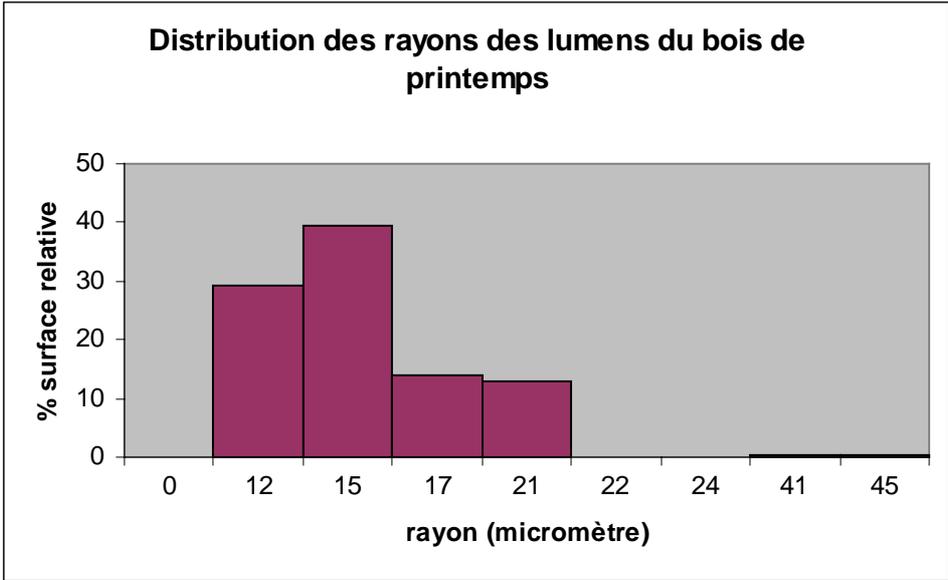
Dans les graphiques suivants, nous avons représenté les distributions des rayons en fonction de la surface relative obtenues pour les trois types d'échantillons de bois.



graphique 27 : Distribution des rayons des lumens d'un échantillon d'aubier de pin maritime



graphique 28 : Distribution des rayons des lumens d'un échantillon de duramen de pin maritime



graphique 29 : Distribution des rayons de lumens de bois de printemps (bois juvénile) du pin maritime

Les rayons trouvés de ces trois types de bois varient de 9 à 22 μm . Nous n'avons pas observé de différence de rayon pouvant justifier les distributions de T_2 de l'eau dans les trois échantillons de bois. En d'autres termes, on ne peut donc pas expliquer les différentes distributions de l'eau libre dans le bois uniquement par le paramètre rayon des lumens.

En fait, le processus de relaxation transverse dans un milieu poreux n'est pas contrôlé uniquement par les mécanismes de relaxation de surface mais également par la diffusion moléculaire dans des gradients de champ magnétique⁶. Pour des mesures RMN dans le

référentiel du laboratoire, sans l'application intentionnelle de gradients de champ, des différences de susceptibilité magnétique entre les phases solide et liquide peuvent entraîner des gradients de champs locaux. La diffusion à travers ces gradients de champs mène à une perte de cohérence plus rapide que s'il y avait uniquement les interactions spin-spin et les effets de surface.

Dans les matériaux poreux tel que le bois, le gradient de champ interne dépend de la géométrie des lumens, de la susceptibilité de contraste et n'est pas uniforme dans les pores.

Nous proposons donc d'interpréter les différences de distribution de temps de relaxation spin-spin de l'eau libre dans les différents types de bois comme étant la manifestation de l'hétérogénéité du bois, par l'alternance des cernes et par la variation de l'épaisseur des parois. Ces variations anatomiques seraient donc à l'origine des phénomènes de diffusion de l'eau dans des gradients de champs.

La distribution des T_2 de l'eau libre dans le bois va donc être fonction de l'endroit où a été prélevé l'échantillon. L'hétérogénéité engendrée par l'alternance des cernes et l'épaisseur des parois va être une des principales causes de la distribution de l'eau libre dans le bois.

L'étude de la répartition des temps de relaxation spin-spin de l'eau dans le pin maritime et dans les autres essences montre l'hétérogénéité du matériau bois (alternance des cernes, variation de la densité...). A l'échelle de temps des phénomènes mesurés, on peut considérer que les échanges sont lents entre ces différents compartiments de l'eau.

Dans le chapitre suivant, nous avons étudié l'hétérogénéité de la phase solide du bois à la fois par RMN haute résolution et par RMN domaine temps.

-
- ¹ D.F. Zinkel, J. Russel, Naval Stores, Production, Chemistry, Utilization, Pulp Chemicals Association, New York, 1989
- ² R.S. Menon, A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, M. Bloom, A.E. Burgess, J.S. Swanson, An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying, *J. Appl. Polym. Sci.* 33, 1141-1155 (1987)
- ³ C.D. Araujo, A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, K.P. Whittall, Proton magnetic resonance for characterization of water in wood : application to white spruce, *Wood Sci. Technol.* 26, 101-113 (1992)
- ⁴ C.D. Araujo, A.L. Mackay, K.P. Whittall, J.R.T. Hailey, A diffusion model for spin-spin relaxation of compartmentalized water in wood, *J. Magn. Reson., series B101*, 248-261 (1993)
- ⁵ K.R. Brownstein, C.E. Tarr, Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, *Phys. Rev.*, A19, 2446-2453 (1979)
- ⁶ A.T. Watson, C.T.P. Chang, Characterizing porous media with NMR methods, *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 31, 343-386 (1997)

Chapitre VI

La phase solide du bois

Chapitre VI

La phase solide du bois

Dans le chapitre V, nous nous sommes intéressés principalement à la phase liquide du bois par la mesure des temps de relaxation spin-spin en utilisant la technique d'écho de spin. Dans ce chapitre, nous allons étudier la matrice solide du bois.

1. Rappels bibliographiques

1.1. La RMN haute résolution

Les premiers spectres RMN haute résolution du bois utilisant la technique ^{13}C CP-MAS apparaissent dès le début des années 80^{1,2,3}. Les effets de la pyrolyse ont été étudiés dans le bois de sapin et de chêne par RMN. Les changements observés dans les spectres ^{13}C montrent que la cellulose est le premier composant du bois, avant la lignine, à se dégrader sous l'effet de la température. Au-dessus de 615 K, les deux composants du bois se dégradent pour donner une variété de composés aromatiques^{2,3}. Durant cette même période, Kolodziejcki et al¹ ont étudié le bois du pin noir, toujours par la technique de ^{13}C CP-MAS, afin de comprendre les interactions qui existent entre les différents composants du bois. Une comparaison des spectres de bois massif et de bois broyé a montré que le broyage entraînait un élargissement du spectre RMN du bois, indiquant ainsi une augmentation significative de la phase amorphe du matériau.

Taylor et al⁴ ont comparé les spectres RMN du bois de frêne et de sapin. Les différences principales ont été observées dans la région des carbonyles et des acétyles. Ces

modifications ont été attribuées aux différences de teneur en hémicelluloses des deux espèces de bois.

Les différences naturelles des temps de relaxation spin-réseau des protons du bois, dues à la restriction de diffusion de spin, ont permis à Newman⁵ en 1990, de différencier les domaines celluloses des non celluloses dans les spectres RMN et de déterminer le degré de cristallinité de la cellulose dans du bois humide. En modifiant les paramètres de la séquence impulsionnelle des sous-spectres du bois sont obtenus. Le premier sous-spectre représente la cellulose figure 1(b) et le second les composants non celluloses du bois figure 1(c) (lignine et hémicelluloses).

La cristallinité de la cellulose est ensuite estimée par le rapport des aires mesurées dans le sous-spectre de la cellulose à 89 ppm (C4, cristalline) et à 84 ppm (C4, amorphe).

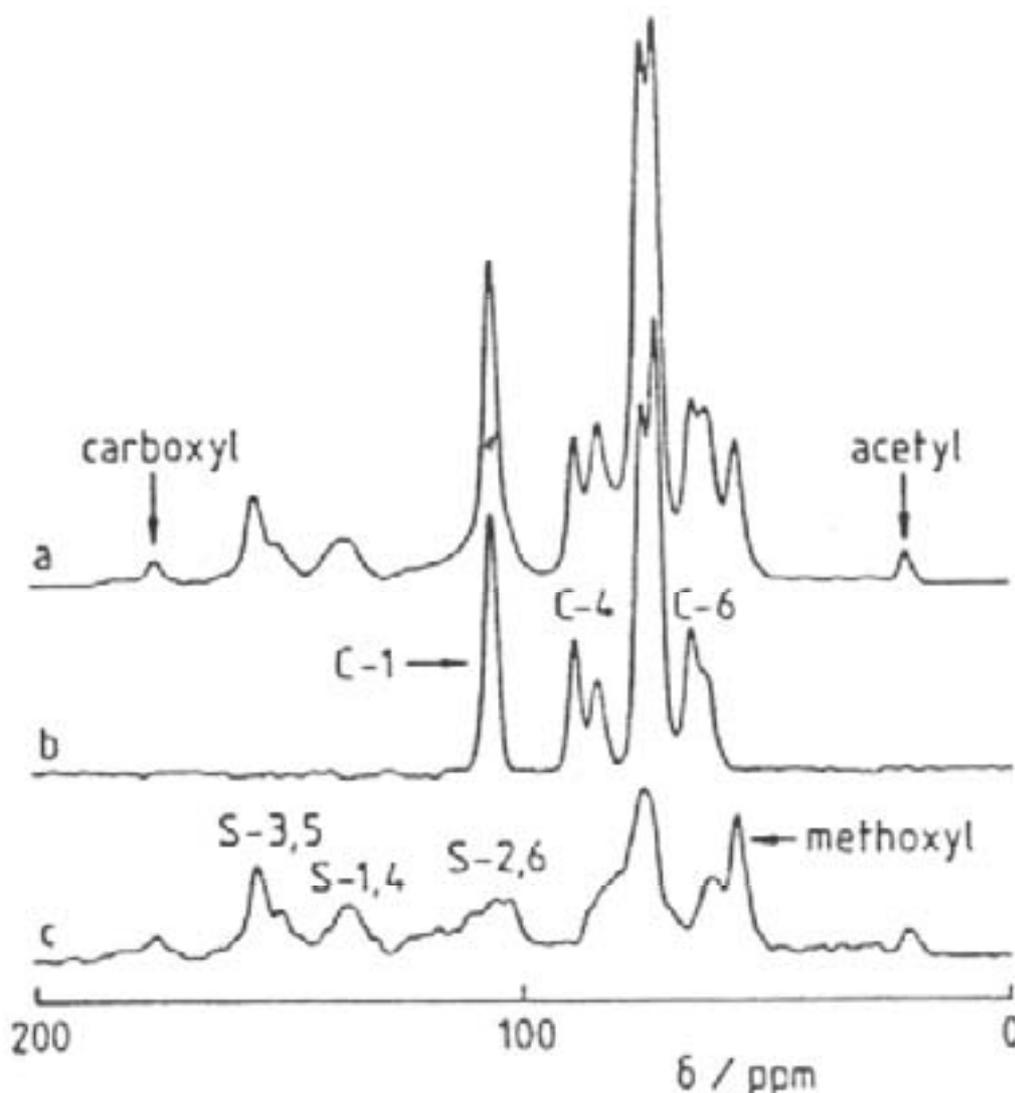


figure 1 : (a) spectre ^{13}C CP-MAS du bois de *Beilschmieda tawa*, (b) sous-spectre de la cellulose, (c) sous-spectre des composants non-cellulosiques, (c) est la différence entre (a) et (b). S représente les unités syringyles de la lignine

Il a été également montré qu'on pouvait estimer les proportions relatives de la cellulose I_{α} et I_{β} à partir des spectres ^{13}C CP-MAS⁶.

La teneur en lignine a été estimée à partir des spectres ^{13}C CP-MAS du bois en mesurant l'aire de la région 141-159 ppm (par rapport à l'aire totale du spectre). Cependant, la présence de tanins dans le bois fait apparaître un signal à 145 ppm et gêne l'estimation de la teneur en lignine^{7,8}.

Haw et al⁹ ont également tenté de quantifier la cellulose et la lignine du bois de pin par les techniques RMN haute résolution du solide.

Afin de faciliter l'analyse quantitative du bois basée sur la technique de ^{13}C CP-MAS, l'effet d'hydratation, qui augmente le rapport signal sur bruit et la résolution, du bois de sapin a été étudié¹⁰. L'amélioration de la résolution est particulièrement significative pour les pics de polysaccharides dans le spectre d'échantillon de bois contenant 2 mL d'eau par gramme de bois. Cependant, la largeur des pics aromatiques de la lignine ne change pas avec l'hydratation. Ceci indique que la relaxation des conformations les plus ordonnées est gênée du fait de la nature condensée de la lignine. De plus, le rapport signal sur bruit est amélioré de plus de 50% pour les carbones aliphatiques (comparés aux carbones aromatiques). Les auteurs ont suggéré que l'eau pouvait aider le processus de transfert de polarisation à travers les liaisons hydrogène, ce qui implique préférentiellement les carbones C6 des polysaccharides et des carbones aliphatiques de la lignine. En conséquence, les constantes de vitesse de transfert de polarisation augmentaient plus avec la teneur en eau pour les carbones aliphatiques que pour les carbones aromatiques.

Newman en 1992¹¹ a montré que les temps de relaxation spin-réseau du proton (T_{1H}) et les temps de relaxation spin-réseau du proton dans le référentiel tournant ($T_{1\rho H}$) du bois étaient très sensibles à la teneur en eau de l'échantillon.

La teneur en eau du bois doit être contrôlée lorsque les temps de relaxation du proton du bois sont mesurés et comparés. Il a été trouvé que l'humidité du bois augmentait les temps de relaxation T_{1H} et améliorait la discrimination entre les $T_{1\rho H}$ de la cellulose et de la lignine.

La présence d'impuretés paramagnétiques peut également affecter de manière significative les valeurs de T_{1H} du bois. Cet effet a été étudié afin d'obtenir des informations concernant la connectivité structurale des polysaccharides et de la lignine¹².

Argyropoulos et al^{13,14} ont montré l'importance de l'extraction de ces ions.

Des informations concernant la proximité spatiale des composants du bois ont été obtenues¹⁵ à partir d'une expérience d'échange de spin dans des échantillons de bois enrichis en ¹³C. Aucune corrélation n'a été trouvée entre les trois principaux composants du bois. Il a alors été conclu que les composants du bois sont situés dans des phases séparées (à l'échelle du nanomètre). Ce résultat était en accord avec les travaux de Newman¹¹ ainsi qu'avec les modèles structuraux du bois.

Les effets de la déformation au cisaillement et des traitements à haute pression (DCHP) du bois, de la cellulose et du papier ont été étudiés¹⁶ par RMN ¹³C. Le spectre ¹³C CP-MAS du bois ayant subi le DCHP, montre en plus de la diminution de la cristallinité de la cellulose, l'apparition d'un pic à 98 ppm (attribué au C1 de la fin de chaîne réductrice) qui a été associé à la dépolymérisation de la cellulose. Le traitement a également induit des changements dans la région spectrale de la lignine, c'est-à-dire une augmentation de l'intensité du pic à 148 ppm. Cette observation a été interprétée comme la coupure de liaisons éther aryl β-O-4 des unités syringyle.

La technique ¹³C CP-MAS a également été utilisée pour étudier la dégradation du bois par des champignons¹⁷. Le spectre ¹³C CP-MAS a permis l'estimation du rapport syringyl(S)/guaiacyl (G) pour différentes espèces de bois avant et après leur dégradation. Ce rapport S/G diminue avec l'altération du bois (comme lors du processus de délignification).

L'application de la séquence ¹³C CP-MAS à des échantillons de *Picea pungens* dégradés par différents types de champignons¹⁸ a aussi permis d'estimer le pourcentage de lignine, de OCH₃ et le taux de cristallinité de la cellulose en fonction de la dégradation.

La RMN du solide, en particulier la technique de ¹³C CP-MAS a été largement utilisée dans le passé et continue de l'être, pour étudier, comprendre le bois et ses différents composants, leur arrangement, leurs interactions...

1.2. La RMN domaine temps du solide

La bibliographie de la RMN domaine temps montre que cette technique est surtout utilisée pour étudier les interactions eau-bois.

Il existe cependant plusieurs techniques pour étudier la phase solide d'un matériau par RMN domaine temps.

1.2.1. Le signal d'induction libre

A partir du signal d'induction libre des informations concernant les différents moments peuvent être obtenues. En effet, le signal d'induction libre suivant une impulsion de 90° peut être développé en un polynôme fonction du temps¹⁹ :

$$V(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} M_2(\omega) + \frac{t^4}{4!} M_4(\omega) - \dots$$

$V(t)$ étant l'amplitude au temps t du signal de précession libre normalisé, M_2 et M_4 sont le second et le quatrième moment.

Cependant cette méthode est très imprécise. En effet, il y a un temps après la fin de l'impulsion pendant lequel toute observation est impossible. Or les points nécessitant la plus grande précision sont ceux de la partie initiale du signal d'induction libre. Il est donc difficile de faire des mesures précises par cette méthode.

Capitani et al²⁰ ont tout de même utilisé cette séquence pour étudier des hydrogels. Le signal d'induction libre d'échantillons secs a révélé la présence de deux composants, l'un avec un temps de relaxation rapide attribué au réseau du polymère et l'autre attribué aux groupements acétyle de l'hydrogel étudié.

Hartley et al²¹ et Araujo et al²² ont également déterminé les seconds moments à partir du FID dans le but d'obtenir des informations sur la "rigidité" de la paroi cellulaire du bois en fonction de sa teneur en eau.

1.2.2. La séquence d'écho solide

Pour éliminer les inconvénients liés au temps mort, Powles et Strange²³ ont proposé une méthode dite d'écho solide. On applique une impulsion de 90° , puis juste après la fin du temps mort, à un temps τ , une deuxième impulsion de 90° déphasée de $\pi/2$ par rapport à la première est appliquée. Il apparaît au bout de 2τ , un écho.

$$90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau - \text{echo}$$

Cette méthode permet d'observer le maximum du signal et par conséquent d'avoir une meilleure détermination du début du signal RMN.

Dadayli et ses collaborateurs²⁴ ont utilisé cette séquence d'écho solide pour étudier des échantillons de polypropylène. L'enveloppe de l'écho solide a été décomposée en une somme de fonctions. La fonction représentant la première partie du signal qui décroît rapidement est

une fonction abragamienne et la deuxième partie du signal a été décomposée en une fonction weibullienne et biexponentielle. Ils ont attribué la première partie du signal comme étant la réponse de la phase cristalline du polypropylène et la deuxième partie à la zone amorphe. Cependant, ils précisent qu'il n'y a aucune justification théorique pour le choix de la fonction weibullienne. La principale limitation dans ce genre de séquence réside donc dans la décomposition mathématique du signal.

Il existe une autre séquence qui permet d'avoir des informations sur la phase solide d'un matériau.

1.2.3. Les séquences de CPMG et d'OW

En 1966 Ostroff et Waugh²⁵ ont été surpris d'obtenir, à partir de la séquence de CPMG, une série d'échos dont l'intensité diminuait lentement dans le temps pour des solides $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3)$. Ils ont montré que ces effets apparaissaient uniquement lorsque le temps de relaxation spin-spin était supérieur ou égal au temps entre les impulsions (τ). Ils ont également montré que ces effets étaient maximums lorsque les impulsions étaient de 90° . Avec des τ petits ($10 \mu\text{s}$), cette séquence (séquence OW) revient à mesurer le temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant.

Il existe des expériences pour mesurer le temps de relaxation dans le repère mobile²⁶. L'expérience est très simple mais exigeante du point de vue instrumental.

La séquence débute par une impulsion classique $(\pi/2)_x$ qui oriente l'aimantation nucléaire selon l'axe y' du repère mobile. A l'instant où cesse cette impulsion, un champ radio-fréquence B_1 est appliquée selon cette même direction y pendant un temps τ .

Ensuite, l'aimantation doit précéder autour de B_1 , comme elle lui est colinéaire, elle est stationnaire selon l'axe y' du repère mobile. On dit qu'elle est verrouillée "spin-lock".

Toute évolution est alors obligatoirement attribuée aux phénomènes de relaxation. Partant d'un état hors d'équilibre, cette aimantation transversale doit retrouver à terme la valeur d'équilibre de l'aimantation transversale, c'est-à-dire zéro. Cette évolution s'effectue exponentiellement selon la constante de temps $T_{1\rho}$, temps de relaxation dans le repère mobile.

En 1988, Santyr et son équipe²⁷ ont étudié ces effets de spin-lock sur des tissus biologiques à partir d'un relaxomètre classique (ne disposant pas du dispositif pour créer l'effet spin-lock) opérant à 25.4 MHz. Ils ont montré que la séquence de CPMG, avec de

petites valeurs de τ , était théoriquement et expérimentalement équivalente à la séquence de spin-lock.

Le temps de relaxation transverse mesuré à partir de la technique de CPMG varie avec le temps imposé entre les impulsions (τ) lorsque de la diffusion²⁸, des couplages spin-spin²⁹ ou encore des échanges chimiques³⁰ interviennent lors de la mesure en causant un déphasage significatif de l'aimantation. Ces phénomènes dans les tissus biologiques sont négligeables. De plus ces phénomènes peuvent être éliminés lors de la mesure de la relaxation transverse par la séquence de CPMG si des valeurs de τ suffisamment courtes sont choisies. Aussi, il a été montré que les variations de T_2 en fonction de τ dans des tissus biologiques étaient dues au phénomène de spin-lock. Avec des valeurs de τ très petites, les spins peuvent ne pas déphaser de manière significative durant la période qui sépare deux impulsions et par conséquent peuvent être verrouillés par le champ de refocalisation de la séquence de CPMG. Cette séquence mesurerait le temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant ($T_{1\rho}$)³¹.

Santyr et al ont montré théoriquement que le T_2 mesuré par la séquence de CPMG avec des τ petits n'était pas distinguable du $T_{1\rho}$ mesuré dans un champ de spin-lock équivalent.

Ils ont également cherché à éliminer ces effets de spin-lock en proposant d'utiliser la technique de Freeman-Hill (CPFH)³². Alors que la séquence de CPMG consiste en un train d'impulsions de 180° avec la phase constante (180_y), la séquence de CPFH propose un cycle de phase alterné sur l'impulsion de 180° .

La séquence Freeman–Hill :

$$90^\circ_{(x)} - \tau - 180^\circ_{(x)} - 2\tau - 180^\circ_{(-x)} - 2\tau - 180^\circ_{(x)} - 2\tau - 180^\circ_{(-x)} \dots$$

Cette séquence compenserait les imperfections des impulsions de 180° et l'aimantation, dans le cas de τ petits, ne serait pas verrouillée dans le champ B_1 .

En 1994, Suh et ses collaborateurs³³ proposent également une séquence pour éviter les effets de spin-lock lors de la mesure des temps de relaxation spin-spin dans des solides. La séquence consiste à alterner les impulsions de 180 selon y et selon $-y$.

Ne disposant pas d'un appareil équipé d'un dispositif de spin-lock, ni d'un détecteur de phase programmable nous avons choisi d'exploiter ces effets secondaires de spin-lock lors de l'application des séquences de CPMG et d'OW avec un τ petit pour étudier la phase solide du bois de pin maritime.

2. Résultats

2.1. La RMN du solide haute résolution du bois de pin maritime

Un échantillon de bois massif de pin maritime est placé dans la sonde solide d'un appareil de RMN haute résolution opérant à 400 MHz.

Les forts couplages dipolaires homonucléaires existant entre des spins voisins peuvent être négligés si on observe des noyaux à faible abondance, comme par exemple le ^{13}C .

Cependant avec la séquence la plus simple, c'est-à-dire une impulsion de 90° suivie de l'acquisition du signal, le rapport signal sur bruit est mauvais à cause de la faible abondance naturelle du noyau et des temps de relaxation (T_1) longs des spins isolés.

Dans de tels systèmes de spins, les interactions dipolaires hétéronucléaires entre les ^1H et les ^{13}C sont dominantes. Le fort moment magnétique et la grande abondance des noyaux ^1H peuvent être utilisés pour améliorer la sensibilité de l'expérience (augmenter l'intensité du signal de spins ^{13}C). Ceci est réalisé en excitant tout d'abord les spins ^1H puis en transférant l'aimantation sur le système de spins ^{13}C . Cette méthode est appelée le transfert de polarisation (CP). Après l'utilisation des couplages dipolaires entre les ^1H et les ^{13}C pour le transfert de polarisation, ces couplages deviennent un inconvénient et provoquent un élargissement des signaux. Cet élargissement peut être éliminé par un découplage des protons pendant l'acquisition du signal ^{13}C .

Le spectre ^{13}C d'un morceau de bois de pin maritime placé dans un rotor en oxyde de zirconium de 4mm est représenté par la figure 2(a). L'échantillon est statique, le spectre est obtenu à partir d'impulsions de 90° en présence de découplage protonique pendant l'acquisition.

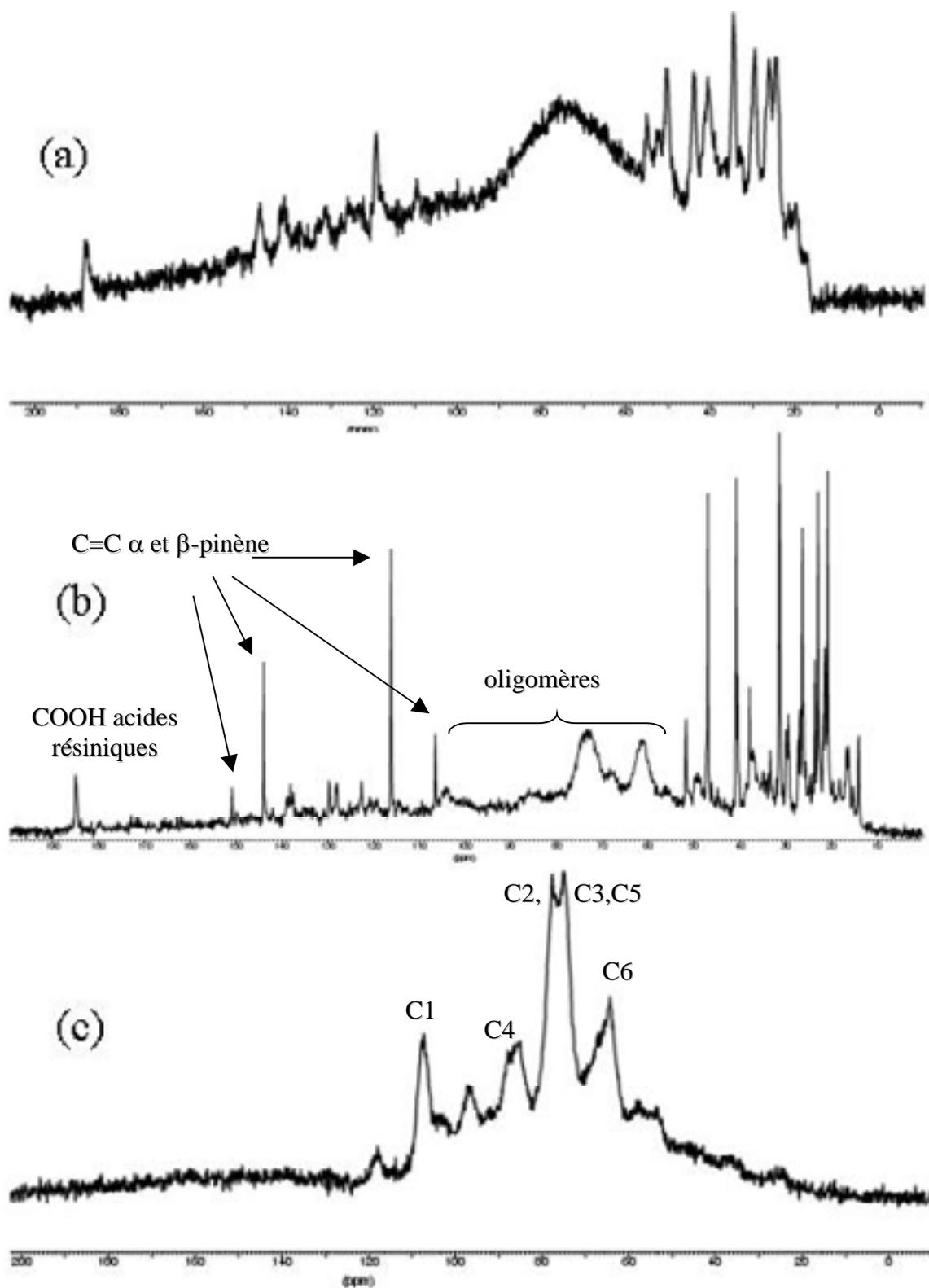


figure 2 : Spectres ^{13}C à 100.613 MHz du bois de pin maritime sous forme de bois massif obtenu (a) sans rotation et avec découplage des protons, (b) avec découplage des protons et rotation à l'angle magique, (c) transfert de polarisation, rotation rapide à l'angle magique (1200 Hz) et découplage des protons.

Des signaux fins sont observés dans la zone de 24 à 55 ppm et 185 ppm. Ces signaux appartiennent aux composés mobiles du bois, à l'oléorésine. Cependant des signaux larges existent toujours dû à l'anisotropie d'effet d'écran, qui peut être moyennée par rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning).

Un découplage des protons et une rotation à 1200 Hz à l'angle magique permettent d'affiner les raies. La phase liquide est alors clairement visible et identifiable à l'oléorésine figure 2(b).

Dans le domaine de 50 à 80 ppm, on observe toujours un élargissement des signaux qui peut correspondre aux parties les plus mobiles du réseau lignocellulosique.

On peut encore améliorer les performances de la RMN du solide par transfert de polarisation des noyaux abondants vers les noyaux rares en plus de la rotation à l'angle magique ^{13}C CP-MAS figure 2(c).

Cette séquence permet d'obtenir essentiellement le spectre ^{13}C de la matrice solide du bois.

Parallèlement nous avons déterminé le spectre ^{13}C CP-MAS de la cellulose pure comme référence (figure 3).

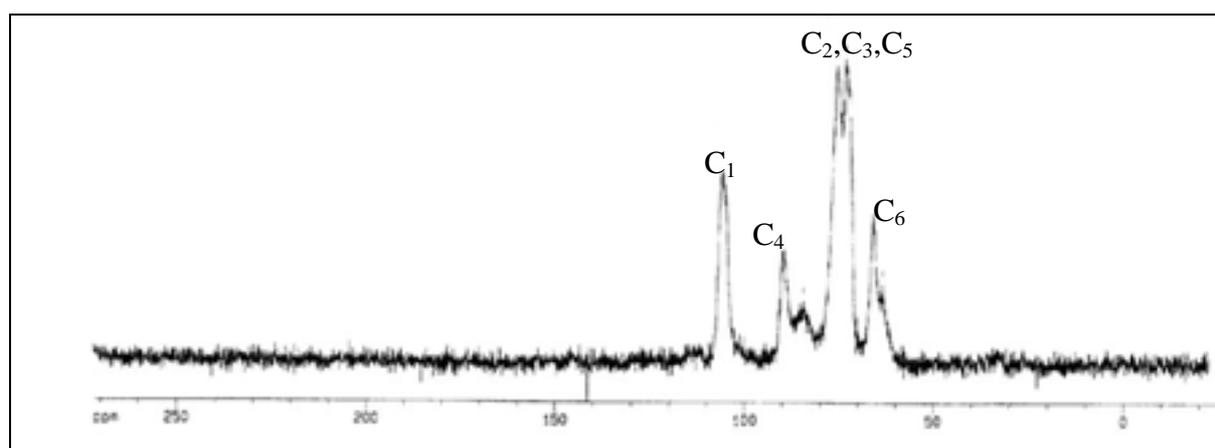


figure 3 : Spectre ^{13}C (100.613 MHz) CP-MAS (rotation à 4000 Hz) de la cellulose Avicel

Le spectre ^{13}C CP-MAS du bois permet particulièrement l'attribution des signaux de la cellulose. On notera cependant des "bandes de rotation" de part et d'autre des pics principaux

dues à une fréquence de rotation trop faible. S'agissant d'un échantillon de bois massif, nous n'avons pas pu augmenter la vitesse de rotation.

Cette technique conduit donc à de véritables spectres haute résolution en phase solide.

Cette technique nous a permis de faire apparaître spécifiquement la "partie liquide" du pin maritime de la même manière que la RMN haute résolution du liquide. Elle a également révélé des parties mobiles du réseau lignocellulosique ou des oligomères tels que des sucres.

En utilisant la technique CP-MAS on observe exclusivement la partie polymérique cellulosique la plus rigide du bois.

2.2. La RMN domaine temps du bois

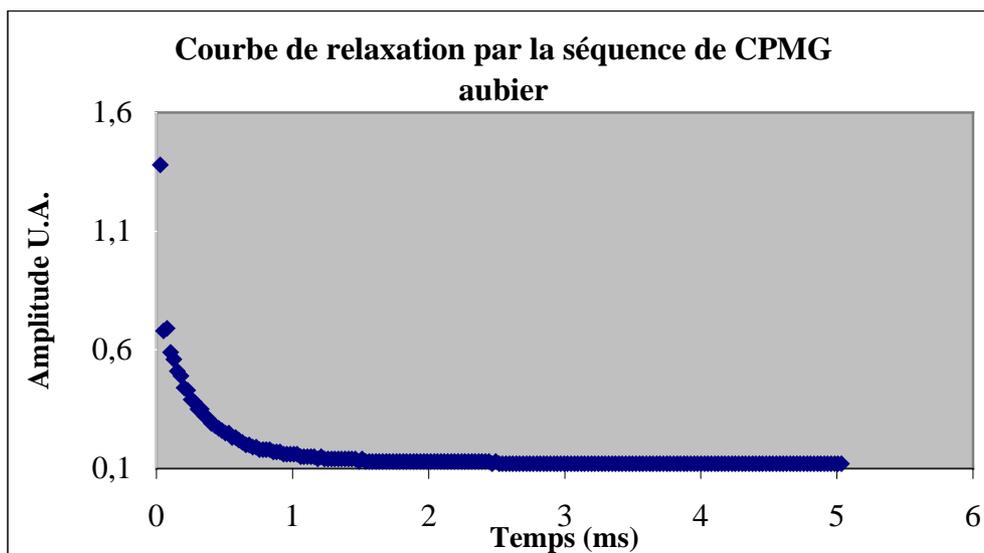
2.2.1. La séquence de CPMG

Des échantillons d'aubier et de duramen extraits et séchés ont été utilisés pour étudier la phase solide du bois par la séquence de CPMG. Les paramètres choisis sont 200 échos (points), τ égal à 10 μs et 1000 scans.

L'intensité du premier écho (premier point) de la courbe de relaxation recueillie est une information importante. Cette amplitude est proportionnelle au nombre de spins qui n'ont pas subi la relaxation au bout de 2τ . Il s'agit de protons de la partie solide du bois qui ont des temps de relaxation suffisamment longs pour être détectables dans ces conditions expérimentales.

La valeur de τ n'a pas été prise au hasard. Après une impulsion, il existe un laps de temps pendant lequel toute mesure est impossible. Si ce temps d'attente n'est pas respecté, c'est une partie de l'impulsion qui sera détectée. La durée d'une impulsion de 180° étant de 5.60 μs (cas de notre relaxomètre), un temps τ minimum de 10 μs est alors indispensable pour être sûr que le signal détecté ne soit pas affecté par une fin d'impulsion.

Voici la courbe de relaxation obtenue pour un échantillon d'aubier extrait et séché de pin maritime :



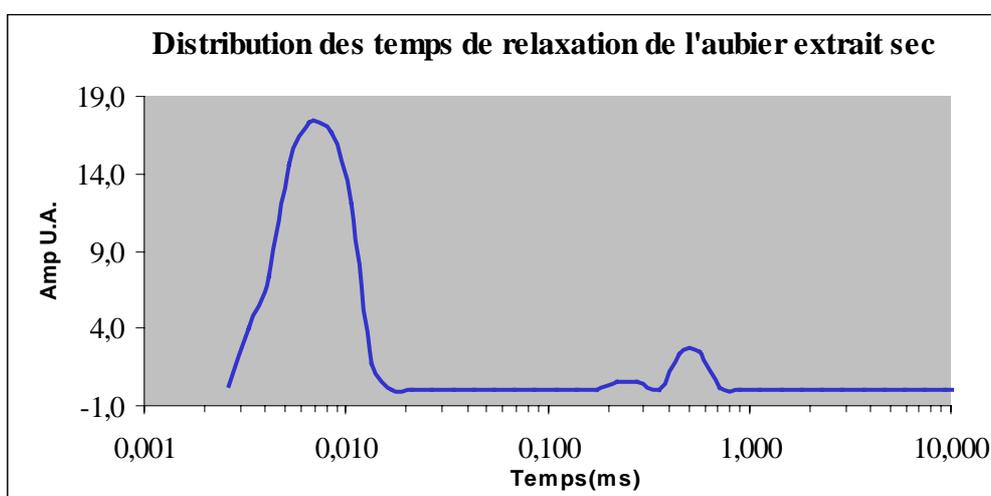
graphique 1 : Courbe de relaxation d'un échantillon d'aubier extrait et sec

L'intensité du premier écho est : 1.38 (unité arbitraire). 200 points suffisent, le signal est éteint au bout de 60 échos.

Dans ces conditions d'observation, c'est-à-dire $\tau \rightarrow$ vers 0, Ostroff et Waugh ont montré que l'on se trouve dans les conditions de spin-lock. Une partie de l'aimantation est colinéaire avec le champ B_1 généré par le train d'impulsion de 180° tel que $\overline{B_1} = B_1(t_\omega/2\tau)$ t_ω étant la durée de l'impulsion de 180° .

Dans ces conditions, l'aimantation "lockée" se relaxe selon une constante de vitesse $R_{1\rho}$ qui est la vitesse de relaxation dans le référentiel tournant.

Le traitement du signal de l'échantillon d'aubier extrait et sec par le programme CONTIN conduit à la distribution suivante :



graphique 2 : Distribution de temps de relaxation obtenue à partir de la séquence de CPMG

Un domaine de temps très court avec un poids extrêmement important est observé. Ce domaine de temps correspond aux protons de la phase rigide du bois. Cette contribution provient essentiellement de l'aimantation M soumise à de fort couplage dipolaire, non asservie au spin-lock et déphasant rapidement avec une constante de temps T_2 .

Deux autres domaines de temps inférieurs à 1 ms, sont également observés. Ils correspondent à l'aimantation s'amortissant plus lentement selon une constante de temps $T_{1\rho}$, temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant. L'intégrale de ces deux contributions est faible par rapport à celle du T_2 du solide. Ces temps ont été observés³⁴ pour la première fois dans la littérature en 2002 dans ces conditions mais n'ont pas été interprétés.

Nous avons mis en œuvre la séquence d'Ostroff et Waugh qui a montré une plus grande efficacité pour étudier les $T_{1\rho}$ dans ces conditions de spin-lock en régime impulsionnel.

2.2.2. La séquence d'Ostroff et Waugh

L'effet spin-lock est amplifié en remplaçant les impulsions de 180°_y de la séquence de CPMG par des impulsions de 90°_y .

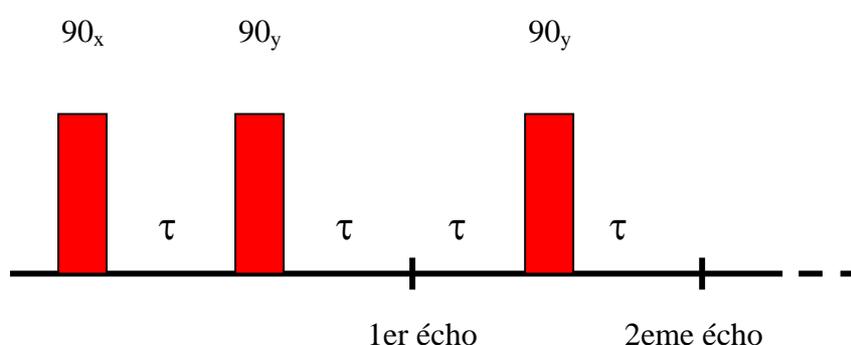
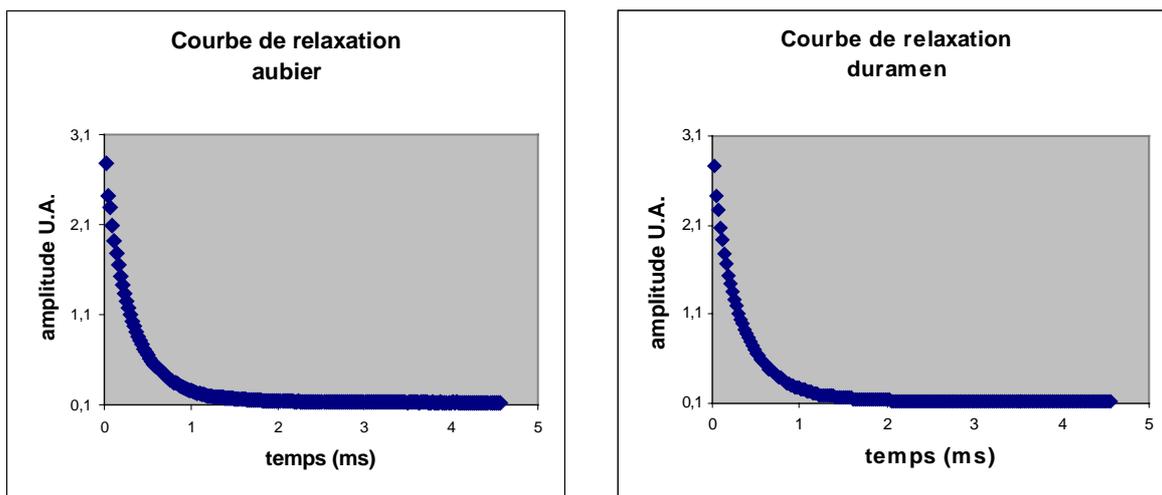


figure 4 : Séquence d'Ostroff et Waugh

Nous avons donc utilisé cette séquence pour étudier la phase solide du bois avec τ égal à $10\ \mu\text{s}$ et 200 échos.

Les courbes de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant, obtenues à partir de cette séquence pour un échantillon massif d'aubier et de duramen extraits et séchés sont présentées dans les graphiques suivants :



graphique 3 : Courbes de relaxation obtenues par la séquence d'OW de deux échantillons de bois extraits et secs (aubier, duramen)

Les deux échantillons de bois sont de volume identique. La masse de l'aubier est de 0.229 g et celle du duramen de 0.228 g. L'intensité du premier écho de ces deux échantillons est également très proche. Dans l'aubier, elle est de 2.78 (unité arbitraire) et dans le duramen de 2.77. 200 échos sont suffisants pour représenter entièrement la courbe de relaxation. Au bout du 100^{ème} écho, le signal est pratiquement éteint.

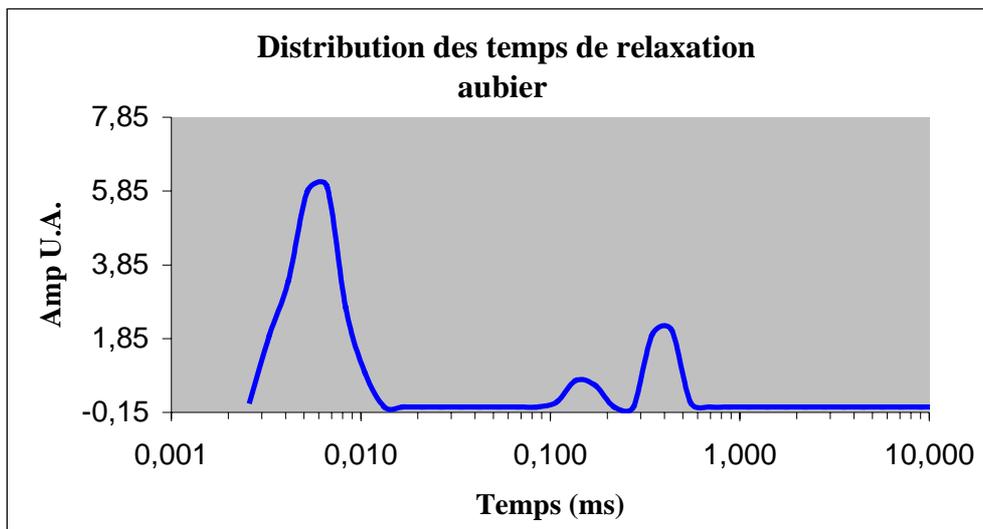
La superposition de ces deux courbes de relaxation révèle des ressemblances entre ces deux échantillons de bois (en terme de relaxation).

On peut également comparer les distributions de temps de relaxation $T_{1\rho}$ après le traitement mathématique.

2.3. La distribution continue des temps de relaxation de la phase solide du bois

2.3.1. L'échantillon d'aubier

La distribution de temps de relaxation de la phase solide d'un échantillon d'aubier est représentée ci-dessous :

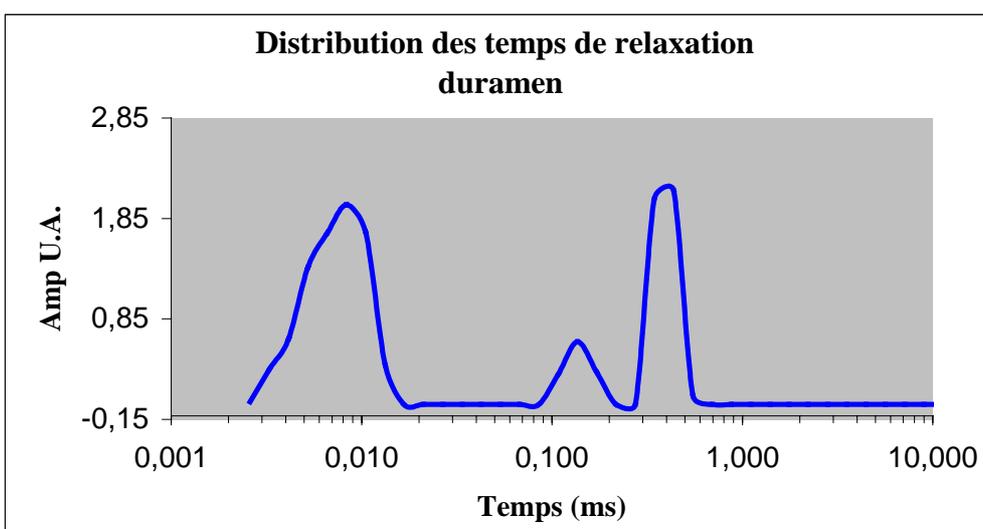


graphique 4 : Distribution des temps de relaxation de la phase solide d'aubier de pin maritime extrait et sec

Trois domaines de temps représentent la phase solide de l'aubier. Un domaine de temps très court, dont le maximum du pic se situerait à 7 μ s. Les deux autres domaines de temps sont plus longs mais restent inférieurs à 1 ms.

2.3.2. L'échantillon de duramen

La distribution de temps de relaxation de la phase solide du duramen de pin maritime est représentée ci-dessous :



graphique 5 : Distribution des temps de relaxation de la phase solide de duramen de pin maritime extrait et sec

La distribution de temps de relaxation de la phase solide du duramen est également constituée de trois domaines de temps identiques à ceux trouvés pour l'aubier.

Distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$ en ms			
[intégrale U.A.]			
	T_{2a}	$T_{1\rho b}$	$T_{1\rho c}$
aubier	0.003-0.013 [4.10]	0.11-0.17 [0.62]	0.34-0.55 [2.13]
duramen	0.003-0.011 [10.45]	0.11-0.17 [0.72]	0.34-0.55 [2.08]

Tableau 1 : Distribution des temps de relaxation dans les échantillons

On peut constater, à partir du tableau précédent, que les intégrales du deuxième et du troisième domaine de temps de l'aubier et du duramen sont comparables. Par contre, l'intégrale du domaine de temps le plus court varie d'un échantillon à l'autre. Ces différences peuvent s'expliquer par le traitement mathématique appliqué au signal ou par des différences de mobilité moléculaire des polymères constituant le matériau.

2.4. Traitement mathématique des courbes de relaxation $T_{1\rho}$

Rappelons que l'équation à résoudre lorsqu'on décompose les courbes de relaxation est de la forme suivante :

$$y = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} F(T) \exp(-t/T) dT$$

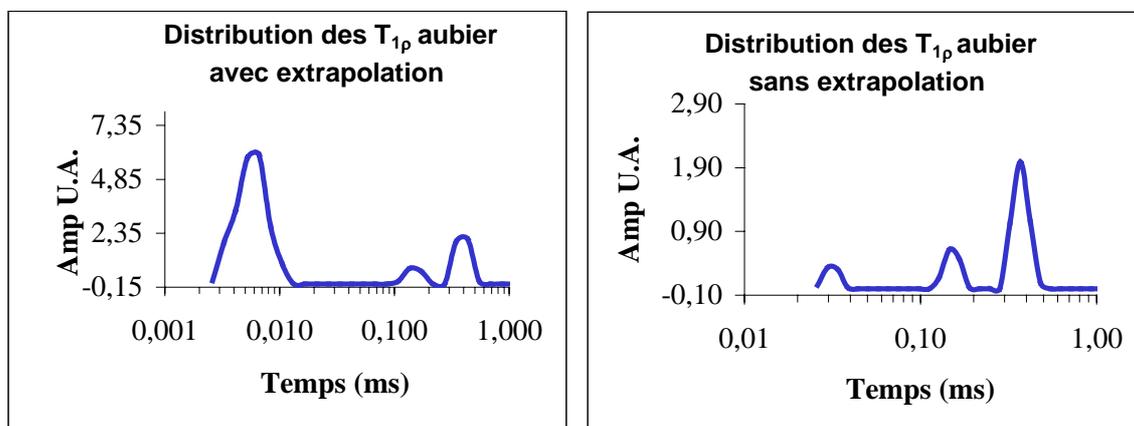
Dans le programme de calcul CONTIN, nous avons défini T_{\min} comme étant le temps du premier écho échantillonné divisé par 10 et le T_{\max} comme le temps du dernier écho multiplié par 5. La fenêtre de calcul est donc extrapolée à partir de la fenêtre expérimentale.

Pour les liquides, cette fenêtre de calcul (T_{\min} , T_{\max}) qu'elle soit extrapolée ou pas, n'a aucun effet sur les distributions trouvées.

Pour le solide, le problème est un peu plus délicat car lors de l'acquisition du premier écho, le système a déjà commencé à relaxer de façon significative (temps de relaxation très

court). Or les points nécessitant la plus grande précision sont ceux de la partie initiale du signal.

Dans le graphique 6, nous montrons la distribution obtenue par CONTIN, avec et sans extrapolation de la fenêtre de calcul pour l'échantillon d'aubier.



graphique 6 : Distribution obtenue avec et sans extrapolation de la fenêtre de calcul

On constate que seul le domaine de temps le plus court est affecté par le changement de fenêtre de calcul. Son intégrale varie d'un facteur de 30 selon la fenêtre de calcul utilisé.

L'intégrale trouvée n'a pas de sens physique. La valeur absolue de ce temps court n'est pas exploitable. Néanmoins, ce domaine de temps existe et qualifie des protons de la matrice solide du bois dont le temps de relaxation est trop court pour être correctement mesuré. Cette étude montre qu'il faut être extrêmement prudent si l'on veut exploiter l'intégrale des domaines de temps particulièrement courts (temps inférieurs à 0.01 ms).

Dans la suite de notre travail, nous avons choisi de ne pas tenir compte de ce domaine de temps très court.

Les deux autres domaines de temps (0.13 ms et 0.44 ms) sont constants dans les deux cas de calcul et nous avons tenté de les attribuer par différentes expériences.

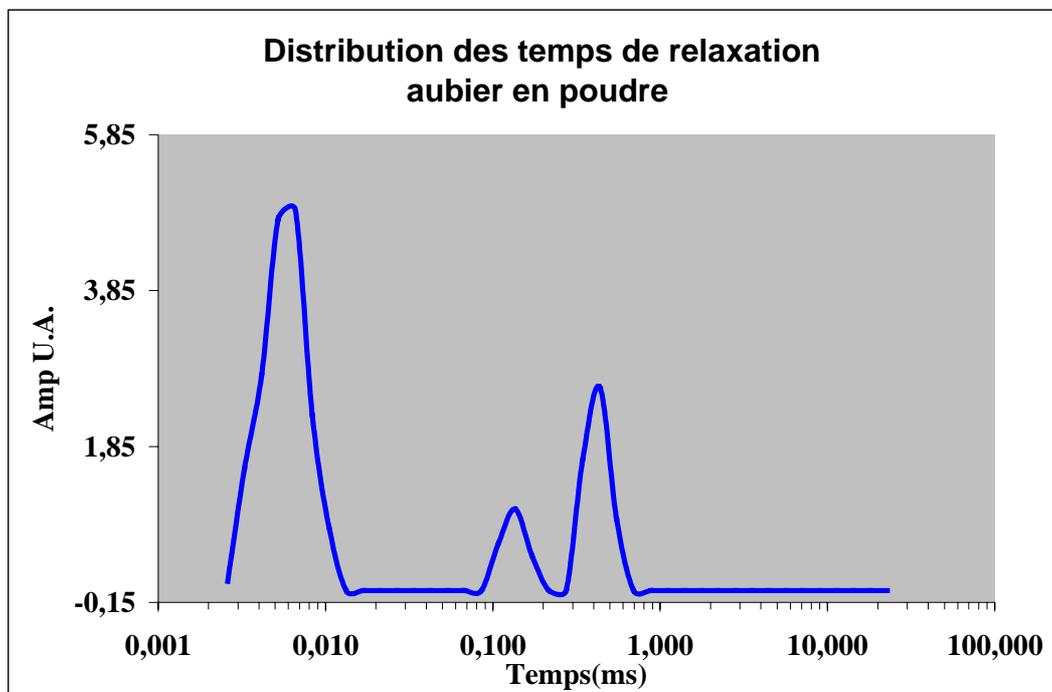
2.5. L'hétérogénéité naturelle du bois

2.5.1. Le bois sous forme de poudre

Il est rappelé ici que les échantillons utilisés jusqu'à maintenant étaient des échantillons massifs (solides) qui ont conservé leur hétérogénéité naturelle (par exemple

l'alternance bois initial/bois final qui constitue un cerne). L'hypothèse que la nature de l'échantillon pouvait induire une distribution de temps de relaxation a été alors envisagée.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réduit en poudre des échantillons d'aubier extraits, secs et nous avons étudié à nouveau la distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$.



graphique 7 : Distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$ de la phase solide du bois sous forme de poudre

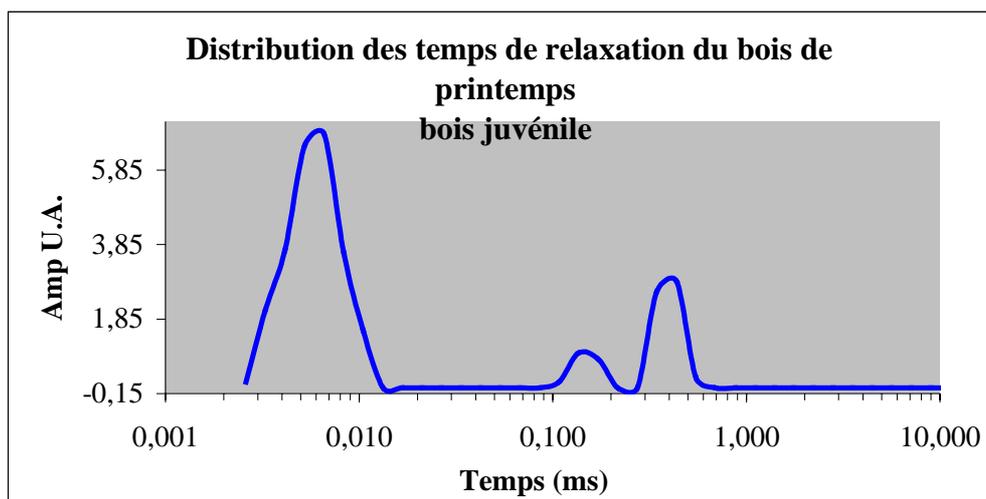
Distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$ en ms		
[intégrale U.A.]		
	$T_{1\rho b}$	$T_{1\rho c}$
aubier	0.11-0.17	0.34-0.55
massif	[0.62]	[2.13]
aubier	0.11-0.17	0.34-0.55
poudre	[1.04]	[2.61]

Tableau 2 : Distribution des temps de relaxation de l'aubier en fonction de la nature de l'échantillon

L'aubier sous forme d'un bloc de bois (échantillon massif) ou réduit en poudre possède la même distribution de $T_{1\rho}$. La nature de l'échantillon n'influence donc pas la distribution de $T_{1\rho}$ trouvée dans le bois d'aubier de pin maritime extrait et sec.

2.5.2. Le bois de printemps

Toujours dans l'optique que l'hétérogénéité du matériau bois peut engendrer une distribution de temps de relaxation, nous avons également étudié un échantillon massif de bois qui contenait uniquement du bois de printemps. L'hétérogénéité du matériau dans ce type d'échantillon est moins importante.



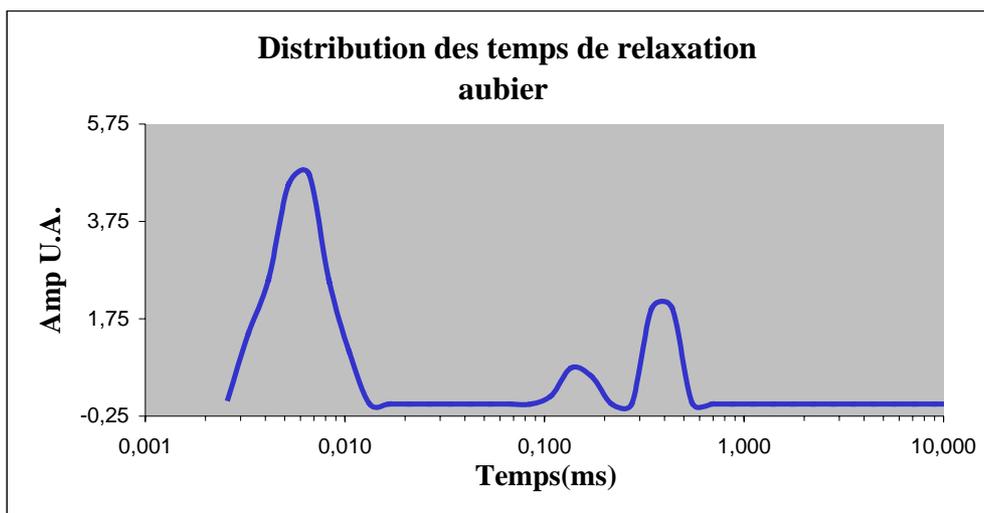
graphique 8 : Distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$ du bois de printemps prélevé dans le bois juvénile du pin maritime

Dans ce type de bois on observe également une distribution de temps de relaxation identique à celle trouvée dans l'aubier et dans le duramen sous forme de sciure ou bois massif (0.11-0.17 ms et 0.34-0.55 ms).

2.6. Les ions paramagnétiques

Une seconde hypothèse a été émise pour essayer d'attribuer ces deux domaines de temps qui existent dans le bois massif (aubier, duramen, bois de printemps) et dans le bois sous forme de poudre. Comme l'ont montré Gerasimowicz et al¹², les ions paramagnétiques ont des effets non négligeables sur les processus de relaxation. Aussi, nous avons vérifié que la distribution de $T_{1\rho}$ observée dans le bois de pin maritime n'était pas influencée par la présence d'ions métalliques paramagnétiques.

Nous avons donc utilisé le protocole d'Ahvazi³⁵ pour extraire ces ions et nous avons de nouveau étudié la distribution de $T_{1\rho}$. Il est précisé que nous avons utilisé l'échantillon d'aubier qui avait été réduit en poudre lors de cette étude.



graphique 9 : Distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$ dans un échantillon d'aubier sous forme de poudre après extraction des ions paramagnétiques

Cette distribution est à comparer à celle obtenue dans le graphique 7.

Un échantillon d'aubier de pin maritime réduit en poudre et débarrassé de toute substance paramagnétique possède toujours deux domaines de temps de relaxation $T_{1\rho}$ (0.11-0.17 ms) et (0.34-0.55 ms) avec les proportions respectives de (0.74 U.A.) et (1.98 U.A.).

Les protons observables par la séquence d'OW se répartissent en deux domaines de temps. Le premier domaine ($T_{1\rho b}$) correspond à environ 30 % de ces protons et le second ($T_{1\rho c}$) à 70 %.

2.7. L'échange isotopique

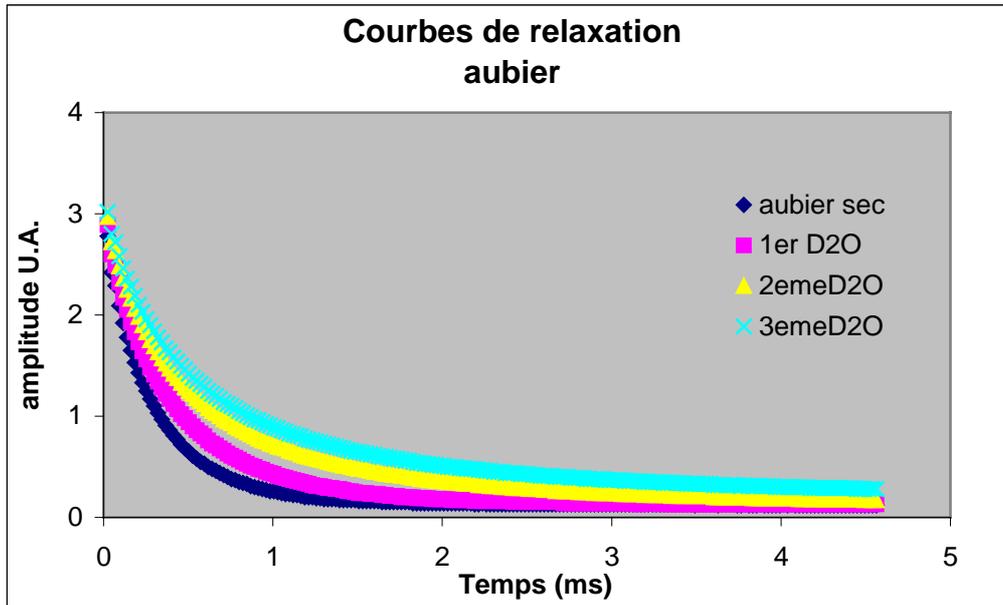
La troisième hypothèse avancée pour tenter d'attribuer cette distribution de temps de relaxation fait appel à l'environnement chimique des protons.

La cellulose contient 70 % de liaison carbone-hydrogène et 30 % d'hydrogène-oxygène. Il s'agissait en fait de vérifier si ces temps de relaxation observés appartenaient à l'un de ces types de protons. Seuls les hydrogènes des groupements hydroxyle peuvent s'échanger avec des protons de l'eau environnementale³⁶.

La technique utilisée repose sur des expériences d'échange hydrogène-deutérium.

Nous avons donc introduit progressivement de petites quantités de D_2O dans des échantillons massifs d'aubier et de duramen extraits et séchés. On laisse alors s'échanger tous les hydrogènes labiles accessibles puis nous avons étudié l'évolution de l'intensité du premier écho de la courbe de relaxation ainsi que la distribution des $T_{1\rho}$ dans les échantillons.

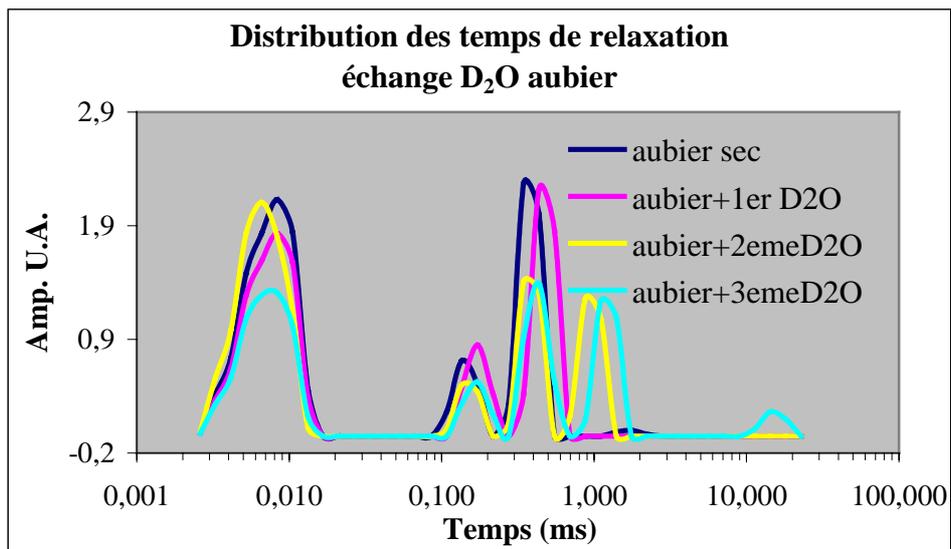
Le graphique 10 représente les courbes de relaxation après chaque introduction de D_2O dans un échantillon d'aubier.



graphique 10 : Courbes de relaxation lors de l'échange au D_2O

Ces courbes montrent le changement de mobilité du milieu avec l'introduction du D_2O . Le premier point nous donne l'intensité du premier écho.

Le graphique 11 montre cette fois la distribution des $T_{1\rho}$ après chaque ajout de D_2O dans le milieu.



graphique 11 : Distribution des temps de relaxation de l'aubier lors de l'échange au D_2O

	% solide à partir du fid	Masse D ₂ O introduite (g)	Intensité du 1 ^{er} écho	Distribution des temps				
				T _{1pb}	T _{1pc}	T _{1pd}	T _{1pe}	intégrale T _{1pb} +T _{1pc}
aubier extrait sec	99	0	2.89	0.11-0.17 [0.66]	0.27-0.44 [2.22]			2.88
aubier +1 ^{er} D ₂ O	94	0.011	2.97	0.14-0.22 [0.8]	0.34-0.55 [2.18]			2.98
aubier +2 ^{eme} D ₂ O	91	0.018	3.04	0.11-0.17 [0.45]	0.27-0.44 [1.36]	0.69-1.11 [1.21]		1.81
aubier +3 ^{eme} D ₂ O	88	0.0145	3.08	0.14-0.21 [0.47]	0.34-0.55 [1.34]	0.88-1.4 [1.19]	11.3-19.1 [0.21]	1.81

Tableau 3 : Distribution des temps de relaxation T_{1p} lors de l'échange au D₂O

En rajoutant de l'eau deutérée (D₂O) dans l'échantillon, on ne modifie en rien le nombre de protons dans le bois. On observe cependant que le pourcentage de solide (obtenu à partir du signal d'induction libre) décroît avec l'introduction de D₂O dans le bois et l'apparition d'une phase liquide.

De plus, une augmentation de l'intensité du premier écho (obtenu par la séquence d'OW) est également notée. On peut donc déduire que certains protons de la matrice du bois qui n'étaient pas observables dans le bois sec le deviennent après l'introduction de D₂O dans le milieu. L'intensité de l'écho passe de 2.89 (pour le bois sec) à 3.08 après les différents ajouts de D₂O, soit une augmentation de 6.6 %.

La troisième modification entraînée par l'introduction de D₂O, est l'apparition d'un nouveau domaine de temps (observé après traitement mathématique de la courbe de relaxation) autour de 1ms et la réduction de l'intégrale des deux domaines de temps (T_{1pb}, T_{1pc}) qui qualifiaient le bois sec.

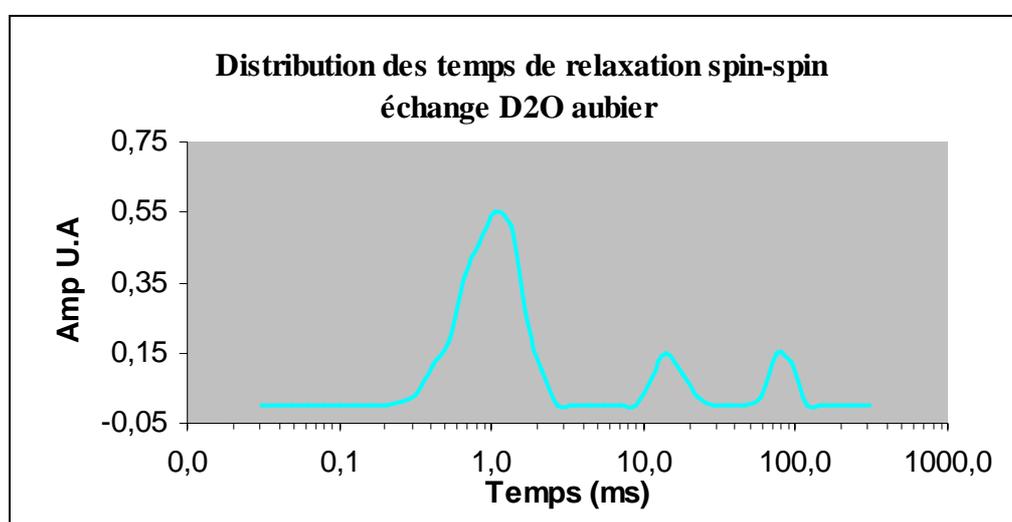
L'ensemble de ces constatations montre qu'il y a eu un échange entre les protons de la matrice solide du bois et les deutériums du D₂O ajouté. Il y a ainsi formation de molécules d'eau H₂O (ou HDO) qui sont alors observables en RMN, d'où l'apparition de la phase liquide.

La somme de l'intégrale de T_{1pb} et T_{1pc} diminue en passant de 2.88 à 1.81, soit une perte de 37.2 %. L'intégrale du T_{1pb} a diminué de 28.8 % et celle du T_{1pc} de 39.6 %.

L'échange a eu lieu principalement au niveau des protons qui contribuent aux temps de relaxation T_{1pb} et T_{1pc} mais également au niveau des protons dont le temps de relaxation est trop court pour être observé lors de la mesure des temps de relaxation par la séquence d'OW.

En échangeant les protons solides du bois par du deutérium, une phase aqueuse a été formée. Nous avons étudié cette phase aqueuse en utilisant la séquence de CPMG avec un τ égal à 150 μ s de manière à détecter uniquement la phase liquide du bois et à doser le nombre de protons échangés.

Le graphique suivant représente la distribution de T_2 observée dans un échantillon d'aubier après l'échange isotopique.



graphique 12 : Distribution des temps T_2 dans l'aubier après échange au D_2O

Nous observons trois domaines de temps T_2 pour la phase liquide de l'aubier après l'échange isotopique.

Lors du troisième ajout de D_2O , nous nous trouvons dans le cas où tous les protons accessibles et échangeables se sont échangés. La phase liquide est alors composée de H_2O mais aussi de HDO et de D_2O . Avec un excès de D_2O dans le milieu, nous sommes au delà du domaine hygroscopique et l'eau se trouve alors sous forme d'eau liée et d'eau libre, ce qui explique la distribution de T_2 trouvée. Néanmoins, la somme des intégrales de cette distribution représente le nombre de protons qui se sont échangés soit 1.62 (unité arbitraire). La masse d'eau est alors estimée à partir de la droite d'étalonnage (droite pour les faibles

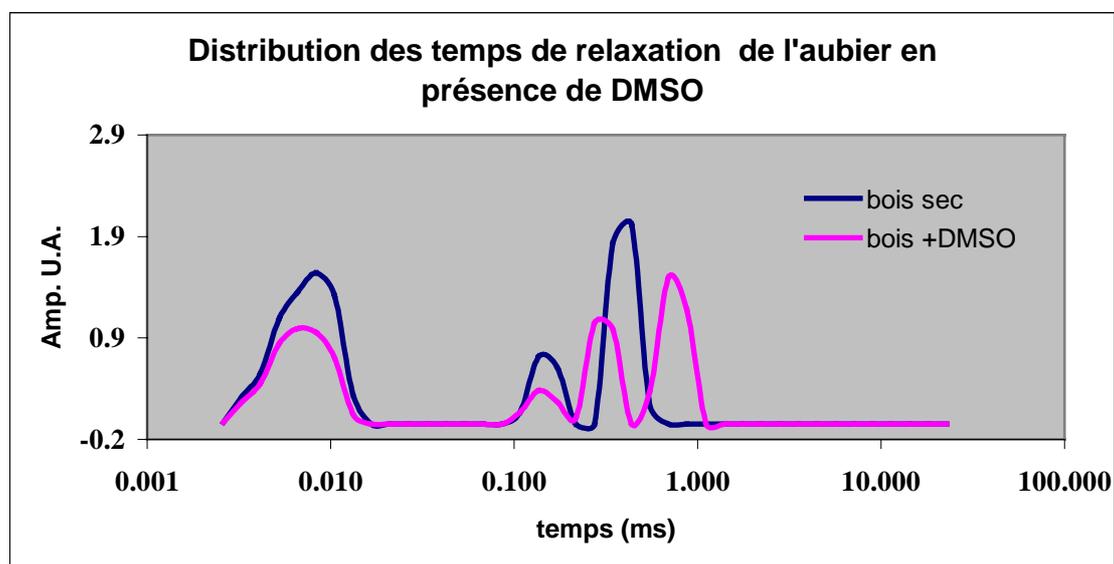
teneur en eau) à 0.020 g. Connaissant la masse sèche de l'échantillon (0.229 g), l'humidité absolue peut alors être déterminée : 8.9 %.

Nous pouvons proposer l'hypothèse suivante : les hydrogènes les plus mobiles et les plus accessibles qui se sont échangés lors de cette expérience sont les hydrogènes qui vont donner des liaisons fortes avec l'eau, formant ainsi ce qu'on appelle l'eau liée monomoléculaire du bois.

2.8. L'action du dimethyl sulfoxyde deutéré

L'échange au D_2O se traduit par l'apparition d'une phase liquide et un excès de D_2O entraîne un équilibre entre l'eau liée et l'eau libre. Cette expérience a permis d'étudier les protons labiles du bois.

Une introduction de DMSO deutéré permet de modifier la plasticité du bois. En effet, le DMSO va s'associer aux fonctions hydroxyle du bois, provoquant vraisemblablement une dissociation des liaisons hydrogène intermoléculaires des fibres cellulosiques.



graphique 13 : Distribution des $T_{1\rho}$ du bois avant et après l'introduction du DMSO deutéré

	Intensité du 1 ^{er} écho	Distribution des temps			
		T_{1pb}	T_{1pc}	T_{1pd}	intégrale $T_{1pb}+T_{1pc}$
aubier extrait sec	2.62	0.11-0.17 [0.67]	0.34-0.55 [1.97]		2.64
aubier + DMSO	2.77	0.11-0.21 [0.33]	0.27-0.34 [1]	0.55-0.88 [1.45]	1.33

Tableau 4 : Répartition des temps de relaxation T_{1p} de l'aubier en présence de DMSO

L'introduction du DMSO deutéré dans le bois entraîne une redistribution des protons de la phase solide du bois. L'intégrale des deux temps de relaxation T_{1pb} et T_{1pc} diminue de 50,4 % pour donner un troisième domaine de temps T_{1pd} plus long (0.55-0.88 ms). Le DMSO augmente la mobilité de certains protons du bois. Comme pour l'échange au D_2O , les effets sont surtout observés sur les deux domaines de temps les plus longs de la phase solide du bois.

Nous attribuons ce troisième domaine de temps aux protons des groupements hydroxyle préférentiellement associés au DMSO.

L'intensité du premier écho augmente de 5.7 %, indiquant que certains protons qui n'étaient pas observables dans le bois sec le deviennent au contact du DMSO.

3. Discussion

Trois domaines de temps représentent la phase solide du bois de pin maritime. Le premier domaine de temps est tellement court qu'il est impossible par la méthode d'OW d'estimer avec précision sa valeur et son poids dans la courbe de relaxation. Cependant il doit correspondre aux protons de la partie la plus rigide de l'échantillon et représente la part de l'aimantation non "lockée" de la séquence d'OW.

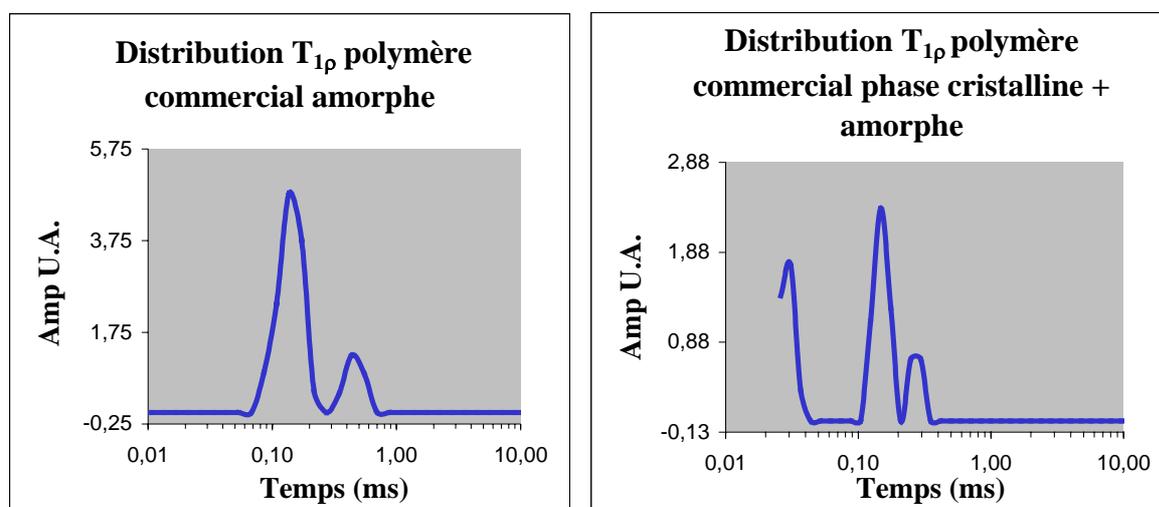
L'ensemble de ces domaines de temps est toujours observé, que le bois soit sous forme massive ou sous forme de poudre avec ou sans ions métalliques paramagnétiques.

Les deux autres domaines de temps sont attribués à des protons plus mobiles du bois dont 37.2 % se sont échangés lors de l'introduction d'eau lourde dans le milieu. Il s'agit donc de protons provenant des groupements hydroxyle du bois.

Cette différence de mobilité peut s'expliquer par la différence d'état des composants du bois. Les composants du bois existent sous forme cristalline et sous forme amorphe.

Nous avons étudié la distribution des temps de relaxation $T_{1\rho}$ de polymères commerciaux par la séquence d'OW.

Ci-dessous est représentée la distribution des $T_{1\rho}$ obtenue pour un polymère amorphe : le polypropylène et pour un polymère possédant une phase amorphe et une phase cristalline (45 %) : l'isotactique polypropylène. Ce sont des produits commerciaux provenant du fournisseur Aldrich, référencés respectivement sous les noms app et 35 ipp.



graphique 14 : Distribution des $T_{1\rho}$ du polypropylène.

Un polymère amorphe, le polypropylène, est qualifié par deux domaines de temps (0,09-0,22 ms) et (0,34-0,69 ms). Le domaine de temps très court que nous avons observé dans le bois n'existe pas dans ce polymère amorphe.

Dans un polymère possédant une phase cristalline et une phase amorphe, trois domaines de temps sont observés. Comme dans le bois, un domaine de temps très court est observé, dont l'intégrale est difficilement mesurable. Ce domaine de temps représente la partie cristalline du polymère et les autres domaines de temps plus longs (0,12-0,18 ms et 0,25-0,30 ms) qualifient la partie amorphe de cet échantillon commercial.

Ces observations sur des matériaux commerciaux nous permettent d'avancer que la phase mobile observée dans les échantillons de bois de pin maritime secs constitue la phase amorphe du bois (hémicelluloses et lignine) et que le domaine de temps très court représente sa partie cristalline.

De plus nous avons vu que ce sont surtout les groupements hydroxyle des deux domaines de temps les plus longs qui sont sujets aux échanges protoniques et qui seraient responsables des liaisons chimiques pour créer l'eau liée. Il est connu que les hémicelluloses du bois sont plus hygroscopiques que la cellulose et donc possèdent plus de liaisons hydroxyle accessibles que la cellulose.

Cette approche par la relaxométrie domaine temps d'un matériau solide à partir d'une séquence impulsionnelle simple peut amener une information importante en terme de détermination structurale (caractérisation des OH) et en terme de mobilité moléculaire.

-
- ¹ W. Kolodziejcki, J.S. Frye, G.E. Maciel, Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of lodgepole pinewood, *Anal. Chem.*, 54, 1419-1424 (1982)
- ² W.L. Earl, Proc. Int. Conf. Residential solid fuels environ., Impacts and solns, Portland, OR, 1982
- ³ P.G. Hatcher, F.A. Breger, W.L. Earl, Nuclear magnetic resonance studies of ancient buried wood. Observations on the origin of coal to the brown coal stage, *Org. Geochem.*, 3, 49-55 (1981)
- ⁴ M.G. Taylor, Y. Deslandes, T. Bluhm, R.H. Marchessault, M. Vincendon, J. Saint-Germain, Solid state ¹³C NMR characterization of wood, *Tappi J.*, 66, 92-94 (1983)
- ⁵ R. H. Newman, J.A. Hemmingson, Determination of degree of cellulose crystallinity in wood by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Holzforschung*, 44, 351-355 (1990)
- ⁶ R.H. Newman, Crystalline forms of cellulose in softwoods and hardwoods, *J. Wood Chem. Technol.*, 14, 451-466 (1994)
- ⁷ G.J. Leary, R. H. Newman, Cross polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance (CP/MAS NMR) spectroscopy. Dans : *Methods of lignin chemistry*, ed. S.Y. Lin et C.W. Dence, Springer-Verlag, Berlin, 1992
- ⁸ K.R. Morgan, R.H. Newman, Estimation of the tannin content of eucalyptus and other hardwoods by carbon-13 NMR, *Appita*, 40, 450-454 (1987)
- ⁹ J.F. Haw, G.E. Maciel, H.A. Schroeder, Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning, *Anal. Chem.*, 56, 1323-1329 (1984)
- ¹⁰ J.M. Willis, F.G. Herring, Effect of water in the ¹³C CP/MAS NMR spectrum of white spruce wood, *Macromolecules*, 20, 1554-1556 (1987)
- ¹¹ R. H. Newman, Nuclear magnetic resonance study of spatial relationships between chemical components in wood cell walls, *Holzforschung*, 46, 205-210 (1992)
- ¹² W.V. Gerasimowicz, K.B. Hicks, P.E. Pfeffer, Evidence for the existence of associated lignin-carbohydrate polymers as revealed by carbon-13 CP/MAS solid state NMR spectroscopy, *Macromolecules*, 17, 2597-2603 (1984)
- ¹³ D.S. Argyropoulos, F.G. Morin, L. Lapcik, Magnetic field and temperature effects on the solid state proton spin-lattice relaxation time measurements of wood and pulps, *Holzforschung*, 49, 115-118 (1995)

-
- ¹⁴ D.S. Argyropoulos, F.G. Morin, Probing the macro-molecular structure of wood and pulps with proton spin-lattice relaxation time measurements in the solid state, *Wood Sci. Technol.*, 29, 19-30 (1995)
- ¹⁵ M Bardet, L. Emsley, M. Vincendon, Two-dimensional spin-exchange solid-state NMR studies of ¹³C-enriched wood, *Solid State NMR*, 8, 25-32 (1997)
- ¹⁶ R. Teeäär, E. Lippmaa, J. Gravitis, A. Kokorevics, A. Kreituss, A. Zharov, Structural changes of cellulose, wood and paper under sheer deformation and high pressure, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 697-708 (1994)
- ¹⁷ A. T. Martinez, A.E. Gonzalez, A. Prieto, E.J. Gonzalez-Vila, R. Fründ, *p*-Hydroxyphenyl : guaiacyl / syringyl ratio of lignin in some austral hardwoods estimated by CuO-oxidation and solid-state NMR, *Holzforschung*, 45, 279-284 (1991)
- ¹⁸ M.F. Davis, H.R. Schroeder, G.E. Maciel, Solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance studies of wood decay, *Holzforschung*, 48, 99-105 (1994)
- ¹⁹ A. Abragam, *Principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press. Oxford, 1961
- ²⁰ D. Capitani, V. Crescenzi, A.A. De Angelis, A.L. Segre, Water in hydrogels. An NMR study of water/polymer interactions in weakly cross-linked chitosan networks, *Macromolecules*, 34, 4136-4144 (2001)
- ²¹ I.D. Hartley, S. Avramidis, A.L. Mackay, H-NMR studies of water interactions in sitka spruce and western hemlock : moisture content determination and second moments, *Wood Sci. Technol.*, 30, 141-148 (1996)
- ²² C.A. Araujo, S. Avramidis, A.L. Mackay, Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content; A proton magnetic resonance study, *Holzforschung*, 48, 69-74 (1994)
- ²³ J.G. Powles, J.H. Strange, Zero time resolution nuclear magnetic resonance transients in solids, *Proc. Phys. Soc.*, 82, 6-15 (1963)
- ²⁴ D. Dadayli, R.K. Harris, A.M. Kenwright, B.J. Say, M.M. Sünnectçioğlu, Solid-state ¹H n.m.r. studies of polypropylene, *Polymer*, 35, 4083-4087 (1994).
- ²⁵ E.D. Ostroff, J.S. Waugh, Multiple spin echoes and spin locking in solids, *Phys. Rev. Lett.*, 16, 1097-1098 (1966)
- ²⁶ S.R. Hartmann, E.L. Hahn, Nuclear double resonance in the rotating frame, *Phys. Rev.*, 128, 2042-2053 (1962)

-
- ²⁷ G.E. Santyr, R. M. Henkelman, M. J. Bronskill, Variation in measured transverse relaxation in tissue resulting from spin locking with the CPMG sequence, *J. Magn. Reson.*, 79, 28-44 (1988)
- ²⁸ K.J. Packer, The effects of diffusion through locally inhomogeneous magnetic fields in transverse nuclear spin relaxation in heterogeneous systems. Proton transverse relaxation in striated muscle tissue, *J. Magn. Reson.*, 9, 438-443 (1973)
- ²⁹ A. Allerhand, Analysis of Carr-Purcell spin-echo NMR experiments on multiple spin systems. The effect of homonuclear coupling, *J. Chem. Phys.*, 44, 1-9 (1966)
- ³⁰ Z. Luz, S. Meiboom, Nuclear magnetic resonance study of the protolysis of trimethylammonium ion in aqueous solution : order of the reaction with respect to solvent, *J. Chem. Phys.*, 39, 366-370 (1963)
- ³¹ T.C. Farrar, E.D. Becker, "Pulse and Fourier transform NMR", Academic Press, New York, 1971
- ³² R. Freeman, H.D.W. Hill, High-resolution study of NMR spin echoes : "J spectra", *J. chem. Phys.*, 54, 301-313 (1971)
- ³³ B.J. Suh, F. Borsa, D.R. Torgeson, Use of an alternating phase CPMG sequence to avoid spin-locking effects in T_2 measurements in solids, *J. Magn. Reson.*, series A 110, 58-61 (1994)
- ³⁴ N. Labbé, B.De. Jéso, J.C.L. Lartigue, G. Daudé, M. Pétraud, M. Ratier, Moisture content and extractive materials in maritime pine wood by low field ^1H NMR, *Holzforschung*, 56, 25-31 (2002)
- ³⁵ B. Ahvazi, D.S. Argyropoulos, Proton spin-lattice relaxation time measurements of solid wood and its constituents as a function of pH : part I, *Wood Sci. Technol.*, 34, 45-53 (2000)
- ³⁶ S. Epstein, C.J. Yapp, J.H. Hall, The determination of the ratio D/H of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 30, 241-251 (1976)

CONCLUSION

Conclusion

Les méthodes de dosage de l'eau dans le bois ne permettent pas en général de distinguer les divers environnements dans lesquels se trouve l'eau au sein du matériau.

L'examen de la bibliographie montre que les techniques de RMN domaine temps permettent une meilleure connaissance des phénomènes d'interaction entre l'eau et les biomatériaux en particulier en ce qui concerne les produits agroalimentaires. Ces méthodes appliquées au matériau bois dans le passé nécessitaient au préalable une connaissance de la composition chimique du matériau et faisaient l'hypothèse que la présence d'extractibles dans le milieu était négligeable, ce qui n'est pas toujours le cas.

Dans ce travail, nous avons donc développé une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans le bois par RMN domaine temps à partir de la séquence impulsionnelle de Carr-Purcell-Meiboom-Gill, indépendamment de la composition chimique du matériau et en tenant compte de la présence possible d'extractibles.

En choisissant le paramètre τ (temps entre les impulsions) suffisamment grand, le signal RMN obtenu caractérise uniquement la phase liquide du bois.

Une étude préliminaire nous a montré qu'il était indispensable de disposer d'un protocole rigoureux et adapté à notre problématique permettant de traiter le signal obtenu. En effet, un signal tronqué ou bruité peut induire des erreurs lors du traitement mathématique. Nous avons donc déterminé les conditions expérimentales qui introduisaient le moins d'erreurs possibles dans le calcul. Le programme utilisé, CONTIN, décompose nos signaux RMN en une distribution continue de temps de relaxation traduisant les différentes mobilités protoniques de la phase liquide du bois.

Nous avons défini les conditions expérimentales qui nous permettent de proposer une méthode de dosage qui débute par la mise en place d'une droite d'étalonnage confirmant ainsi la proportionnalité qui existe entre l'intégrale de l'ensemble des domaines de temps de l'eau et la masse d'eau contenue dans l'échantillon (obtenue par pesée).

L'utilisation de la droite d'étalonnage par la suite exige le respect strict des paramètres expérimentaux utilisés lors sa réalisation.

L'application de la méthode de dosage de l'eau à des échantillons de pins maritimes fraîchement coupés n'est toutefois pas directe. La phase liquide du bois n'est pas toujours exclusivement constituée d'une phase aqueuse. En effet, la présence de composés organiques

dont la mobilité est comparable à celle de l'eau dans le bois (eau liée ou eau libre) vient perturber le dosage de l'eau.

Lors de cette étude, nous avons montré pour la première fois, contrairement à ce qui avait été énoncé dans la littérature, que les extractibles du bois ne peuvent pas être négligés lors de ces mesures du fait de leur importance dans le signal RMN. En effet, cette phase organique peut constituer jusqu'à 80 % du signal.

A partir de la technique RMN haute résolution du proton et du carbone 13, appliquée directement à l'échantillon de bois, nous avons montré que la composition de la phase organique de l'aubier du pin maritime était différente de celle du duramen. Des esters d'acides gras ont été principalement identifiés dans l'aubier. Dans les échantillons de duramen, ce sont surtout les composés qui constituent l'oléorésine du pin maritime qui ont été mis en évidence.

Aussi, avant tout dosage, une identification des composés mobiles du bois est indispensable. De plus dans certains cas (cas du duramen), les temps de relaxation qualifiant ces composés organiques sont tellement proches de ceux de l'eau qu'il est impossible de les différencier. Une étape supplémentaire est alors nécessaire : la séparation des phases. Deux approches sont possibles pour cette étape. On peut introduire un solvant dans le bois, en particulier un solvant deutéré de manière à ne pas apporter d'autres contributions protoniques au milieu. Le solvant va solubiliser les composés organiques en augmentant leur mobilité et donc les temps de relaxation spin-spin correspondants. De ce fait, la phase aqueuse est séparée de la phase organique et ainsi l'attribution des domaines de temps appartenant à l'eau et aux composés organiques permet la détermination de la teneur en eau. Il existe une seconde possibilité pour séparer les deux phases mobiles du bois, c'est la température. En augmentant la température du milieu, la mobilité de l'oléorésine va augmenter ainsi que les temps de relaxation correspondants. La température du point de ramollissement de l'oléorésine étant de 70°C, les mesures RMN sont donc réalisées à cette température.

Une fois les phases séparées et identifiées, le dosage de l'eau devient possible.

En résumé, la méthode proposée ici, pour déterminer la teneur en eau est une méthode bien plus précise que les autres méthodes existantes, du fait que le dosage prend en compte l'existence dans le bois, des composés mobiles et volatiles autres que l'eau.

Cette méthode permet un dosage global de l'eau mais également de déterminer la part de chaque type d'eau dans le matériau ainsi que le point de saturation des fibres. De plus, cette méthode peut s'appliquer à tout type de bois, indépendamment de leur provenance, de leur essence, de leur histoire...

Nous avons également tenté de relier la distribution des temps de relaxation T_2 de l'eau dans le bois à sa porosité. Pour cela, une étude microscopique de la distribution statistique des rayons des lumens du pin maritime a été entreprise sur différents types de bois, aubier, duramen et bois de printemps. Cette étude a révélé qu'on ne peut pas corrélérer simplement la distribution de l'eau libre dans ces échantillons en considérant exclusivement le rayon des lumens. L'hétérogénéité du bois doit être également prise en considération.

L'étude de la phase solide du bois a également été entreprise par RMN haute résolution du solide et par RMN domaine temps.

En RMN domaine temps, nous avons utilisé la séquence d'Ostroff et de Waugh qui donne accès au temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant.

Les informations obtenues à partir de cette séquence concernent la mobilité des protons de la matrice solide du bois. Trois domaines de temps de relaxation ont été observés pour les échantillons de pins maritimes extraits et secs quelle que soit leur provenance (aubier, duramen, bois de printemps prélevé dans le bois juvénile) et quel que soit leur état (massif, sciure, sciure débarrassée des ions paramagnétiques).

Le premier domaine de temps, particulièrement court, semble être la manifestation des protons de la partie la plus rigide du bois.

Les deux autres domaines plus longs, semblent appartenir aux protons de zones moins rigides du bois. Nous proposons de les attribuer aux protons des zones amorphes du bois.

Nous avons montré qu'environ 30 % des protons de ces deux domaines de temps constituaient les groupements hydroxyle du bois et étaient échangeables (échange isotopique au D_2O), ces mêmes groupements hydroxyle qui rendent certainement le matériau bois hygroscopique.

En conclusion, ces résultats indiquent que les techniques de relaxométrie nous permettent d'accéder à des informations qui nous renseignent sur les molécules mobiles telle que l'eau et les extractibles mais aussi sur le comportement et les propriétés de la matrice solide du bois.

ANNEXES

[ANNEXE 1]

L'analyse de la variance – Test de Fisher

Test sur l'existence d'une pente significative

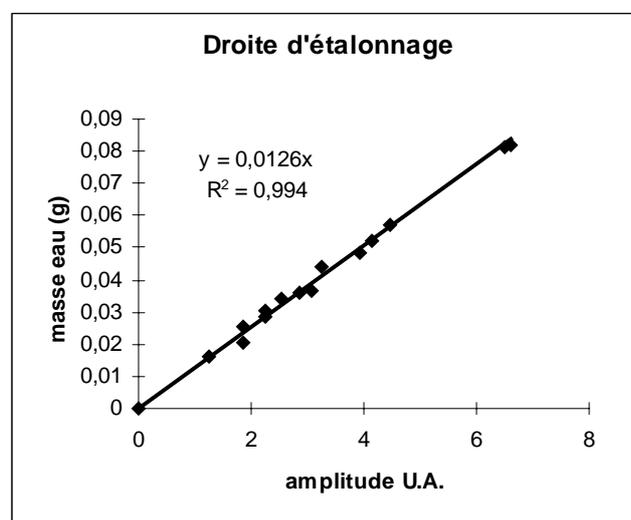
La seule analyse d'une régression par son coefficient de détermination et par le coefficient directeur de la droite n'est pas suffisant pour tester l'influence de x sur y. Le test de Fisher fournit une estimation de cette influence.

Les variances

Cas des teneurs en eau inférieures au point de saturation des fibres

A partir des données dans le tableau suivant, nous avons déterminé l'équation de la droite ainsi que le coefficient de détermination R^2 .

n	Intégrale (par RMN U.A.) dimension n°1	Masse d'eau (par pesée g) dimension n°2
1	1.26	0.016
2	1.85	0.02
3	1.87	0.026
4	2.24	0.029
5	2.26	0.031
6	2.55	0.034
7	2.87	0.036
8	3.07	0.037
9	3.25	0.045
10	3.94	0.049
11	4.15	0.052
12	4.46	0.057
13	6.50	0.082
14	6.62	0.083



La régression nous donne l'équation de la droite : $y = 0.0126 x$

Avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.994$

[ANNEXE 1 suite]

Sur une régression on peut calculer deux variances distinctes :

- **la variance résiduelle**

Dans notre cas : $y = ax$

La variance résiduelle se calcule de la manière suivante :

$$V_R = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2}{n-1} = 3,69.10^{-6}$$

n est le nombre d'expériences (ici 14)

y_{cal} est le y déterminé par l'équation $y = 0.0126x$ pour chaque expérience (chaque x)

y_{exp} est le y obtenu par l'expérience (masse d'eau : dimension 2).

Cette variance résiduelle est la variance due aux facteurs autres que le facteur pris en compte.

La figure ci-dessous est un exemple de calcul de la variance résiduelle.

La variance est donc calculée à partir des segments correspondants représentés en traits forts sur la figure.

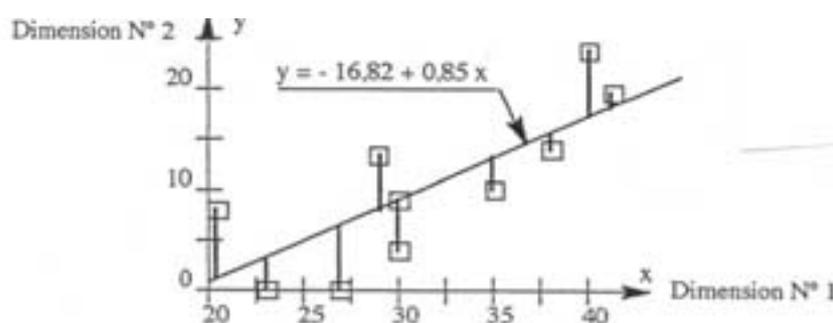


figure 1 : la variance résiduelle

- **la variance due au facteur**

Elle correspond à la variance due à la pente de la droite c'est-à-dire au facteur pris en compte dans la régression (x). Elle se calcule de la manière suivante :

[ANNEXE 1 suite]

$$V_{facteur} = \frac{\sum (y_{cal} - \bar{y})^2}{1} = 2,09 \cdot 10^{-2}$$

\bar{y} : est la moyenne des y expérimentaux

Une représentation type de ce calcul est donnée dans la figure 2.

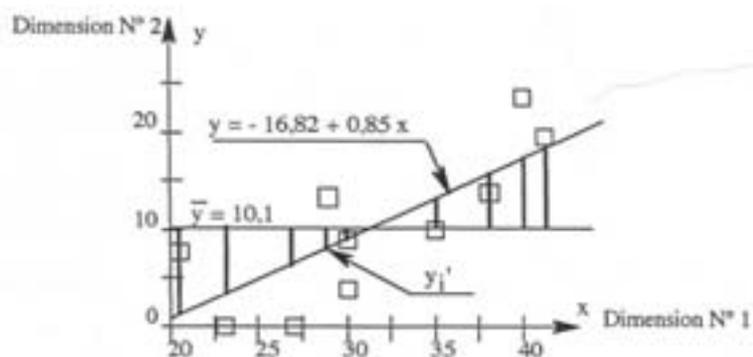


figure 2 : la variance due au facteur

La variance est calculée à partir des segments correspondants représentés en traits forts sur la figure.

Analyse de la variance

La variable de Fisher pour le F test est calculée à partir de la variance résiduelle et la variance due au facteur.

$$F_{test} = \frac{\text{variance due au facteur}}{\text{variance résiduelle}} = 8390$$

Si la valeur de F_{test} dépasse la valeur fournie par la table (Annexe Ia), la pente de la droite est significative et l'on considère que l'effet du facteur x est significatif (risque de 5% et de 1%).

F calculé	F critique (= 5%)	F critique (= 1%)
8390	4.67	9.07

Tableau 1 : comparaison des F

L'influence de x est donc significative au risque de 5% et de 1% puisque 8390 est bien plus grand que les valeurs 4.67 (risque 5%) et 9.07 (risque 1%) prévues par la table.

[ANNEXE 1 suite]

TABLE I
Table des valeurs critiques du F de Fischer

$\alpha = .05$ $\alpha = .01$ $F_{critique}$

v_2	v_1																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞	
1	161	190	216	235	250	259	267	273	278	281	283	285	287	288	289	290	291	291	292	292	293	293	294	294	294
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.39	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.44	19.45	19.45	19.46	19.47	19.47	19.48	19.49	19.50	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.78	8.76	8.74	8.71	8.69	8.66	8.64	8.62	8.60	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.54	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.29	6.20	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.93	5.91	5.87	5.84	5.80	5.77	5.74	5.71	5.70	5.68	5.66	5.65	5.64	5.64	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.70	4.68	4.64	4.60	4.56	4.53	4.50	4.48	4.44	4.42	4.40	4.38	4.37	4.36	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.96	3.92	3.87	3.84	3.81	3.77	3.75	3.72	3.71	3.69	3.68	3.67	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.60	3.57	3.52	3.48	3.44	3.41	3.38	3.34	3.32	3.29	3.28	3.26	3.25	3.24	3.24
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	3.31	3.28	3.23	3.20	3.15	3.12	3.08	3.05	3.03	3.00	2.98	2.96	2.95	2.94	2.94
9	5.12	4.26	3.87	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	3.10	3.07	3.02	2.98	2.93	2.90	2.86	2.83	2.80	2.78	2.76	2.75	2.74	2.73	2.73
10	4.96	4.10	3.71	3.47	3.32	3.21	3.14	3.08	3.03	2.98	2.95	2.91	2.86	2.82	2.77	2.74	2.70	2.67	2.64	2.61	2.59	2.58	2.57	2.56	2.56
11	4.84	3.98	3.59	3.35	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.78	2.73	2.69	2.64	2.61	2.57	2.53	2.50	2.47	2.45	2.44	2.43	2.42	2.42
12	4.75	3.89	3.49	3.25	3.11	3.00	2.92	2.86	2.81	2.76	2.73	2.69	2.64	2.60	2.55	2.52	2.48	2.44	2.41	2.38	2.35	2.33	2.32	2.31	2.31
13	4.68	3.82	3.41	3.17	3.02	2.91	2.83	2.77	2.72	2.67	2.63	2.60	2.55	2.51	2.46	2.42	2.38	2.34	2.32	2.28	2.26	2.24	2.23	2.22	2.22
14	4.62	3.76	3.34	3.10	2.95	2.84	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.52	2.48	2.44	2.39	2.35	2.31	2.27	2.24	2.21	2.19	2.18	2.17	2.16	2.16
15	4.57	3.70	3.28	3.04	2.89	2.78	2.70	2.64	2.59	2.54	2.51	2.46	2.42	2.37	2.33	2.29	2.25	2.21	2.18	2.15	2.13	2.12	2.11	2.10	2.10
16	4.53	3.66	3.24	3.00	2.85	2.74	2.66	2.60	2.55	2.50	2.47	2.42	2.37	2.33	2.28	2.24	2.20	2.16	2.13	2.10	2.07	2.05	2.04	2.03	2.03

SOURCE: Statistical Methods (6th ed.), by George W. Snedecor and William G. Cochran, Copyright - 1967 by Iowa State University Press, Ames, Iowa.

TABLE I (suite)

v_2	v_1																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞	
17	4.45	3.58	3.20	2.96	2.81	2.70	2.62	2.55	2.50	2.45	2.41	2.38	2.33	2.29	2.25	2.21	2.17	2.13	2.11	2.08	2.04	2.02	1.99	1.97	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.92	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.29	2.25	2.19	2.15	2.11	2.07	2.04	2.00	1.98	1.95	1.93	1.92	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.89	2.74	2.63	2.55	2.48	2.43	2.38	2.34	2.31	2.26	2.21	2.15	2.11	2.07	2.02	1.99	1.94	1.91	1.89	1.87	1.86	1.86
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.52	2.45	2.40	2.35	2.31	2.28	2.23	2.18	2.12	2.08	2.04	1.99	1.96	1.92	1.90	1.87	1.85	1.84	1.84
21	4.32	3.46	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.20	2.15	2.09	2.05	2.00	1.96	1.93	1.89	1.87	1.84	1.82	1.81	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.47	2.40	2.35	2.30	2.26	2.23	2.18	2.13	2.07	2.03	1.98	1.95	1.91	1.87	1.84	1.81	1.80	1.79	1.79
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.45	2.38	2.33	2.28	2.24	2.21	2.16	2.11	2.05	2.01	1.96	1.93	1.89	1.84	1.81	1.78	1.77	1.76	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.43	2.36	2.31	2.26	2.22	2.19	2.14	2.09	2.03	1.99	1.94	1.91	1.87	1.83	1.80	1.76	1.74	1.73	1.73
25	4.24	3.38	2.99	2.76	2.60	2.49	2.41	2.34	2.29	2.24	2.20	2.17	2.12	2.07	2.01	1.97	1.92	1.89	1.85	1.80	1.77	1.73	1.71	1.70	1.70
26	4.22	3.37	2.98	2.74	2.58	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.10	2.05	1.99	1.95	1.90	1.87	1.83	1.78	1.75	1.72	1.70	1.69	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.72	2.56	2.45	2.37	2.30	2.25	2.20	2.16	2.13	2.08	2.03	1.97	1.93	1.88	1.84	1.80	1.76	1.72	1.70	1.68	1.67	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.55	2.44	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.07	2.02	1.96	1.91	1.87	1.83	1.78	1.75	1.72	1.69	1.67	1.66	1.66
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.54	2.43	2.35	2.28	2.23	2.18	2.14	2.11	2.06	2.01	1.95	1.90	1.86	1.82	1.77	1.73	1.70	1.67	1.65	1.64	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.34	2.27	2.22	2.17	2.13	2.10	2.05	2.00	1.94	1.89	1.84	1.79	1.75	1.72	1.69	1.65	1.64	1.63	1.63
34	4.13	3.29	2.91	2.67	2.51	2.40	2.32	2.25	2.20	2.15	2.11	2.07	2.02	1.97	1.91	1.86	1.82	1.77	1.73	1.69	1.65	1.61	1.59	1.58	1.58
36	4.11	3.26	2.88	2.64	2.48	2.37	2.29	2.22	2.17	2.12	2.08	2.04	1.99	1.93	1.88	1.84	1.79	1.75	1.71	1.67	1.63	1.59	1.57	1.56	1.56
38	4.10	3.25	2.86	2.62	2.46	2.35	2.27	2.20	2.15	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.87	1.82	1.78	1.74	1.70	1.66	1.62	1.58	1.56	1.55	1.55

[ANNEXE 2]

Les techniques générales utilisées

La résonance magnétique nucléaire haute résolution du liquide

Les spectres RMN haute résolution du proton et du carbone 13 ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AVANCE DPX 400 équipé d'une sonde 10 mm multinoyaux.

Les échantillons de bois 8x40 mm sont étudiés sans dispositif de Lock et sans rotation.

RMN ^1H : la fréquence de résonance est de 400,131 MHz, la durée de l'impulsion de 90° est de 17 μs à -4dB. La fenêtre spectrale est de 50 ppm et le temps d'acquisition 0,205 s. Le nombre d'accumulations est 16.

RMN ^{13}C : la fréquence de résonance est de 100,612 MHz, la durée de l'impulsion de 90° est de 9 μs à -3dB. La fenêtre spectrale est de 200 ppm et le temps d'acquisition est de 3,26 s. Le nombre d'accumulations varie de 2000 à 25000 selon les échantillons.

Des microprogrammes classiques sont utilisés :

- le microprogramme ZGPG est utilisé pour obtenir des spectres ^{13}C découplés du proton
- le microprogramme JMOD est utilisé pour obtenir des spectres ^{13}C écho de spins permettant d'attribuer chaque type de carbone Q, $\text{CH}_2 > 0$, CH et $\text{CH}_3 < 0$.

La résonance magnétique nucléaire haute résolution du solide

Les spectres RMN solide sont enregistrés sur le même appareil RMN AVANCE DPX 400 équipé d'une sonde solide CPMAS multinoyaux.

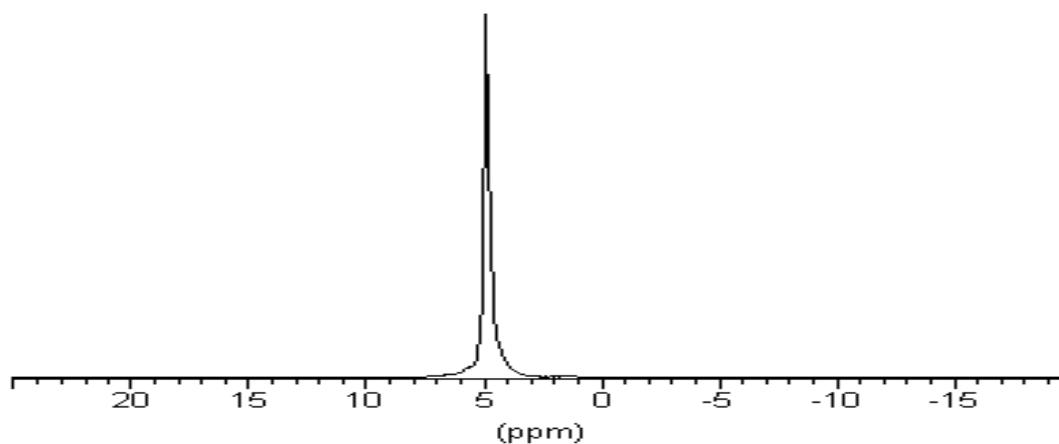
Les spectres ^{13}C de la cellulose ou du bois sont obtenus par la méthode CPMAS. Le CP3Lev.drx est le microprogramme BRUKER utilisé avec 5000 accumulations. Le temps de contact est 1,5 ms et la durée de l'impulsion 4,5 μs . Le temps d'attente est de 4s et le temps d'acquisition de 68 ms. La fenêtre spectrale est de 368 ppm.

Les spectres ^{13}C sans polarisation croisée ont été obtenus à partir du microprogramme hpdec.drx.

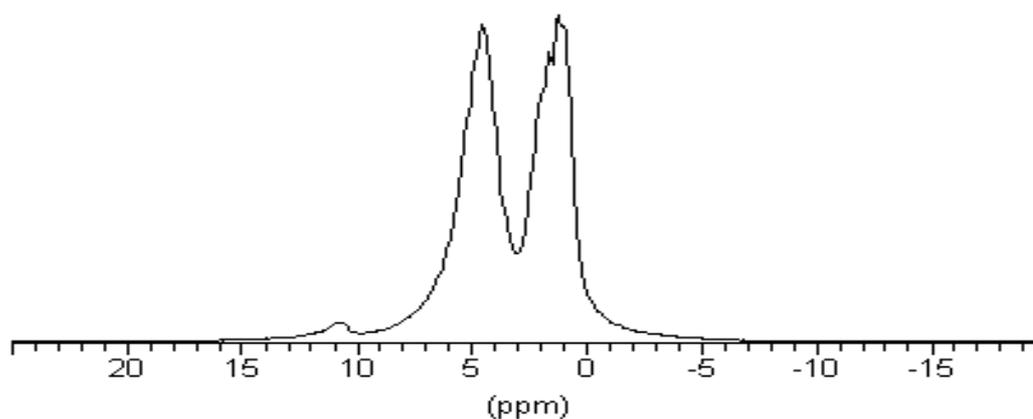
Ces études sont effectuées à température ambiante. L'échantillon de bois massif est introduit dans un rotor de ZrO_2 BL4. La vitesse de rotation à l'angle magique est de 4 KHz pour la cellulose et de 1,5 KHz pour le bois. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au TMS.

[ANNEXE 2 suite]

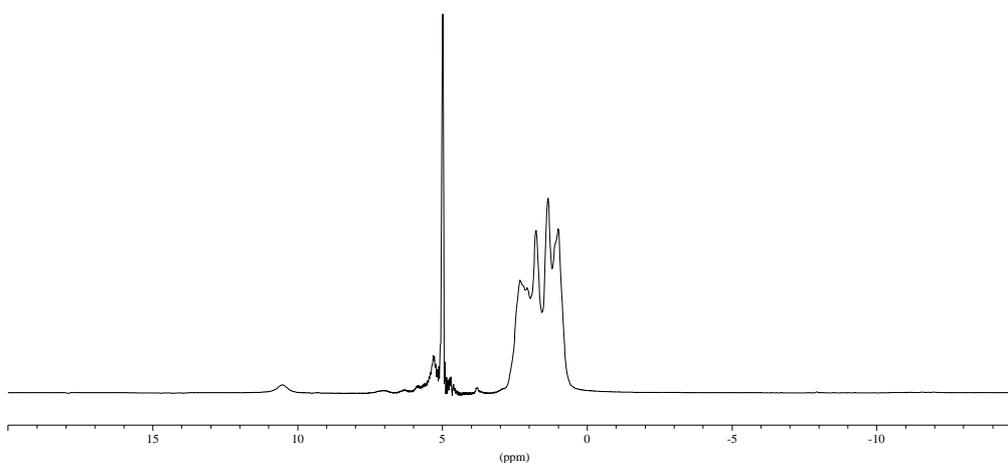
Les spectres proton et carbone 13 de la phase liquide de l'aubier, du duramen de pin maritime vert sont représentés ci-dessous ainsi que ceux de l'oléorésine obtenue par gemmage.



Spectre 1 : Spectre proton de la phase liquide de l'aubier de pin maritime

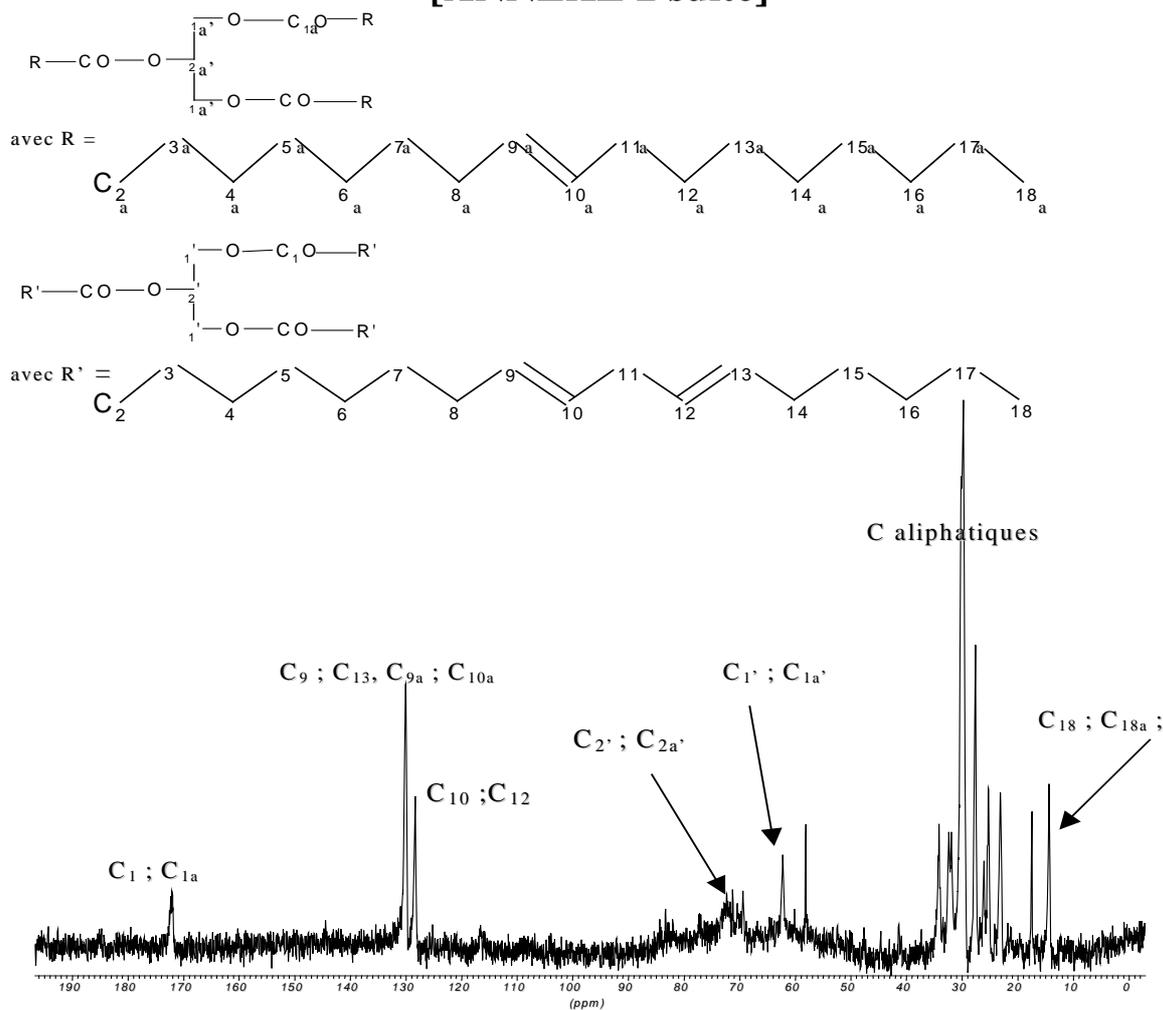


Spectre 2 : Spectre proton de la phase liquide de duramen de pin maritime



Spectre 3 : Spectre proton de l'oléorésine obtenue par gemmage

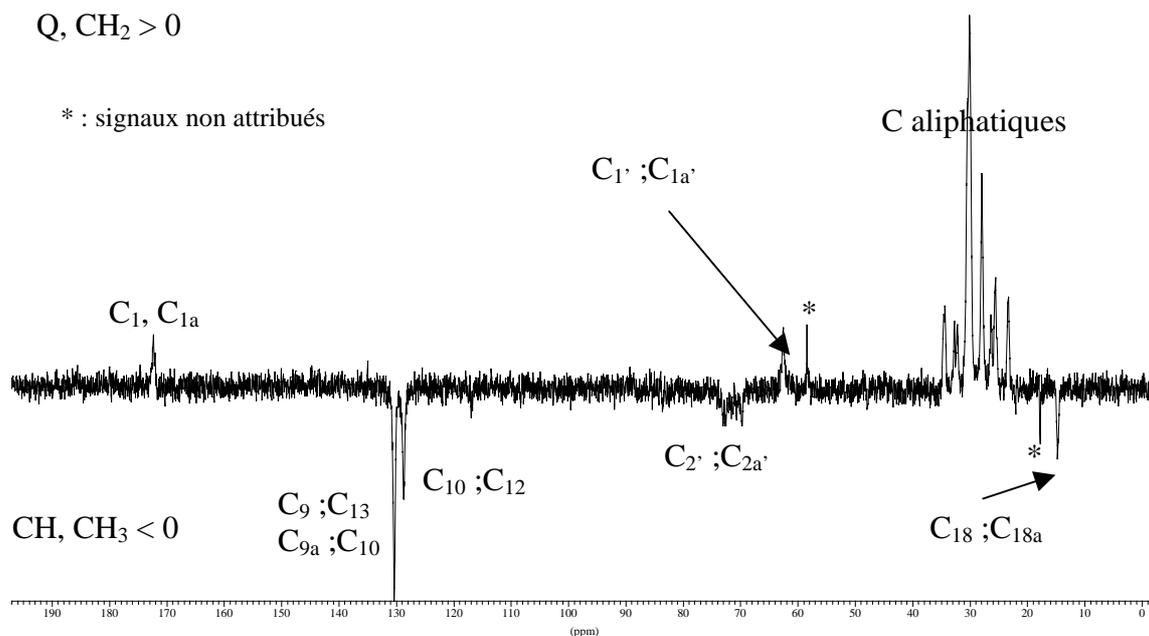
[ANNEXE 2 suite]



Spectre 4 : Spectre ¹³C de la phase liquide de l'aubier de pin maritime

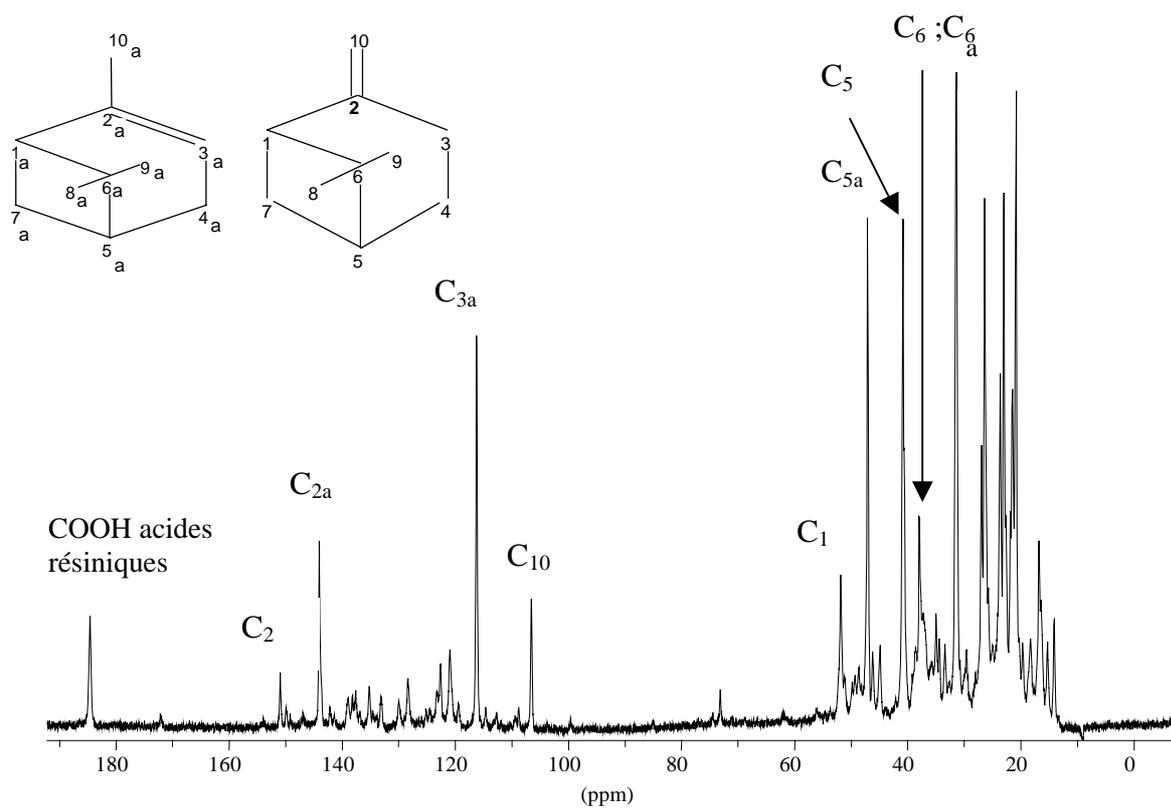
Q, CH₂ > 0

* : signaux non attribués



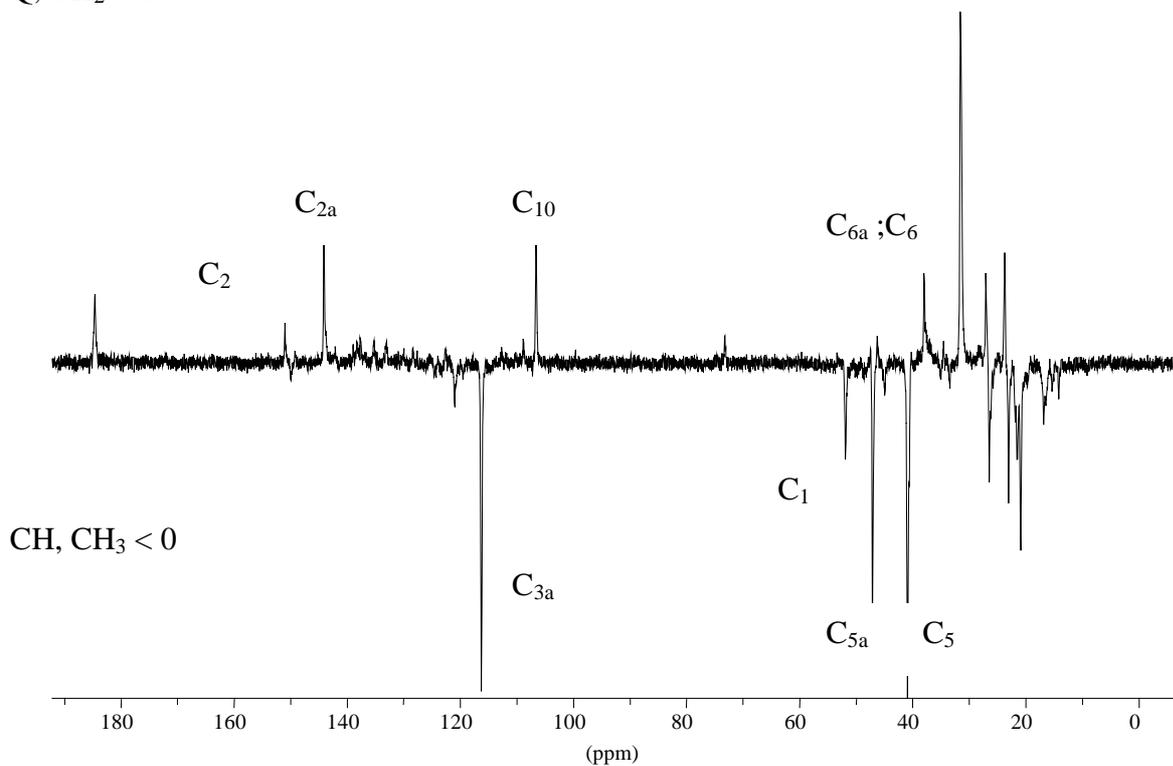
Spectre 5 : Spectre ¹³C écho de spin (JMOD) de la phase liquide de l'aubier de pin maritime

[ANNEXE 2 suite]



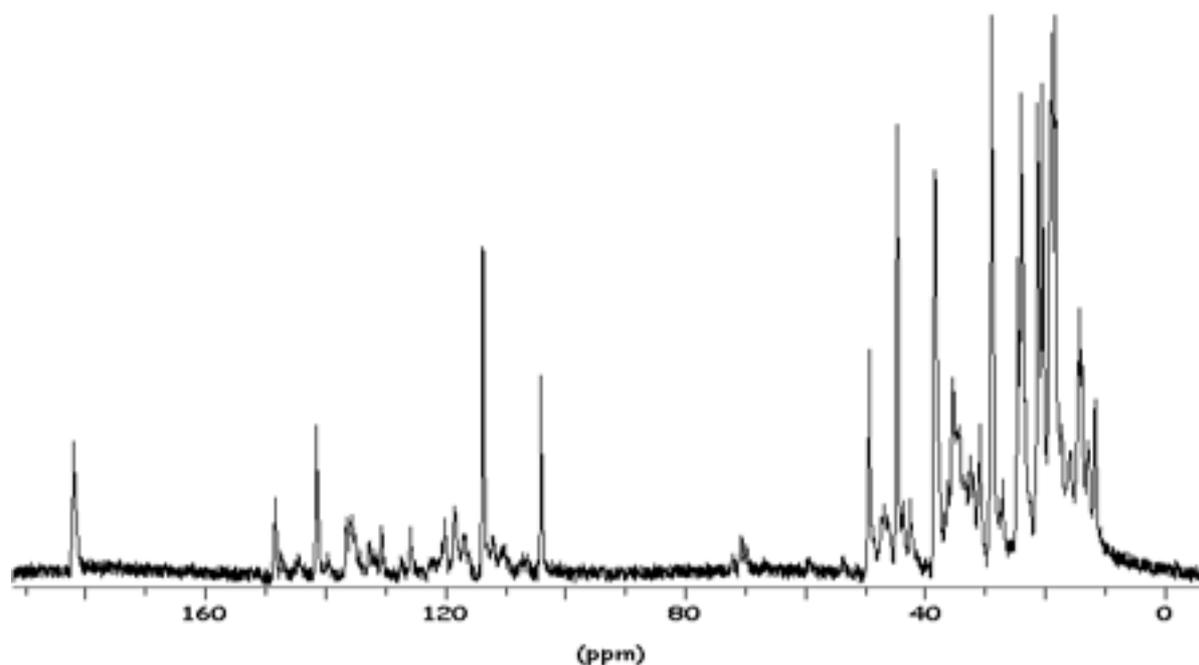
Spectre 6 : Spectre ^{13}C de la phase liquide du duramen du pin maritime

Q, $CH_2 > 0$



Spectre 7 : Spectre ^{13}C écho de spin (JMOD) de la phase liquide du duramen du pin maritime

[ANNEXE 2 suite]

Spectre 8 : Spectre ^{13}C de l'oléorésine du pin maritime obtenue par gemmage

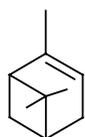
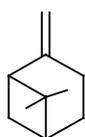
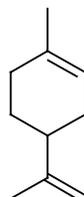
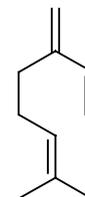
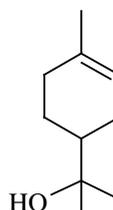
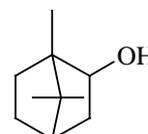
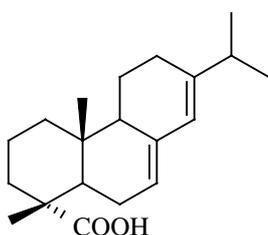
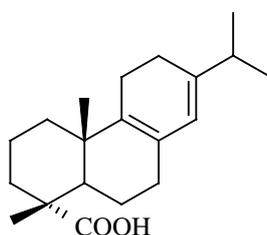
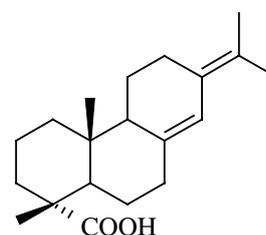
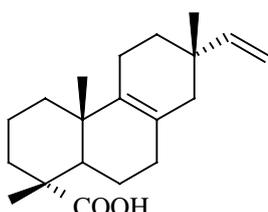
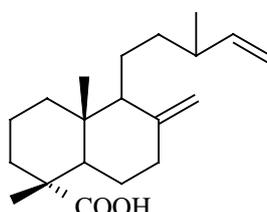
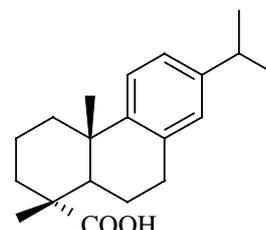
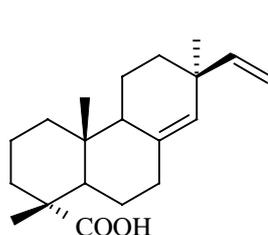
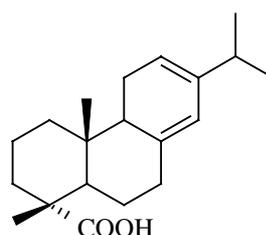
Caractéristiques des différents composés organiques identifiés dans le pin maritime

Nom	Formule brute	Masse moléculaire g/mol	Température fusion °C	Température ébullition °C ^{atm}	
α -pinène	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	-55	156 ⁷⁶⁰	identifiés dans duramen monoterpènes
β -pinène	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	-61	164-166 ⁷⁶⁰	
limonène	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	-95.5	178 ⁷⁶⁰	
camphène	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	51-52	159 ⁷⁶⁰	
myrcène	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	-	167 ⁷⁶⁰	
Terpinéol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	40-41	220 ⁷⁶⁰	
isobornéol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	212		
acide abiétique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302	173-174	250 ⁹	diterpènes
acide palustrique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302	162-167		
acide néoabiétique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302			
acide isopimarique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302	159-161		
acide dextropimarique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302	218-219	282 ¹²	
acide déhydroabiétique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302			
acide sandaracopimarique	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302	166-168		

Tableau 2 : les composés organiques majeurs du pin maritime

[ANNEXE 2 suite]

Structure de quelques composés organiques extractibles du pin maritime

 **α -pinène** **β -pinène****limonène****myrcène****camphène** **α -terpinéol****bornéol****acide abiétique****acide palustrique****acide néoabiétique****acide isopimarique****acide dextropimarique****acide déhydroabiétique****acide sandaracopimarique****acide lévopimarique**

[ANNEXE 3]

Des images de bois obtenues par caméra CCD Sony XC-999P à éclairage intégré ont été utilisées (grossissement $\times 10$). Chaque échantillon cylindrique de bois ($d = 8$ mm) est balayé de gauche à droite et de bas en haut pour donner une cinquantaine d'images numériques. Ces images en couleur sont ensuite traitées de la façon suivante.

Chaque image de type rgb (red, green, blue) est transformée en une image binaire (noir et blanc) : les parois cellulaires étant colorées en noir et les lumens en blanc.

Le traitement de l'image binaire consiste à faire passer successivement des éléments structurants de taille croissante dans les surfaces colorées en blanc. Dans notre cas, l'élément structurant utilisé est un disque avec un rayon exprimé en pixels.

La surface qui peut être comblée par des disques de rayon i est évaluée. Puis la surface qui peut être comblée par des disques de rayon $i+1$ est calculée. Logiquement, la surface comblée pour chaque taille d'élément structurant doit décroître avec l'augmentation de cette taille jusqu'à ce que la surface soit nulle (c'est à dire que la taille du disque est supérieure à la taille du plus gros lumen de l'image). Ceci constitue la première partie de l'analyse d'image.

C'est une différence significative de surface entre deux ouvertures successives qui permet de trouver que l'image analysée est constituée d'élément de la taille de la dernière ouverture. C'est la deuxième étape de l'analyse d'image.

Nous avons choisi un exemple simple pour illustrer cette méthode et montrer sa pertinence. Nous avons créé l'image de départ suivante : une image de même taille que celles des échantillons (320 par 240 pixels).

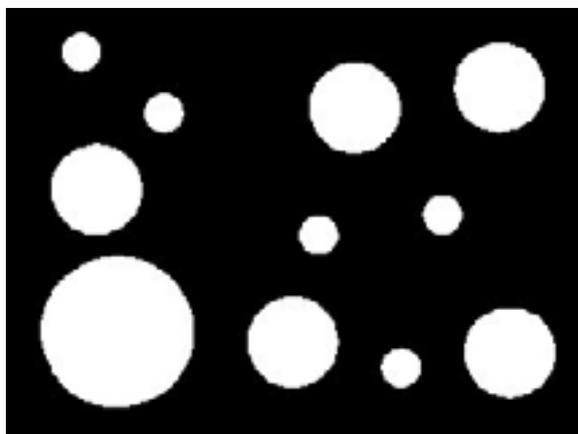


Image 1 : Exemple d'image

[ANNEXE 3 suite]

L'image se compose d'un disque de 42 pixels de rayon, de 5 disques de 25 pixels de rayon et de 5 disques de 11 pixels de rayon. Donc par le traitement de l'image, nous devrions retrouver les caractéristiques suivantes :

Nombre de disque	Rayon du disque (pixels)	Surface totale (pixels)
5	11	1900
5	25	9812
1	42	5539

Tableau 3 : Les caractéristiques de l'image 1

La première étape de l'analyse d'image permet de tracer le graphique suivant (figure 3). Nous constatons bien que plus le rayon du disque augmente et plus la surface comblée par cette taille d'élément diminue.

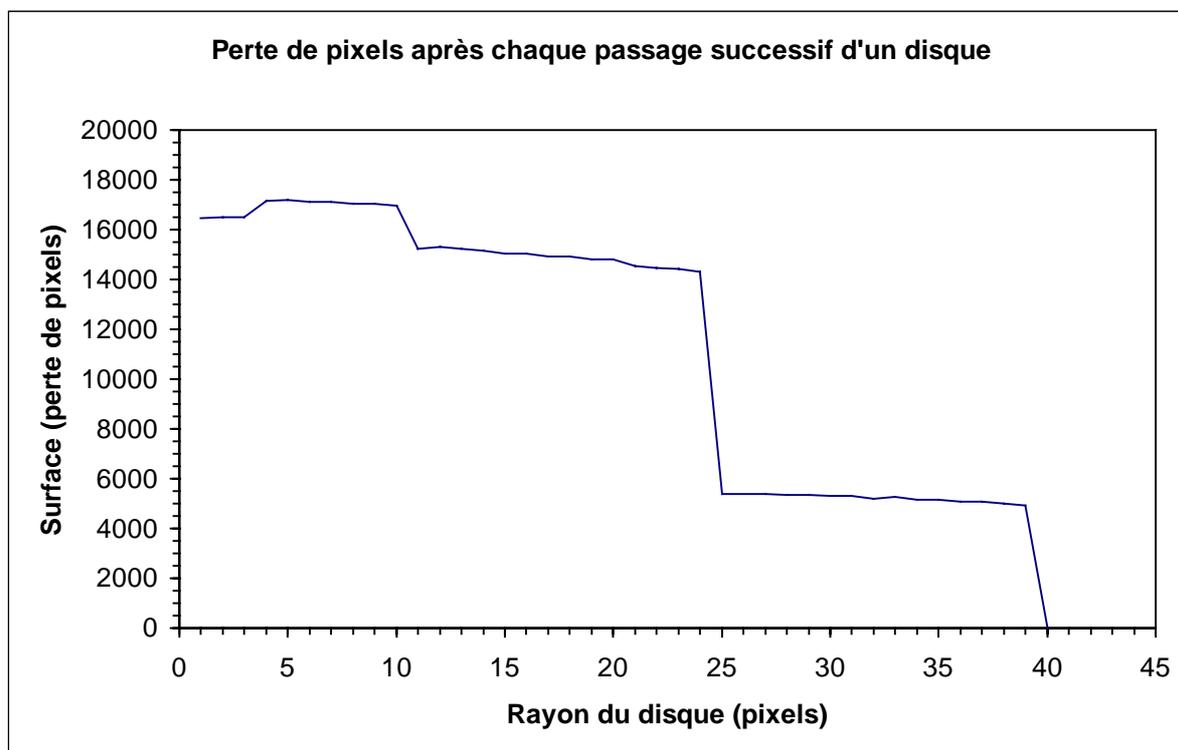


figure 3 : Graphique de la surface comblée en fonction de chaque rayon des disques.

Nous pouvons voir également trois sauts significatifs entre deux tailles successives de disques.

[ANNEXE 3 suite]

Ce sont ces trois sauts qui se retrouvent dans le graphique de distribution des tailles de disques (figure 4). Ce graphique est obtenu en calculant la dérivée première de l'équation du graphique précédent. Nous retrouvons donc les trois tailles de disques ainsi que les surfaces totales correspondantes. La distribution des tailles de disques peut être représentée à l'aide d'un histogramme (figure 5).

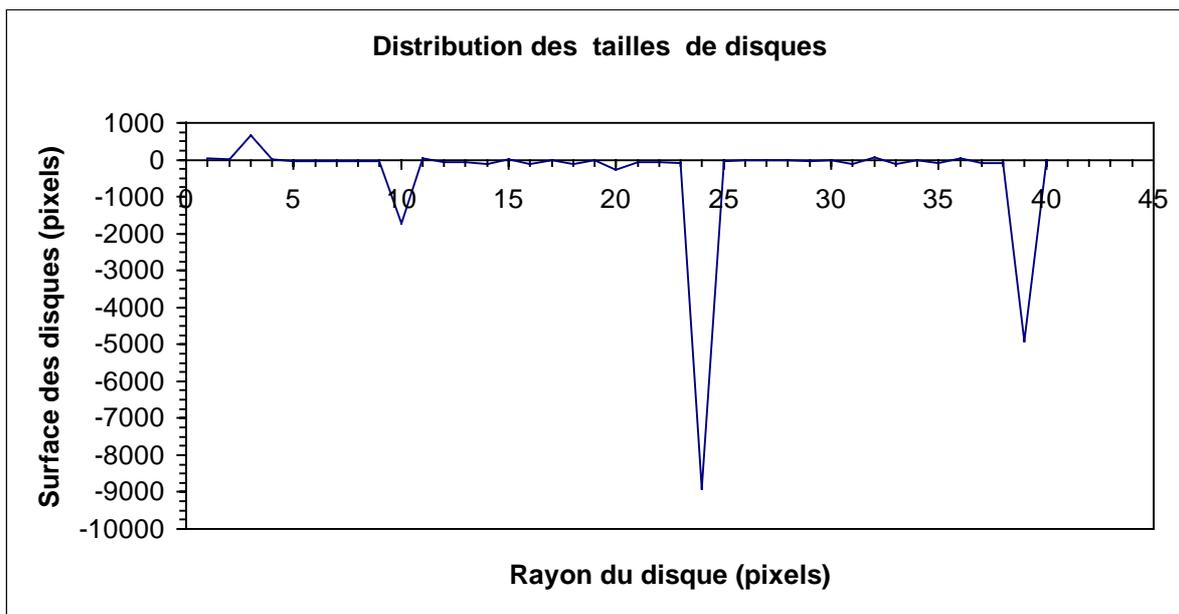


figure 4 : Graphique de la surface totale des disques en fonction du rayon correspondant.

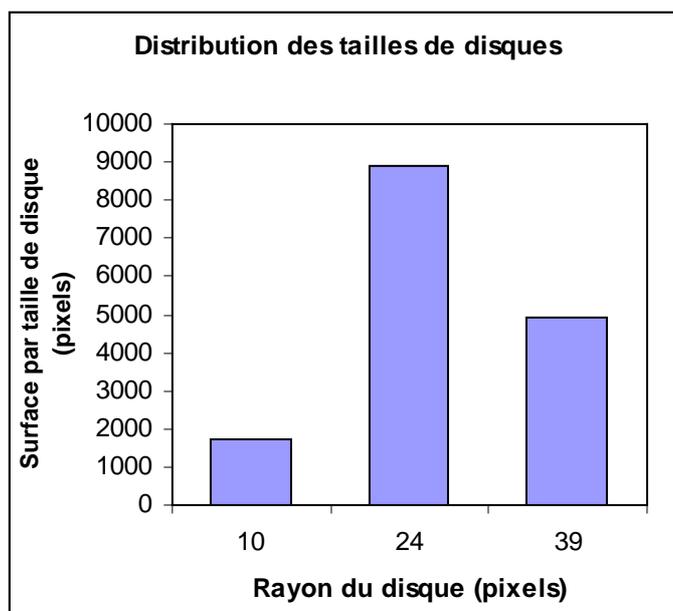
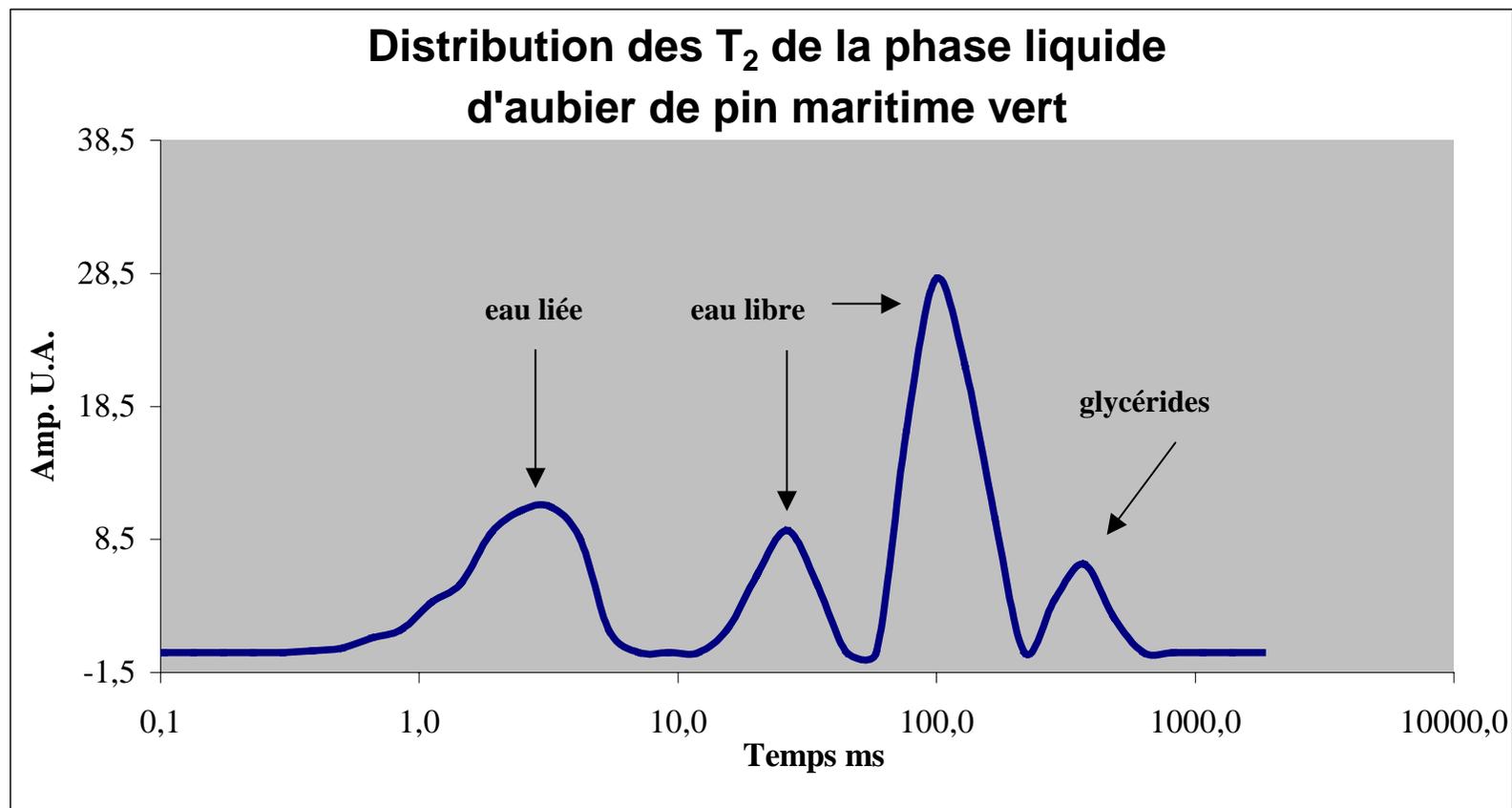


figure 5 : Histogramme de la distribution des tailles de disques dans l'image.

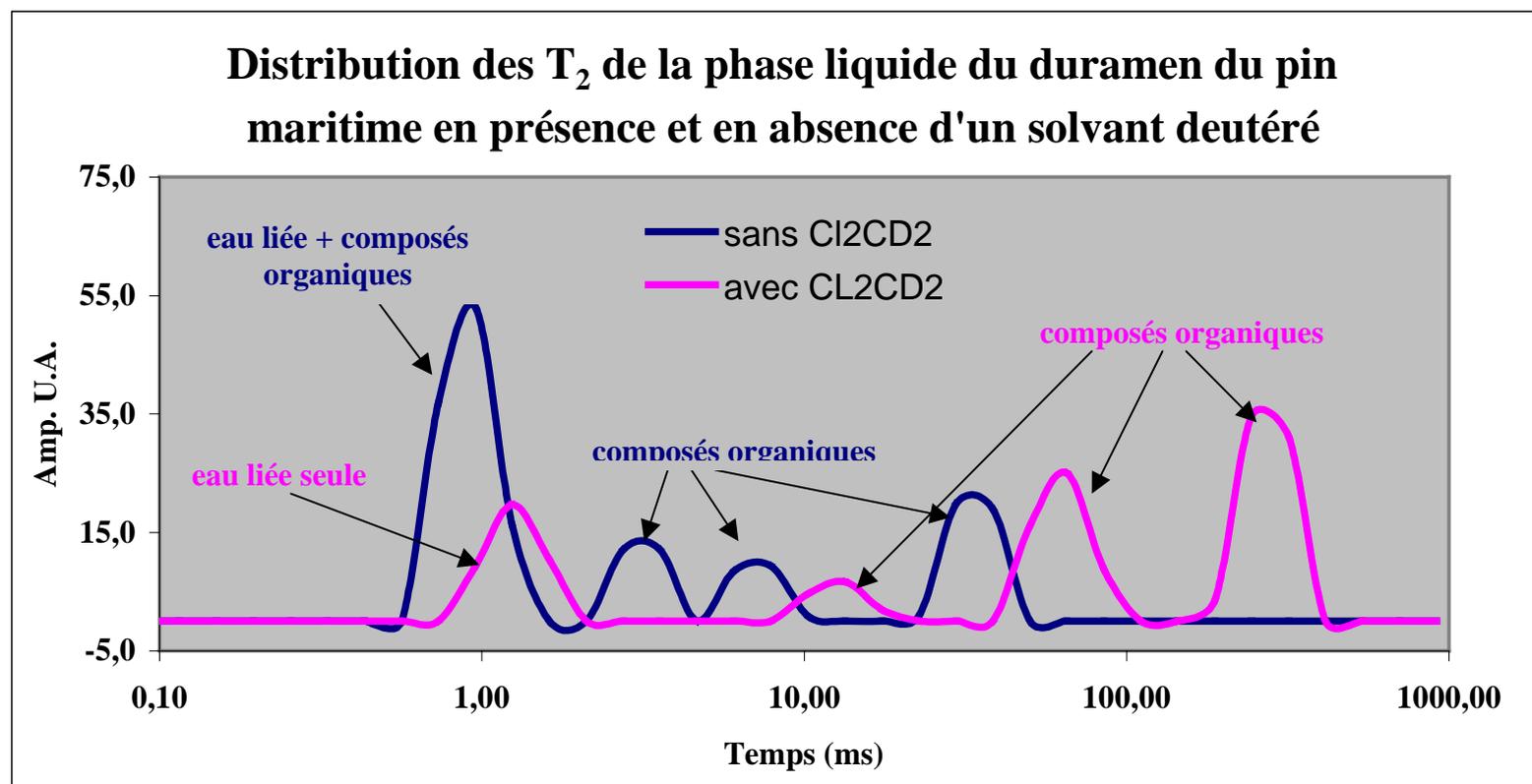
[ANNEXE 4]

**Conditions opératoires :**

Relaxomètre Minispec PC 120 Bruker (20 MHz)

Echantillon d'aubier de 10 mm de long, 8 mm de diamètre, prélevé suivant l'axe des fibres dans le tronc d'un pin maritime adulte à 1.50m du sol. Séquence utilisée : CPMG avec τ (temps entre deux impulsions) = 300 μ s ; 600 échos ; 1000 scans

[ANNEXE 5]

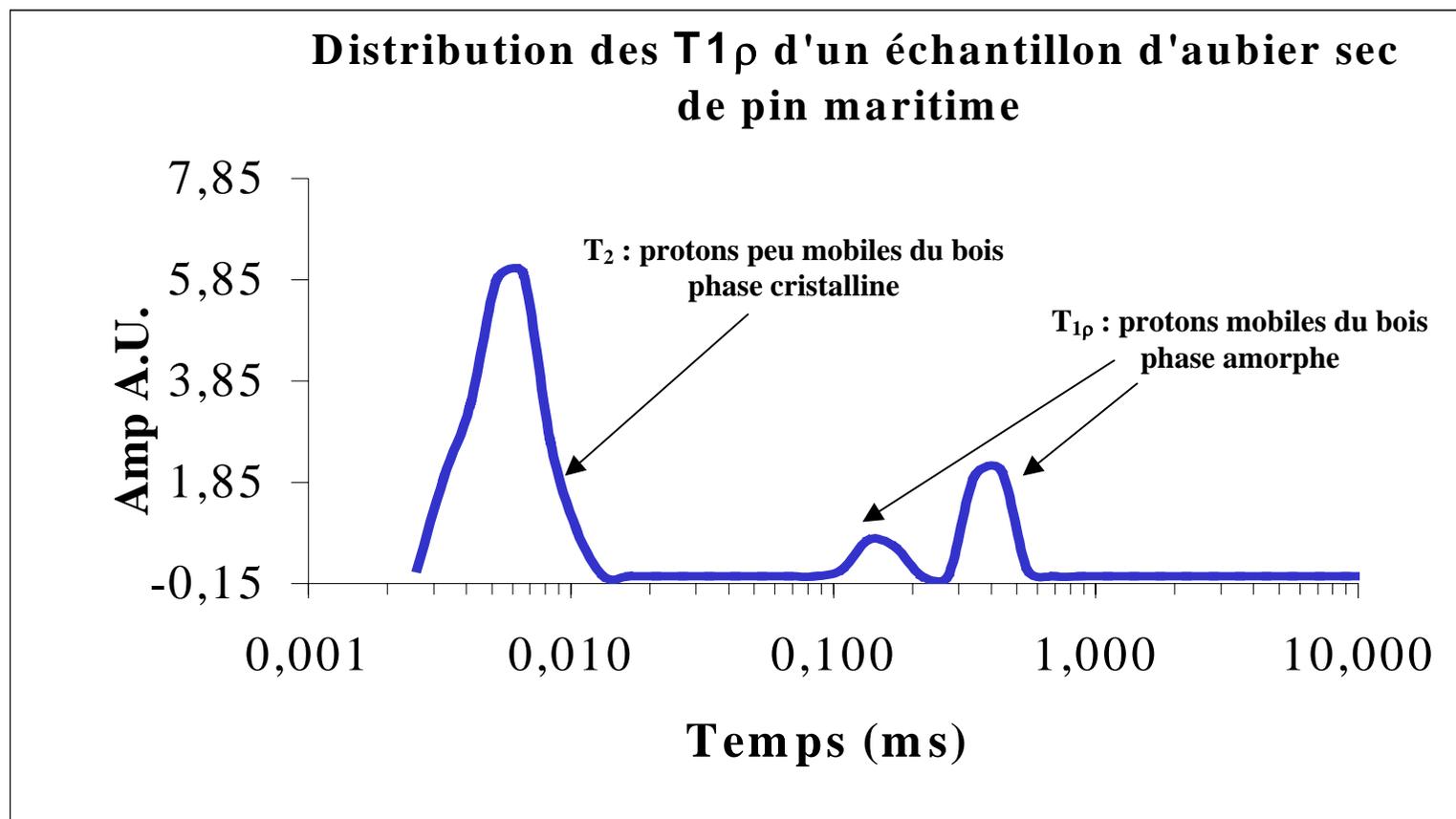
**Conditions opératoires :**

Relaxomètre Minispec PC120 Bruker (20MHz)

Echantillon de 10 mm de long, 8 mm de diamètre, prélevé selon l'axe des fibres dans le tronc d'un pin maritime adulte à 1.50m du sol.

Séquence utilisée : CPMG avec τ (temps entre deux impulsions) = 300 μ s ; 600 échos ; 1000scans

[ANNEXE 6]

**Conditions opératoires :**

Relaxomètre Minispec PC120 Bruker (20MHz)

Echantillons d'aubier prélevé selon l'axe des fibres dans le tronc d'un pin maritime adulte et extrait (vidé des extractibles) sec.

Séquence utilisée : Ostroff et Waugh (OW), τ (temps entre deux impulsions de 90°) = 10 μ s, 200 échos, 1000 scans.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	3
Chapitre I : Le matériau bois.....	7
1. Le bois.....	7
1.1. Origine.....	7
1.2. Classification.....	7
1.3. Croissance du bois.....	8
1.4. Caractères macroscopiques.....	9
1.4.1. Les trois plans ligneux du bois.....	9
1.4.2. Les cernes annuels.....	10
1.4.3. L'aubier et le duramen.....	11
1.4.4. Les résineux.....	12
1.4.5. Les feuillus.....	13
1.5. Composition et structure de la paroi cellulaire.....	15
1.5.1. La couche S_1	17
1.5.2. La couche S_2	17
1.5.3. La couche S_3	18
1.5.4. Les ponctuations.....	18
1.6. Composition chimique moyenne du bois.....	20
1.6.1. La cellulose.....	21
1.6.2. Les hémicelluloses.....	22
1.6.3. Les lignines.....	22
1.7. Les substances de faible poids moléculaire.....	23
2. L'hygroscopie du bois.....	25
2.1. Localisation de l'eau dans le bois.....	25
2.2. Nature de l'eau dans le bois.....	26
2.3. Le point de saturation des fibres.....	26
2.4. Composition volumétrique des éléments conducteurs.....	27
2.5. L'eau dans l'aubier et dans le duramen de différents arbres.....	28
2.6. Détermination de l'humidité absolue.....	30
2.6.1. La méthode gravimétrique.....	30
2.6.2. Les mesures électriques.....	31

2.6.3. La méthode de Karl-Fischer.....	32
2.6.4. Autres méthodes de dosage de l'eau.....	32
Références bibliographiques.....	34

Chapitre II : La Résonance Magnétique Nucléaire.....39

1. Les concepts de la RMN.....	39
1.1. Principe physique de la résonance magnétique nucléaire.....	39
1.1.1. Précession nucléaire.....	40
1.1.2. Phénomène de résonance magnétique nucléaire.....	42
1.1.3. Excitation et détection de la résonance.....	43
1.2. Les processus de relaxation.....	44
1.2.1. Mesure du temps de relaxation spin-spin ou transversal.....	46
1.2.1.1. Le signal d'induction libre.....	46
1.2.1.2. Séquence d'écho de spin de Hahn.....	47
1.2.1.3. La séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill.....	48
1.2.2. Mesure du temps relaxation spin-réseau ou longitudinal.....	49
1.2.2.1. L'inversion-récupération.....	49
1.2.2.2. La saturation-récupération'.....	49
1.2.3. Mesure du temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}$	50
1.2.4. Mécanismes de relaxation.....	50
1.2.4.1. Relaxation spin-réseau ou longitudinale.....	53
1.2.4.2. Relaxation spin-spin ou transversale.....	54
2. La RMN impulsionnelle à bas champ, "domaine temps".....	54
Références bibliographiques.....	57

Chapitre III : La relaxométrie et le bois.....61

1. Théorie de la sorption de l'eau dans les biopolymères.....	61
1.1. Modèles dérivés de la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	61
1.2. Modèles de Hailwood et Horrobin.....	62
1.3. Mobilité et propriétés de l'eau au contact d'un biopolymère.....	62
1.4. Structure de l'eau : théorie des clusters oscillants.....	63
2. Etude des interactions eau-bois par relaxométrie.....	63

3. Modélisation des interactions. Origine des phénomènes observés.....	66
Références bibliographiques.....	68

Chapitre IV : Résultats préliminaires.....73

1. Matériels et méthodes.....	73
1.1. Préparation des échantillons.....	73
1.1.1. En dessous du point de saturation des fibres.....	74
1.1.2. Au-dessus du point de saturation des fibres.....	75
1.2. L'appareillage.....	76
1.3. Le signal d'induction libre (FID).....	76
1.4. La courbe de relaxation spin-spin T_2	79
1.4.1. Les paramètres de la séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill.....	80
1.4.1.1. Le temps τ entre les impulsions.....	80
1.4.1.2. Le nombre de points (d'échos).....	81
1.4.1.3. Le nombre d'accumulations (scans).....	81
1.4.1.4. Le temps d'attente entre chaque expérience.....	81
2. Traitement mathématique du signal RMN domaine temps.....	82
2.1. La méthode discrète.....	83
2.2. La méthode continue.....	84
2.2.1. La maximisation d'entropie.....	84
2.2.2. Le programme CONTIN.....	85
2.3. Validation des méthodes par simulation.....	88
2.3.1. Cas d'un signal simulé à trois exponentielles.....	89
2.3.2. Cas d'un signal à quatre exponentielles.....	91
2.4. L'effet du bruit.....	94
2.4.1. Cas d'un signal avec un rapport signal sur bruit de 1000.....	94
2.4.2. Cas d'un signal avec un rapport signal sur bruit de 20.....	95
2.5. Le poids des constantes de temps.....	99
2.5.1. Cas d'un signal simulé à trois exponentielles de poids variable.....	99
2.5.2. Cas d'un signal à quatre exponentielles de poids variable.....	100
2.6. L'effet offset.....	101
2.7. Validation des méthodes à partir de données expérimentales.....	102
2.7.1. Cas d'un seul type d'eau dans le bois.....	102

2.7.2. Cas de plusieurs états de l'eau.....	104
3. Mise au point de la méthode de détermination de la teneur en eau du bois.....	106
3.1. Teneur en eau inférieure au point de saturation des fibres.....	106
3.2. Teneur en eau supérieure au point de saturation des fibres.....	109
4. Application de la méthode à d'autres essences.....	112
Références bibliographiques.....	114

Chapitre V : La phase liquide du bois.....117

1. Application de la méthode de dosage de l'eau sur du pin maritime vert.....	117
1.1. Echantillons d'aubier de pin maritime vert.....	117
1.2. Echantillons de duramen de pin maritime vert.....	120
1.2.1. Le <i>duramen 1</i>	120
1.2.2. Le <i>duramen 2</i>	121
1.2.3. Le <i>nœud</i>	121
1.3. La variation thermique – l'abaissement de la température.....	123
1.3.1. Le signal d'induction libre à température variable.....	123
1.3.2. La courbe de relaxation à température variable.....	125
1.3.2.1. L'aubier à température variable.....	125
1.3.2.2. Le <i>duramen 2</i> à température variable.....	127
1.3.2.3. Le <i>nœud</i> à température variable.....	128
1.4. L'identification de la phase liquide.....	129
1.4.1. La RMN haute résolution.....	129
1.4.1.1. La phase liquide de l'aubier du pin maritime.....	129
1.4.1.2. La phase liquide du duramen de pin maritime.....	131
1.4.2. La RMN domaine temps.....	134
1.4.3. Variation thermique – chauffage.....	138
1.4.3.1. Le signal d'induction libre.....	138
1.4.3.2. La séquence de CPMG.....	139
1.4.4. L'utilisation de solvant.....	142
1.5. Bilan de la composition de la phase liquide d'un pin maritime adulte.....	144
2. La distribution de l'eau dans le bois.....	152
2.1. Distribution de l'eau dans des échantillons extraits.....	152
2.1.1. Distribution de l'eau dans l'aubier extrait.....	152

2.1.2. Distribution de l'eau dans le duramen extrait.....	154
2.1.3. Distribution de l'eau dans le bois de printemps extrait.....	157
Références bibliographiques.....	163

Chapitre VI : La phase solide du bois.....167

1. Rappels bibliographiques.....	167
1.1. La RMN haute résolution.....	167
1.2. La RMN domaine temps du solide.....	170
1.2.1. Le signal d'induction libre.....	171
1.2.2. La séquence d'écho solide.....	171
1.2.3. Les séquences de CPMG et d'OW.....	172
2. Résultats.....	174
2.1. La RMN du solide haute résolution du bois de pin maritime.....	174
2.2. La RMN domaine temps du bois.....	177
2.2.1. La séquence de CPMG.....	177
2.2.2. La séquence d'Ostroff et Waugh.....	179
2.3. La distribution continue des temps de relaxation de la phase solide du bois.....	180
2.3.1. L'échantillon d'aubier.....	180
2.3.2. L'échantillon de duramen.....	181
2.4. Traitement mathématique des courbes de relaxation $T_{1\rho}$	182
2.5. L'hétérogénéité naturelle du bois.....	183
2.5.1. Le bois sous forme de poudre.....	183
2.5.2. Le bois de printemps.....	185
2.6. Les ions paramagnétiques.....	185
2.7. L'échange isotopique.....	186
2.8. L'action du dimethyl sulfoxide deutéré.....	190
3. Discussion.....	191
Références bibliographiques.....	194

Conclusion.....199

Annexes.....205

RESUME

Lors de ce travail, nous avons étudié les interactions eau-bois et mis au point une nouvelle méthode de dosage de l'eau dans le bois par résonance magnétique nucléaire domaine temps. La distribution continue de temps de relaxation spin-spin (T_2) de la phase liquide d'échantillons de bois est obtenue après traitement mathématique de la courbe de relaxation par le programme CONTIN. Les résultats sont corrélés à ceux de la RMN haute résolution du liquide. Ces études montrent que les extractibles, en particulier du pin maritime, doivent être pris en compte lors de la détermination de la teneur en eau par RMN au risque de surestimer la masse d'eau contenue dans l'échantillon. La phase liquide d'aubier est constituée d'eau liée, d'eau libre et de glycérides. Celle du duramen est constituée d'eau liée et d'oléorésine. La phase solide du bois a également été étudiée par RMN domaine temps. Cette étude a permis d'identifier les états amorphes et cristallins du matériau ainsi que les groupements hydroxyle qui donnent au bois son caractère hygroscopique.

MOTS CLES

Bois, eau, humidité absolue, RMN domaine temps, temps de relaxation spin-spin (T_2), courbe de relaxation, distribution continue, CONTIN, pin maritime, extractibles.

ABSTRACT

The thesis describes a new method to study wood-water interactions and to determine moisture content in wood by nuclear magnetic resonance time-domain. The relaxation curves are fitted using CONTIN program and the spin-spin relaxation times distributions are correlated with the results obtained by high resolution NMR (400 MHz). The studies showed the presence of oleoresin materials and the absence of free water in heartwood samples. In sapwood samples, bound and free water have been attributed and quantified. We also detected in sapwood samples the presence of glycerides. For the first time, we demonstrated that extractives are not insignificant in the NMR signal. The technique should give new insight on the reactivity and accessibility of hydroxyl groups involved in wood-water interactions and reactions with chemicals.

KEYWORDS

Wood, water, moisture content, time-domain NMR, spin-spin relaxation time (T_2), relaxation curve, continue distribution, CONTIN, pinus pinaster, extractives.