

GIANA ALMEIDA

**INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU BOIS SUR SES
PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES À DES TENEURS
EN HUMIDITÉ ÉLEVÉES**

Thèse de doctorat présentée
à la Faculté des Études Supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de sciences du bois
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DU BOIS ET DE LA FORÊT
FACULTÉ DE FORESTERIE ET DE GÉOMATIQUE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

MARS 2006

REMERCIEMENTS

C'est un plaisir de remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

En premier lieu, je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, M. Roger Hernández, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ma maîtrise et mon doctorat. Sa confiance et ses suggestions pertinentes m'ont énormément aidée à la réalisation de ce travail.

Je voudrais aussi remercier M. Yves Fortin, M. Alain Cloutier et M. Bernard Thibaut pour leurs commentaires pertinents lors de l'évaluation de cette thèse. Merci également à M. Stéphane Gagné qui a accepté de travailler avec le matériau bois.

Je tiens à remercier l'apport des techniciens du Centre de Recherche sur le Bois. Il s'agit de M. Hervé Bouffard et M. Luc Germain pour la préparation du matériel d'essai, M. Yves Bédard pour la préparation des solutions salines saturées, M. Serge Plamondon pour les essais d'anatomie quantitative, M. Sylvain Auger pour l'aide lors de l'exécution des essais mécaniques, Mlle Kathleen Boivin et M. Albert Tremblay pour la préparation de l'appareillage des multiples expériences. J'adresse aussi mes remerciements à Mlle. Michele Pontin avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant cette thèse.

Je voulais aussi remercier le Conseil National de Recherche du Brésil et le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour l'aide financière accordée pour la réalisation du présent travail. Merci également à l'industrie péruvienne Exportimo, notamment l'Ingénieur Javier Chung, pour avoir préparé et envoyé les échantillons de bois de congona et cachimbo.

J'ai une gratitude spéciale envers M. Franck Michaud qui a toujours été présent dans toutes les étapes de cette thèse.

Finalement, j'aimerais dédier cette thèse à tous les personnes qui, de près ou de loin, ont donné le support moral et affectif si importants pour la réalisation de cette thèse. Agradeço especialmente aos meus pais e à minha irmã que sempre me encorajaram na realização de meus projetos.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de cette thèse a été d'élargir les connaissances sur l'influence de la structure du bois sur ses propriétés physico-mécaniques. Huit espèces feuillues, trois tempérées et cinq tropicales, ont été étudiées dans le but d'avoir une plus grande diversité des caractéristiques anatomiques. Deux techniques expérimentales (solutions salines saturées et membrane poreuse sous pression) ont été utilisées pour la réalisation des essais de sorption à 25°C. Celles-ci ont été couplées avec des tests de propriétés physiques et mécaniques du bois. Des analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées dans le but de dissocier les différents types d'eau durant la désorption d'humidité. Les caractéristiques de la structure du bois ont été déterminées par des essais d'anatomie quantitative et de porosimétrie au mercure (PM). Le présent travail a montré qu'à l'équilibre de sorption, le retrait du bois a commencé avant que le point de saturation des fibres (PSF) soit atteint. Les changements de résistance mécanique en compression tangentielle ont aussi débutés avant le PSF. Ces résultats indiquent que la perte de l'eau liée a lieu en présence de l'eau liquide; cette dernière resterait principalement dans les éléments les moins perméables du bois, soit les rayons ligneux. L'humidité d'équilibre à laquelle débute la perte de l'eau liée a varié largement selon l'espèce de bois et a donc été influencée par la structure du bois. Des analyses de RMN ont confirmé que, même à l'équilibre, l'eau liquide est présente à des humidités bien en-dessous du PSF. Les résultats de RMN ont donc corroboré l'hypothèse selon laquelle, en condition d'équilibre d'humidité, il existe un domaine d'humidité où la perte de l'eau liée a lieu en présence de l'eau liquide. À hautes teneurs en humidité d'équilibre, les courbes de désorption ont largement varié selon les espèces étudiées. Les résultats d'anatomie quantitative et de PM se sont montrés utiles à la compréhension de l'influence de la structure du bois sur les relations eau-bois. D'autre part, les propriétés dimensionnelles du bois ont largement varié selon les espèces. Les espèces tempérées ont eu un retrait plus élevé que les espèces tropicales à une masse volumique comparable. Finalement, la présente thèse fournit des informations sur des aspects fondamentaux des relations eau-bois, lesquelles se révèlent très importantes pour une meilleure utilisation de ce matériau.

ABSTRACT

The main objective of this work is to improve the knowledge of the influence of the wood structure on its physical and mechanical properties. Three temperate and five tropical hardwoods were studied in order to have a high diversity of anatomical properties. Two experimental techniques (saturated salt solutions and pressure membrane method) were used to perform moisture sorption tests at 25°C. These sorption tests were combined with physical and mechanical property measurements. The nuclear magnetic resonance (NMR) technique was used in order to separate different components of water in wood during desorption. The porous structure of these hardwoods was characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP) and by quantitative anatomical analyses. The results showed that at equilibrium moisture content, radial, tangential and volumetric shrinkage, as well as changes in transverse strength, occur above the fiber saturation point (FSP). This result indicates that the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. This remaining liquid water would be entrapped on the least permeable tissue elements (ray parenchyma). The initial equilibrium moisture content (EMC) at which bound water starts to be removed varied largely among wood species. The NMR results confirmed that, even at equilibrated conditions, a region exists where the loss of liquid water and bound water take place simultaneously. This region will vary according to the wood structure. Liquid water was present at EMC values lower than the fiber saturation point, which contradicts the concept of this point. At higher values of relative humidity the desorption curves largely varied among species. Quantitative anatomical and MIP results were useful to a better comprehension of the influence of wood structure on the wood - water relationships. Concerning the dimensional properties, a large variation of the shrinkage values was observed among the species studied. Temperate species had larger shrinkage values and the basic density was not correlated with shrinkage when temperate and tropical values were analyzed together. Finally, the present work gives information about fundamental aspects of wood – water relationships, which are important for a better utilization of this material.

AVANT-PROPOS

Ce document est présenté sous la forme d'une thèse de publications. Il a été conçu selon les critères de présentation adoptés par le comité du programme de 2^{ème} et 3^{ème} cycles en sciences du bois de l'Université Laval, en avril 1988. On retrouve dans cet ouvrage six articles écrits en anglais présentés dans les chapitres 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Une description sommaire de ces articles est proposée ci-après :

Chapitre 2:

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

Chapitre 3:

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2006. "Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point". Il a été soumis pour publication dans la revue *Wood Science and Technology*.

Chapitre 4:

Almeida, G., S. Gagné et R.E. Hernández. 2006. "An NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents". Il sera soumis pour publication dans la revue *Wood Science and Technology*.

Chapitre 5:

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2006. "Influence of the pore structure of wood on moisture desorption at high relative humidities". Il a été soumis pour publication dans la revue *Wood Science and Technology*.

Chapitre 6:

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2006. "Effect of the anatomical parameters on the sorption behavior of some temperate and tropical hardwoods". Il sera soumis pour publication dans la revue *Annals of Forest Science*.

Chapitre 7:

Almeida, G. et R.E. Hernández. 2006. "Effect of the anatomical parameters on the dimensional stability of some temperate and tropical hardwoods". Il sera soumis pour publication dans la revue *Annals of Forest Science*.

Ces articles ont été tous rédigés par l'auteure de cette thèse, laquelle a fait la rédaction et l'établissement du contenu de la première version de ceux-ci, et par le directeur de cette thèse, lequel a réalisé la révision portant autant sur le fond que sur la forme de ces articles.

L'article présenté au Chapitre 4 a été écrit en collaboration avec le professeur Stéphane Gagné, du Département de biochimie et de microbiologie de l'Université Laval.

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

- 48^{ème} Congrès Annuel de la « Society of Wood Science and Technology », qui a eu lieu à Québec, le 19 Juin 2005;
- 59^{ème} Congrès International de la « Forest Products Society », qui a eu lieu à Québec, du 20 au 23 Juin 2005;
- 9^{ème} Conférence Internationale sur le séchage du bois de « l'Union Internationale des Instituts de Recherche Forestière », qui a eu lieu à Nanjing, Chine, du 21 au 26 Août 2005. L'article « Changes in Shrinkage of Temperate and Tropical Hardwoods Below and Above the Fiber Saturation Point » a été publié dans les comptes-rendus de cette conférence;
- Réunion annuelle de l'« International Academy of Wood Science » et « X Reunión sobre Investigación y Desarrollo de Productos Forestales », qui ont eu lieu à Concepción, Chile, du 14 au 17 Novembre 2005. L'article « Influence of wood structure on physical and mechanical properties of temperate hardwoods » a été publié dans les comptes-rendus de cette conférence.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	ii
ABSTRACT	iii
AVANT-PROPOS	iv
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	x
LEXIQUE	xiv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. Revue de littérature.....	3
1.1 Généralités sur le matériau bois	3
1.2 Relations bois – eau	6
1.2.1 Domaine hygroscopique	6
1.2.2 Application des concepts thermodynamiques.....	7
1.2.3 Hystérèse de la sorption d'humidité	10
1.2.4 Hygroscopicité du bois à des humidités relatives de l'air élevées	15
1.2.5 Point de saturation des fibres (PSF).....	18
1.3 Propriétés dimensionnelles du bois.....	25
1.4 Relations entre les caractéristiques anatomiques et physiques du bois.....	27
1.4.1 Effet de la structure anatomique du bois sur ses propriétés physiques	27
1.4.2 Effet de la distribution des dimensions des pores sur l'hygroscopicité du bois.....	31
1.5 Influence de la teneur en humidité et des caractéristiques anatomiques du bois sur sa résistance mécanique.....	42
1.6 Détermination de la distribution d'humidité dans le bois par des méthodes non destructives.....	43
1.6.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	44
1.7 Objectifs et hypothèses du présent travail.....	49
CHAPITRE 2. Changes in physical properties of yellow birch below and above the fiber saturation point.....	51
2.1 Résumé.....	51
2.2 Abstract	51
2.3 Introduction and background	52
2.4 Material and methods.....	53
2.5 Results and discussion	57
2.6 Summary and conclusions.....	66
CHAPITRE 3. Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point	67
3.1 Résumé.....	67
3.2 Abstract	67
3.3 Introduction and background	68
3.4 Material and methods.....	69
3.5 Results and discussion	73
3.6 Summary and conclusions.....	83

CHAPITRE 4. An NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents	84
4.1 Résumé.....	84
4.2 Abstract	84
4.3 Introduction.....	85
4.4 Material and methods.....	86
4.5 Results and discussion	89
4.6 Summary and conclusions.....	99
CHAPITRE 5. Influence of the pore structure of wood on moisture desorption at high relative humidities	101
5.1 Résumé.....	101
5.2 Abstract	101
5.3 Introduction and background	102
5.4 Material and methods.....	104
5.5 Results and discussion	108
5.6 Conclusions.....	119
CHAPITRE 6. Effect of the anatomical parameters on the sorption behavior of some temperate and tropical hardwoods	121
6.1 Résumé.....	121
6.2 Abstract	121
6.3 Introduction and background	122
6.4 Material and methods.....	124
6.5 Results and discussion	127
6.6 Conclusions.....	141
CHAPITRE 7. Effect of the anatomical parameters on the dimensional stability of some temperate and tropical hardwoods	142
7.1 Résumé.....	142
7.2 Abstract	142
7.3 Introduction and background	143
7.4 Material and methods.....	145
7.5 Results and discussion	149
7.6 Conclusions.....	165
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	166
RECOMMANDATIONS.....	170
BIBLIOGRAPHIE	172
ANNEXE A : Résultats des propriétés physico-mécaniques.....	184
ANNEXE B : Programme en Visual Basic.....	189
ANNEXE C : Détails de l'analyse anatomique	193
ANNEXE D : Étude des caractéristiques de la sorption du bois à l'aide du modèle Hailwood-Horrobin.....	205

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Classification des pores selon leur diamètre (d'après l'Union International de Chimie Pure et Appliquée, IUPAC 1972).	32
Tableau 1.2. Relation entre le potentiel hydrique et le rayon capillaire à 25°C.	37
Table 2.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in these experiments and results of the equilibrium moisture content (EMC).	58
Table 3.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in these experiments.	71
Table 3.2. Paired t-test results of the difference in dimensions of specimens after full moisture saturation and at a given EMC for the three species studied.	80
Table 4.1. Characteristics of the moisture sorption conditions applied for each wood species.	89
Table 4.2. Equilibrium moisture content (EMC) and T ₂ results for sugar maple.	92
Table 4.3. Equilibrium moisture content (EMC) and T ₂ results for beech.	92
Table 4.4. Equilibrium moisture content (EMC) and T ₂ results for huayruro.	93
Table 5.1. Results of the mercury intrusion porosimetry for the seven hardwoods studied.	109
Table 5.2. Results of the quantitative anatomical analyses for the seven hardwoods studied.	114
Table 6.1. Characteristics of the moisture sorption conditions and results of the equilibrium moisture content (EMC) for the seven species studied.	128
Table 6.2. Sorption ratio (s) of the seven species as a function of different ranges of RH changes at 25°C.	131
Table 6.3. Quantitative anatomical results.	133
Table 6.4. Pearson correlation coefficients between the equilibrium moisture content (for each sorption condition) and anatomical parameters for the seven species studied.	137
Table 7.1. Characteristics of the moisture sorption conditions at 25°C and results of the equilibrium moisture content (EMC) for the seven species studied.	150
Table 7.2. Basic density and shrinkage values of the seven species studied.	151
Table 7.3. Differential shrinkage values at three ranges of relative humidity (RH) for the seven species studied.	155
Table 7.4. Shrinkage factors at three ranges of relative humidity (RH) for the seven species studied.	156
Table 7.5. Quantitative anatomical parameters for the seven wood species.	157
Table 7.6. Pearson correlation coefficients between dimensional properties and anatomical parameters.	162
Tableau A.1. Valeurs moyennes de masse volumique basale pour chacune des planches de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona utilisées dans ce travail.	185
Tableau A.2. Valeurs de masse volumique basale des bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona pour les diverses conditions de sorption.	186
Tableau A.3. Valeurs de coefficients de retrait partiel des bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona.	187

Tableau A.4. Valeurs de coefficients de déformation tangentielle (s_{11}) des bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona.....	188
Tableau C.1. Principaux colorants utilisés pour la coloration des éléments du bois (d'après Lillie1969).	193
Tableau C.2. Temps de coloration utilisé pour chaque espèce.	194
Tableau C.3. Description des images de base utilisées pour déterminer les caractéristiques des éléments anatomiques.	198
Tableau C.4: Exemple de la segmentation des vaisseaux et des fibres pour l'espèce Huayruro.	200
Tableau C.5. Détails sur les commandes utilisées pour chaque espèce.	202
Tableau D.1. Humidité d'équilibre (%) du bois à des différents teneurs d'humidité relative de l'air à 25°C.....	211
Tableau D.2. Paramètres de Hailwood-Horrobin pour les données de sorption à 25°C.	212
Tableau D.3. Valeurs de l'eau hydratée (M_h) et de l'eau dissolue (M_s) à 33%, 58%, 76%, 86% et 90% RH (25°C) obtenues à partir de l'équation de Hailwood-Horrobin.	213
Tableau D.4. Valeurs d'humidité d'équilibre (%) obtenues à partir de l'équation de Hailwood-Horrobin ($H_{eq\ HH}$) et à partir des essais de sorption à différentes teneurs en humidité relative de l'air à 25°C.....	214

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Structure tridimensionnelle générale des feuillus (d'après Fahn 1990).	5
Figure 1.2. Isothermes d'adsorption et de désorption du bois de hêtre à 25°C, 50°C, 75°C et 100°C (d'après Weichert 1963).	12
Figure 1.3. Teneur en humidité d'équilibre du bois d'érable à sucre en fonction de l'humidité relative de l'air à 21°C (d'après Goulet 1968).	14
Figure 1.4. Courbes de sorption obtenues pour l'adsorption et la désorption intégrale et pour les désorptions intermédiaires à 30°C (d'après Peralta 1995).	16
Figure 1.5. Isothermes de désorption en fonction du potentiel hydrique du bois de chêne rouge à 30°C et 55°C (d'après Zhang et Peralta 1999).	17
Figure 1.6. Retraits radial et tangentiel du bois de hêtre en fonction de son humidité d'équilibre en adsorption et en désorption à environ 25°C (d'après Stevens 1963).	22
Figure 1.7. Coefficient de retrait du bois d'érable à sucre en fonction de sa teneur en humidité d'équilibre obtenue à 21°C (d'après Hernández et Bizoň 1994).	23
Figure 1.8. Déformabilité du bois d'érable à sucre en compression tangentielle en fonction de sa teneur en humidité d'équilibre à 21°C (d'après Hernández et Bizoň 1994).	23
Figure 1.9. Distribution de l'eau à des différentes teneurs en humidité du bois de cèdre de l'ouest: (×) lumen des trachéides du bois initial, (▲) lumen des rayons et des trachéides du bois final et (■) membrane cellulaire des fibres (d'après Menon et al. 1987).	24
Figure 1.10. Représentation des changements des valeurs de m avec les changements des dimensions du lumen cellulaire. Le changement du volume d'eau est représenté par celui du volume de la paroi cellulaire. a) Fibre de bois gonflée par l'eau. P = paroi cellulaire ; L = lumen cellulaire. b) Fibre séchée où il n'y a pas eu de changement de volume du lumen pendant le retrait. c) Fibre séchée où il y a eu une augmentation du volume du lumen pendant le retrait. d) Fibre séchée où il y a eu une diminution du volume du lumen pendant le retrait. e) Hypothèse d'une fibre séchée au four (grande quantité de substances extractibles dans la paroi cellulaire), où le lumen n'a pas changé mais le retrait externe est inférieur à b, c ou d (d'après Chafe 1987).	26
Figure 1.11. Pores du type de la bouteille d'encre.	33
Figure 1.12. Courbes porosimétriques du hêtre sur coupes de 240 µm d'épaisseur et la répartition par classes des tailles des cavités obtenue par analyse de texture (d'après Trenard 1980).	35
Figure 1.13. Humidité d'équilibre du bois en fonction du potentiel hydrique pour le bois d'aubier de pruche de l'ouest à 21°C (d'après Fortin 1979).	37
Figure 1.14. Relation entre les courbes de sorption et de porosité du bois de peuplier faux-tremble. (A) Teneur en humidité d'équilibre du bois x potentiel hydrique. (B) Distribution des tailles des pores (d'après Cloutier et Fortin 1991).	39

Figure 1.15. Relation entre les courbes de sorption et de porosité du bois de pin rouge. (A) Teneur en humidité d'équilibre du bois vs potentiel hydrique. (B) Distribution des tailles des pores (d'après Tremblay et al. 1996).	40
Figure 1.16. Distribution des tailles des pores d'érable à sucre (d'après Defo et al. 1999).	41
Figure 1.17. Relation entre la pression capillaire (P_c), le rayon capillaire et la pression relative du vapeur (d'après Choong et Tesoro 1989).	41
Figure 1.18. Actions des champs B_0 et B_1 en mécanique classique (d'après Bernard et al. 1988).	45
Figure 1.19. Distribution des temps de relaxation (T_2) pour un échantillon de bois sec (A) et vert (B) (d'après Techoueyres et al. 2005).	47
Figure 1.20. Comparaison entre une micrographie MEB du bois de cèdre d'ouest et les images séparées de l'eau présente dans les lumens des trachéides de bois initial (BI), dans les lumens des trachéides de bois final et des rayons (BF) et l'eau liée aux parois cellulaires (PC) (d'après Menon et al. 1989).	48
Figure 2.1. Equilibrium moisture content-water potential relationship of yellow birch and sugar maple sapwoods along the boundary desorption curve for longitudinal desorption at 25°C (yellow birch) and 20-21°C (sugar maple, from Hernández and Bizoñ 1994). The gray symbols at $-10^0 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ represent full saturation under distilled water; black symbols are the values obtained by the pressure membrane method and white symbols are the values obtained under the saturated salt solution method.	59
Figure 2.2. Shrinkage of yellow birch sapwood as a function of the EMC at 25°C. The symbol \bullet represents the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).	63
Figure 2.3. Compliance coefficients s_{33} in tangential compression of yellow birch sapwood as a function of the EMC. The symbols \blacklozenge and \blacksquare represent the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).	64
Figure 3.1. Equilibrium moisture content as a function of the water potential of beech, congona and cachimbo hardwoods at 25°C. Gray symbols represent full saturation under distilled water; black symbols are the values obtained by the pressure membrane method and white symbols are the values obtained under the saturated salt solution method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).	74
Figure 3.2. Shrinkage of beech, congona and cachimbo hardwoods as a function of the EMC at 25°C. The symbol \bullet represents the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method.	78
Figure 3.3. Compliance coefficients s_{33} in tangential compression of beech (A), congona (B) and cachimbo (C) hardwoods as a function of the EMC. The symbols \blacklozenge and \blacksquare represent the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).	81
Figure 4.1. Decay intensity as a function of spin-spin relaxation time (T_2). (A) Full saturated specimens. (B) Specimens equilibrated in desorption at 96% RH and 25°C.	90

Figure 4.2. Equilibrium moisture content (EMC) obtained in desorption as a function of relative humidity at 25°C for the three hardwoods studied (standard errors did not exceed the symbol size).....	91
Figure 4.3. T ₂ values (ms) as a function of equilibrium moisture content for the three hardwoods studied. The confidence interval (95% confidence level) of T ₂ is shown only when it exceeds the symbol size.	94
Figure 4.4. Moisture content of each water component as a function of equilibrium moisture content for the three hardwoods.	95
Figure 4.5. Sorption isotherms of sugar maple wood at 21°C (Djolani 1970). Discontinuous layer indicates desorption in presence of liquid water.	97
Figure 4.6. Fast T ₂ relaxation times (cell wall water or bound water) as a function of equilibrium moisture content for the three hardwoods (confidence interval is shown only when it exceeds the symbol size).....	98
Figure 5.1. Cumulative pore size (intrusion and extrusion curves) for huayruro.	110
Figure 5.2. Incremental intrusion obtained by mercury porosimetry (A,C,E,G). Percent of moisture saturation-water potential relationship obtained by sorption tests (B,D,F,H). The discontinuous line between full saturation and -100 Jkg ⁻¹ ψ was adapted from mercury porosimetry measurements.	111
Figure 5.3. SEM images of pits. A) Fiber pits in congona. B) Axial parenchyma pit in congona showing the effective pit opening (arrows) of the pit membrane.....	115
Figure 5.4. EMC - ψ relationships for the seven species studied along the boundary desorption curve obtained by sorption tests (25°C) and MIP analyses.	118
Figure 6.1. Equilibrium moisture content (EMC) as a function of relative humidity at 25°C for the seven species studied (EMC values obtained on boundary desorption by the saturated salt solution method). (Due to problems on desorption method, the values obtained at 33% RH for pumaquiro and huayruro woods were not added on this figure).....	129
Figure 6.2. EMC-water potential relationship obtained by boundary desorption tests at 25°C for the seven hardwoods (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).	130
Figure 6.3. Frequency distribution of the tangential vessel diameter for the seven species studied.	134
Figure 6.4. Relationship between basic density and EMC for the seven species studied. Linear regressions: EMC _{90%RH} = -0.036BD + 42.8 (R ² = 0.73); EMC _{86%RH} = -0.029BD + 36.7 (R ² = 0.84) and EMC _{76%RH} = -0.013BD + 24.2 (R ² = 0.92) (tornillo wood is not included in these regressions). Symbols \square , \circ and \triangle indicate tornillo EMC values determined on boundary desorption at 90% RH, 86% RH and 76% RH, respectively.	139
Figure 6.5. Relationship between anatomical parameters, basic density and the sorption ratio (s) using average values of the species studied. A: s ₅₈₋₃₃ x vessel tangential diameter (VTD). B: s ₇₆₋₃₃ x vessel shape factor (VSF). C: s ₇₆₋₅₈ x basic density (BD) for temperate and tropical hardwoods. D: s ₇₆₋₅₈ x basic density (BD) for tropical hardwoods. (Pumaquiro and huayruro results at 33% RH were not included in figures A and B due to experimental problems).....	140

Figure 6.6. Relationship between basic density (BD) and the fiber saturation point (FSP). A: average values of tropical and temperate hardwoods. B: average values of tropical hardwoods.	140
Figure 7.1. Volumetric shrinkage as a function of relative humidity (A) and equilibrium moisture content (B) for the seven species studied.	153
Figure 7.2. Volumetric shrinkage as a function of equilibrium moisture content for the seven species studied. Symbols at ordinate axes represent the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method for each wood species.	154
Figure 7.3. Volumetric shrinkage at 33% RH as a function of basic density.	158
Figure 7.4. Relationships between equilibrium moisture content at which shrinkage starts to be higher than zero and anatomical parameters. A: Radial parenchyma proportion B: Radial and axial parenchyma proportion.	159
Figure 7.5. Tangential section micrographs of tornillo (A 40x), yellow birch (B 40x), congona (C 40x), beech (D 20x), cachimbo (E 40x), pumaquiro (F 40x) and huayruro (G 40x). Transversal section micrograph of huayruro (H 20x), where the green zones show the axial and radial parenchyma.	161
Figure 7.6. Relationships between differential shrinkage (76-33 % RH) and fiber small lumen diameter (A, B) and basic density (C). C: \diamond volumetric differential shrinkage, \square tangential differential shrinkage and Δ radial differential shrinkage.	163
Figure 7.7. Relationships between shrinkage factor (R) and anatomical elements. (A) $R_{58-33\% RH}$ and ray proportion. (B) $R_{76-33\% RH}$ and vessel large diameter. (C) $R_{76-58\% RH}$ and individual vessel surface.	164
Figure C.1. Images transversales de : A) tornillo (20x), B) bouleau jaune (100x), C) hêtre (100x), D) cachimbo (100x), E) huayruro (20x), F) pumaquiro (100x) et G) congona (100x).	195
Figure C.2. Opérations morphologiques simples, érosion et dilatation (d'après Serra 1998).	197
Figure C.3: Exemple de la segmentation des rayons pour l'espèce Huayruro (A) et cachimbo (B).	203
Figure C.4. Image segmentée type pour chacune des espèces et selon l'élément à analyser.	204
Figure D.1. Équation d' h/H_{eq} en fonction de h pour les données de désorption de hêtre et adsorption d'acajou. Les équations de régression donnent les valeurs de A, B et C (eq. D.5) pour les données de hêtre et d'adsorption de l'acajou.	208
Figure D.2. Quantités des composantes de l'eau sorbée pendant la désorption (25°C) pour le bois d'hêtre et d'acajou (Mh = eau hydratée ; Ms = eau dissolue, Héq = humidité d'équilibre).	215
Figure D.3. Quantités des composantes de l'eau sorbée pour le bois d'acajou pendant l'adsorption (ads) et la désorption (des) à 25°C (Mh = eau hydratée; Ms = eau dissolue, Héq = humidité d'équilibre).	216

LEXIQUE

θ	angle de contact entre le liquide et la surface du capillaire
β_{VH}	coefficient de retrait partiel en volume
β_{TH}	coefficient de retrait partiel tangentiel
β_{RH}	coefficient de retrait partiel radial
$\psi_{e.f.}$	composante potentielle dû à l'effet combiné des autres champs de force agissant sur l'eau du bois
R	constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
s_{11}	déformation tangentielle
G_0	énergie spécifique de l'eau libre à l'état de référence
G	énergie spécifique de l'eau libre de Gibbs à l'état considéré (énergie libre)
H_{cap}	enthalpie de l'eau capillaire
H^*	enthalpie
S^*	entropie
m, R	facteur de gonflement
g, Q	gonflement différentiel
M_0	masse anhydre du bois
m	masse du solide
M_H	masse humide du bois
M_w	masse moléculaire de l'eau
D_b	masse volumique basale
MOE	module d'élasticité
MOR	module de rupture
PSF	point de saturation des fibres ou humidité à la saturation des membranes (H_{sm})
μ	potentiel chimique
ψ_p	potentiel de pression
ψ_g	potentiel gravitationnel
ψ	potentiel hydrique
ψ_m	potentiel matriciel
ψ_o	potentiel osmotique
P	pression appliquée
P_c	pression capillaire
p	pression partielle de la vapeur
P_m	pression hydrique équivalente
p / p^o	pression relative de la vapeur (h)
p^o	pression de vapeur saturante
λ	proportion du volume des pores
n	quantité de gaz adsorbée
v	rapport d'hystérèse
S	rapport de sorption
r	rayon du capillaire
T	température du système
T_1	temps de relaxation longitudinale ou spin-réseau
T_2	temps de relaxation transversale ou spin-spin
$H_{\text{éq}}$	teneur en humidité d'équilibre du bois

HR	teneur en humidité de l'air (h exprimé en pourcentage)
H	teneur en humidité du bois
γ	tension superficielle
V_L	volume molaire du liquide adsorbé
\bar{V}_w	volume spécifique de l'eau

INTRODUCTION

La connaissance du comportement du bois dans différentes conditions d'humidité est une condition essentielle pour une bonne et adéquate utilisation de ce matériau.

On a longtemps reconnu que la teneur en humidité d'équilibre affecte plusieurs propriétés du bois au-dessous de la saturation des fibres, tandis qu'au-dessus de celle-ci ses propriétés demeurent inchangées. Des travaux antérieurs ont toutefois montré que cette présomption ne serait pas toujours réaliste. En désorption, le retrait du bois ainsi que sa résistance en direction tangentielle sont affectés par l'équilibre d'humidité avant même d'atteindre le point de saturation des fibres. Ce comportement a été relié au phénomène d'hystérèse à la saturation, qui affecte la sorption d'humidité au-dessus d'environ 60% d'humidité relative. Ainsi, les propriétés du bois d'érable à sucre sont affectées de 0% jusqu'à environ 42% de teneur en humidité d'équilibre lorsque cet équilibre est obtenu à la désorption. Toutefois, ces résultats ne seraient propres qu'à cette espèce, car d'autres travaux ont rapporté une influence significative de l'espèce sur l'équilibre hygroscopique du bois à des humidités relatives élevées. Ainsi, la valeur limite de teneur en humidité au-dessous de laquelle débutent les changements des propriétés du bois devrait varier avec les espèces.

Le but du présent travail est donc d'étudier l'effet de la structure de différents bois sur leurs propriétés physico-mécaniques en mettant l'emphase sur la zone de la saturation des membranes. Des espèces feuillues provenant de régions tempérées et tropicales ont été choisies afin d'impliquer divers plans ligneux. Nous avons ainsi sélectionné des structures capillaires très différenciées en choisissant des espèces présentant des proportions d'éléments anatomiques variées (nombre et taille des vaisseaux, parenchyme axial, taille des rayons, etc.). L'une des conséquences de ce choix est d'élargir la variation des valeurs d'équilibre hygroscopique, notamment à des teneurs en humidité élevées du bois. Ainsi, le présent travail analysera trois espèces nord américaines importantes commercialement et cinq espèces tropicales provenant de l'Amazonie péruvienne présentant des propriétés physico-mécaniques et anatomiques encore méconnues.

Deux méthodes de sorption d'humidité seront utilisées sur des éprouvettes de grandes dimensions, soit une sorption conventionnelle avec des solutions salines saturées et une sorption réalisée au moyen d'une membrane poreuse sous pression. Ces essais de sorption

seront couplés avec des tests de propriétés physiques et mécaniques du bois. Ces essais permettront alors de déterminer les changements dimensionnels et mécaniques du bois en fonction de sa teneur en humidité d'équilibre et de définir ainsi le début de ces changements.

Un autre aspect qui sera abordé dans le cadre de ce travail est la compréhension des mécanismes de perte de l'eau liquide dans le bois. La connaissance des caractéristiques anatomiques et de la porosité est d'extrême importance pour comprendre les forces qui agissent sur l'eau liquide dans ce matériau. De plus, des analyses non destructives seront réalisées dans le but de déterminer la distribution de l'eau liquide dans les cavités cellulaires à différentes teneurs en humidité du bois.

Ce travail présente alors trois volets principaux. Le premier volet consiste à coupler des essais de retrait et de compression tangentielle à des expériences de sorption d'humidité. Le deuxième volet fera appel à des techniques de résonance magnétique nucléaire afin de déterminer la distribution de l'eau liquide dans les cavités cellulaires. Enfin, le troisième volet de recherche consistera à réaliser des analyses d'anatomie quantitative et de porosimétrie au mercure de façon à aider à la compréhension des phénomènes hygroscopiques étudiés.

Le nombre important d'analyses sur les propriétés physico-mécaniques et structurelles des espèces ligneuses, très différenciées anatomiquement, fait de ce travail un important outil pour la meilleure compréhension du matériau bois. La compréhension des propriétés fondamentales d'un matériau est à la base d'un contrôle plus adéquat lors de sa transformation et de son utilisation.

CHAPITRE 1. Revue de littérature

1.1 Généralités sur le matériau bois

La connaissance des propriétés anatomiques, physiques et mécaniques d'un matériau végétal est très importante pour une utilisation rationnelle de ce dernier. Étant donné son origine biologique, le bois est un matériau très variable, c'est-à-dire que ses caractéristiques varient entre les espèces, dans une même espèce et à l'intérieur d'un même arbre. Cette variabilité rend l'utilisation du bois plus complexe.

Les principales caractéristiques du matériau bois sont:

- Matériau hygroscopique:

Le bois est un matériau qui adsorbe et désorbe de l'eau en fonction de l'humidité relative et de la température de l'air qui l'entoure. Ce facteur influence ses dimensions et ses propriétés mécaniques. Le bois tend à arriver à une teneur en humidité d'équilibre (H_{eq}) avec le milieu qui l'entoure, cette teneur en humidité d'équilibre varie suivant les espèces. La teneur en eau ou teneur en humidité du bois (H) est souvent exprimée comme étant la masse de l'eau qu'il contient ramenée à la masse anhydre. H est une grandeur sans dimension souvent exprimée en pourcentage et pouvant facilement avoir des valeurs supérieures à 100%.

- Matériau orthotrope:

Les propriétés du bois varient selon la direction considérée, ce qui fait du bois un matériau anisotrope. À l'échelle macroscopique de quelques centimètres, le bois est considéré comme un matériau homogène et orthotrope. Il présente alors trois directions principales (longitudinale, radiale et tangentielle) et trois plans ligneux bien définis : le plan transversal (radial-tangentiel) qui est perpendiculaire à l'axe de la tige ; le plan radial (radial-longitudinal) qui est tangent aux cernes de croissance et le plan tangentiel (tangentiel-longitudinal) qui est parallèle aux cernes de croissance de la tige.

- Structure cellulaire:

La figure 1.1 montre les directions principales du bois et la structure tridimensionnelle générale des feuillus. La connaissance de ces caractéristiques est importante pour mieux comprendre les propriétés de ce matériau.

Une brève description des caractéristiques des éléments montrés à la figure 1.1 suit ci-dessous (Cloutier 2002):

- les éléments de vaisseaux sont des cellules spécialisées dans la conduction de la sève brute et sont présents seulement chez les feuillus. Les vaisseaux sont disposés les uns sur les autres et sont interconnectés par des ponctuations et cloisons perforées. La longueur et le diamètre des vaisseaux varient selon l'espèce, ce dernier est mesuré selon la direction tangentielle et varie de 20 μm jusqu'à 300 μm en fonction des espèces. Les parois latérales des vaisseaux sont abondamment ponctuées, la dimension et la disposition des ponctuations sont importantes lors du séchage et de la pénétration des substances dans le bois. Des thylls peuvent se développer normalement dans les vaisseaux de certaines espèces. Les vaisseaux contiennent parfois des dépôts de tannins, gommés, cristaux, etc. ;
- les ponctuations peuvent être définies comme une discontinuité dans la paroi cellulaire donnant naissance à une ouverture ;
- les fibres servent à la conduction de la sève brute et au support mécanique de la tige. Ce sont de longues cellules de faible diamètre, possédant des parois cellulaires épaisses mais ne possédant pas de cloison perforée dans les bouts. La proportion des fibres varie beaucoup entre les espèces et influence la résistance mécanique du bois ;
- le parenchyme axial (longitudinal) sert à l'entreposage et à la distribution de substances nutritives, pour cela, leur paroi est peu lignifiée et abondamment ponctuée. Les cellules de parenchyme sont connectées entre elles par des ponctuations simples ;
- Les rayons ont un rôle de conduction radiale et d'accumulation de substances de réserve. Chez les feuillus, la hauteur des rayons varie d'environ 20 μm (une cellule) jusqu'à 50 mm. La proportion en volume des rayons a un effet important sur la stabilité dimensionnelle, la formation de gerces et de fentes internes lors du séchage, la perméabilité et la résistance mécanique. Des contenus cellulaires (cristaux, silice, amidon, gommés, résines, tannins, huiles, latex, etc.) sont souvent présents dans les cellules des rayons.

- Matériau poreux:

Le « réseau cellulaire » qui est formé par les parois, les lumens et les ponctuations des différents éléments cellulaires fait du bois un matériau poreux. Quelques aspects

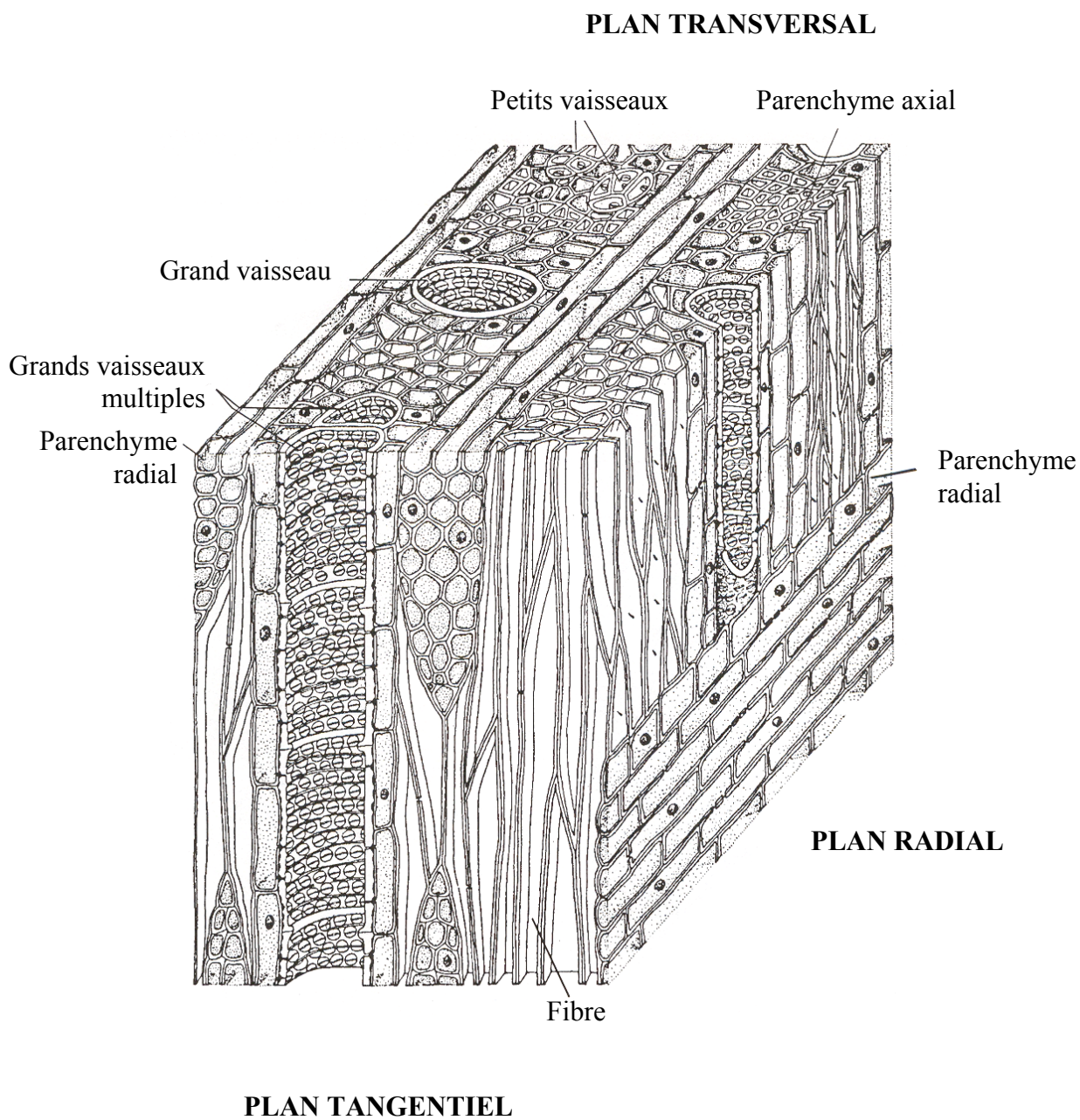


Figure 1.1. Structure tridimensionnelle générale des feuillus (d'après Fahn 1990).

quantitatifs qui caractérisent les matériaux poreux sont : la surface spécifique de la matrice solide, l'espace poreux effectif et la distribution des tailles des pores.

1.2 Relations bois – eau

1.2.1 Domaine hygroscopique

De par sa nature hygroscopique, le bois tend constamment vers un équilibre hygrothermique avec l'air qui l'entoure: à cet équilibre correspondent une teneur en humidité ainsi que des propriétés définies du bois (Djolani 1970).

Plusieurs grandeurs physiques, dépendantes les unes des autres, peuvent servir à caractériser l'air humide. Toutefois, la température et l'humidité relative de l'air (HR) sont les plus utilisées (Goulet et Djolani 1968).

L'humidité d'équilibre du bois augmente avec l'humidité relative de l'air et diminue avec l'élévation de la température. Ces mêmes variables affectent considérablement les principales caractéristiques physiques du bois. Les changements des propriétés du bois avec sa teneur en humidité sont qualifiés "d'effets de premier ordre de la sorption d'humidité" dans le bois (Djolani 1970).

Le bois vert contient généralement l'eau sous trois formes : l'eau liquide qui remplit partiellement ou totalement les cavités cellulaires; la vapeur d'eau dans les cavités cellulaires et l'eau dans les parois cellulaires, laquelle est intimement associée et combinée avec la structure de ces parois surtout à des faibles degrés d'humidité du bois. L'eau liquide est également appelée de l'eau libre et celle dans les parois cellulaires est appelée de l'eau liée. L'eau liquide est la première à sortir du bois vert durant le séchage car cette eau est retenue plus faiblement que l'eau liée. On suppose depuis longtemps que ce n'est qu'après la perte de l'eau liquide que l'eau liée commence, à son tour, à quitter les parois des cellules. Le point où seulement la vapeur d'eau est présente dans les cavités cellulaires et que les parois cellulaires sont remplies d'eau est appelé le « point de saturation de fibres (PSF)» ou « saturation des membranes (H_{sm}) ». Une discussion plus détaillée du PSF sera donnée à la section 1.2.5.

Le domaine hygroscopique du bois s'étend de l'état anhydre ($H=0\%$), qui constitue la teneur en humidité du bois à une humidité relative de l'air très faible ($HR \approx 0\%$), jusqu'au PSF

(aux environs de 30% $H_{\text{éq}}$ à 20°C), qui correspond à un équilibre en adsorption dans la vapeur d'eau saturée ($HR \approx 100\%$) (Hernández 1989).

1.2.2 Application des concepts thermodynamiques

Buckingham (1907) a été le premier chercheur à proposer l'idée que le mouvement d'eau dans les sols résulte de la différence de potentiel capillaire entre deux points du sol. Ce chercheur a considéré que le sol exerce une attraction suffisante pour maintenir l'eau malgré l'action de la gravité, et que cette attraction diminue à mesure que la quantité d'eau contenue dans le sol augmente. Il a proposé le terme 'potentiel capillaire' (ψ_{cap}) pour décrire cette attraction. Néanmoins, si la quantité d'eau contenue dans deux types de sol est la même, cela ne veut pas dire que l'état de l'eau soit nécessairement le même. Cela veut dire que le concept de potentiel capillaire ne nous permet pas de comparer, sur une même échelle, l'état de l'eau. Gardner et al. (1922) ont alors proposé de montrer la relation entre la pression de l'eau dans le sol et son potentiel capillaire. À partir de 1935, il y a eu plusieurs études sur le potentiel chimique (potentiel total) de l'eau dans le sol, par rapport à l'eau libre à une même température. Même si ces concepts expriment la même théorie, ils ont été appelés de façons différentes. Par exemple, Veihmeyer et Edlefsen (1937) ont utilisé le terme potentiel hydrique. Conséquemment, avec l'introduction du concept de potentiel hydrique et en utilisant les concepts thermodynamiques, l'eau dans un milieu peut être caractérisée en terme d'état d'énergie (Iwata et al. 1994).

Bien qu'initialement développé pour les sciences du sol, le concept de potentiel hydrique a aussi été utilisé pour les analyses de l'interaction entre l'eau et d'autres matériaux poreux. De fait, ce concept a eu une grande application dans les recherches sur le bois. L'utilisation de ce concept élimine certaines ambiguïtés dues à la détermination du point de saturation des fibres. Il permet de classer ainsi les différentes formes d'humidité du bois (eau libre, eau capillaire et eau hygroscopique) et permet aussi la comparaison quantitative, c'est-à-dire selon une échelle unique, de l'état de l'eau dans plusieurs types de bois (non traité, chimiquement modifié, etc.) (Zhang et Peralta 1999).

Le concept de potentiel hydrique (ψ) est dérivé de la thermodynamique classique. Il est défini comme suit:

$$\psi = \bar{G} - \bar{G}_0 \quad (1.1)$$

où \bar{G} = énergie libre de Gibbs spécifique de l'eau à l'état considéré ($\text{J kg}^{-1}_{\text{eau}}$);
 \bar{G}_0 = énergie libre de Gibbs spécifique de l'eau à l'état de référence ($\text{J kg}^{-1}_{\text{eau}}$).

L'état de référence généralement utilisé est une nappe d'eau libre et pure à la pression atmosphérique, à une hauteur donnée et à la température de l'eau à l'état considéré. À l'état de référence, on assume que ψ est nul (Cloutier 1991).

Le concept de potentiel hydrique est dérivé de la combinaison de la première et de la seconde loi de la thermodynamique classique avec la fonction de l'énergie libre de Gibbs. Le système bois-eau-air est revu comme un système de trois phases dans lequel seulement la phase "eau" est considérée. L'eau dans le bois, incluant les solutés dissous, est donc considérée comme étant un système propre. Étant donné que les mouvements d'eau dans le bois pendant le séchage sont extrêmement lents, ce système peut être considéré comme un système fermé en équilibre thermodynamique avec son milieu ambiant (Cloutier et Fortin 1991).

Le potentiel hydrique exprime fondamentalement la forme de l'énergie par unité de masse, en utilisant comme unité J kg^{-1} . Étant donné que l'eau est considérée incompressible, sauf à l'état quasi anhydre, sa densité est pratiquement indépendante du ψ ou de H . Pour cette raison, ψ peut être exprimé soit par unité de masse, soit par unité de volume. De cette façon, l'unité de ψ lorsque celui-ci est exprimé en énergie par unité de volume sera le Pascal (Cloutier et Fortin 1991).

Le potentiel hydrique ou potentiel total peut être exprimé comme la somme des contributions séparées des différents champs de force agissant sur l'eau dans le bois (Fortin 1979 ; Cloutier 1991 ; Iwata et al. 1994):

$$\psi = \psi_m + \psi_o + \psi_p + \psi_g + \psi_{e.f.} + \dots \quad (1.2)$$

où: ψ_m = potentiel matriciel, dû à l'effet combiné des forces de capillarité et de sorption;
 ψ_o = potentiel osmotique, dû à la présence de solutés dans l'eau du bois;
 ψ_p = potentiel de pression qui peut être relié aux effets de tension superficielles et/ou aux forces de van der Waals;
 ψ_g = potentiel gravitationnel qui tient compte de la gravité;
 $\psi_{e.f.}$ = potentiel dû à l'effet combiné des autres champs de force agissant sur l'eau du bois ;
 Les pointillés indiquent qu'il est théoriquement possible d'ajouter d'autres composantes.

Une description détaillée de chacune des composantes présentées dans l'équation 1.2 est donnée par Fortin (1979).

Comme nous l'avons mentionné, l'énergie libre est un concept important pour comprendre l'état de l'eau dans le bois. D'autres concepts thermodynamiques (l'enthalpie et l'entropie) sont importants pour mieux comprendre comment les molécules d'eau sont sorbées par les parois cellulaires du bois. Le deuxième principe de la thermodynamique définit la notion d'entropie (S^*) comme la mesure du désordre moléculaire d'un système. L'entropie augmente avec la température. En effet, cette dernière génère une agitation moléculaire qui conduit à un accroissement du désordre du système (Pérez et Romulus 1993). L'enthalpie peut être considérée comme l'énergie interne totale d'un système (Siau 1995). La relation entre l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre est exprimée par l'équation suivante :

$$H^* = G + TS^* \quad (1.3)$$

où: H^* = enthalpie;
 G = énergie libre (énergie de Gibbs)
 T = température du système
 S^* = entropie

L'expansion de la vapeur ou d'un gaz correspond à une diminution de l'énergie libre (augmentation du degré de désordre du système ou de l'entropie). Lorsque l'air est saturé, celui-ci est en équilibre hygroscopique avec l'eau à l'état liquide : ils ont la même énergie libre. L'air non saturé a une énergie libre plus faible que l'air saturé, ce qui génère un gradient d'énergie libre entre l'eau liquide et l'air aboutissant à l'évaporation de l'humidité additionnelle. Ce déficit d'énergie libre de la vapeur non saturée ou de l'eau sorbée peut être vu comme la force qui régit la diffusion d'humidité dans le bois (Siau 1995).

Certains travaux ont déterminé l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de l'eau sorbée dans le bois. Koumoutsakos et Avramidis (1999) ont observé que les changements en enthalpie (ΔH^*) et ceux en entropie (ΔS^*) sont toujours négatifs (en adsorption et en désorption). Cela montre le niveau élevé de la force d'attraction entre les molécules d'eau et les parois cellulaires. Ils ont aussi observé que les valeurs absolues de ΔH^* diminuent avec une augmentation de H_{eq} . Cela montre qu'avec l'augmentation de l'humidité les forces d'attraction des molécules d'eau diminuent. D'autre part, les valeurs absolues de ΔS^* diminuent avec l'adsorption d'humidité, ce qui peut être expliqué par une augmentation de l'ordre des molécules d'eau sorbées par le bois. Les valeurs absolues de ΔH^* et de ΔS^* étaient plus élevées en désorption qu'en adsorption, ce qui montre que les forces d'attraction moléculaires sont plus élevées dans le dernier cas. Avramidis (1992) a observé des résultats semblables pour les valeurs de ΔH^* et de ΔS^* . En ce qui concerne les changements d'énergie libre de Gibbs (ΔG), ces valeurs deviennent moins négatives avec une augmentation de la teneur en humidité et de la température. Cela peut être expliqué par la plus grande facilité à rendre les sites de sorption disponibles lors de l'augmentation de H .

L'enthalpie de chaque composante du système lors du séchage du bois a été déterminée par Tremblay et al. (1999). Ces auteurs ont conclu, qu'au début du processus, l'enthalpie de l'eau capillaire (H_{cap}) compte pour la plus importante proportion de l'enthalpie totale. Avec la diminution de l'humidité du bois, H_{cap} diminue et devient nulle au voisinage du PSF. L'enthalpie de l'eau liée et celle de la paroi cellulaire sont importantes dans tout l'intervalle d'humidité (de l'état vert jusqu'à l'état anhydre), mais la proportion de H^* totale expliquée par ces deux composantes devient plus importante avec la diminution de l'humidité du bois.

1.2.3 Hystérèse de la sorption d'humidité

Plusieurs travaux ont montré qu'à une température fixe et à une humidité relative de l'air donnée les équilibres atteints au terme d'une perte ou d'une prise d'humidité diffèrent sensiblement les uns des autres. Ce phénomène est désigné comme hystérèse de la sorption d'humidité.

L'adsorption désigne la fixation d'eau, soit au niveau moléculaire de la face interne d'un corps soit au niveau des capillaires présents dans les membranes. L'inverse, la perte d'humidité, est appelée la désorption. Le terme sorption s'applique lorsqu'aucune

distinction n'est faite entre ces deux états (Goulet et Fortin 1975). La présence de trois zones distinctes dans la courbe de sorption du bois indique que celle-ci est du type polymoléculaire, ces zones étant décrites comme suit:

- la zone à faibles valeurs de HR correspond à la fixation de la première couche de molécules d'eau sur les sites de sorption des membranes cellulaires, l'énergie de liaison est importante et les molécules d'eau peu mobiles,
- à des HR intermédiaires, les molécules d'eau viennent se fixer sur la première couche déjà absorbée, l'énergie de liaison diminue avec le nombre de couches,
- à des valeurs élevées de HR, voisinant 100%, les molécules adsorbées sur les différents sites vont interagir et former un film liquide continu sur la surface des pores (condensation capillaire). Lorsque le HR atteint 100%, la teneur en eau d'équilibre du bois correspondra à celle de la saturation intégrale.

La "boucle d'hystérèse de sorption d'humidité" du bois à température constante peut être observée aux figures 1.2 à 1.4, où les branches d'adsorption et de désorption ont chacune une forme sigmoïdale. Cette boucle, qui forme une pointe allongée aux basses humidités, voit sa largeur s'accroître progressivement, passer par un maximum à une humidité relative de l'air d'environ 70%, pour se terminer ensuite de nouveau en pointe. Le rapport des teneurs en humidité à l'adsorption (H_a) et à la désorption (H_d) ($v = H_a/H_d$) est appelé "rapport d'hystérèse". Celui-ci se révèle pratiquement constant pour des humidités relatives de l'air situées entre 30% et 80%.

La figure 1.2 montre le travail de Weichert (1963) qui a étudié l'effet de la température sur les isothermes de sorption d'humidité du bois de hêtre. On observe que l'hystérèse est fortement affectée par la température: à 50°C elle est déjà trois ou quatre fois moindre qu'à 25°C et elle disparaît à 75°C pour le cas de hêtre. Une diminution de la boucle d'hystérèse est également observée pour le bois d'érable à sucre lorsque la température passe de 5°C à 50°C (Djolani 1970).

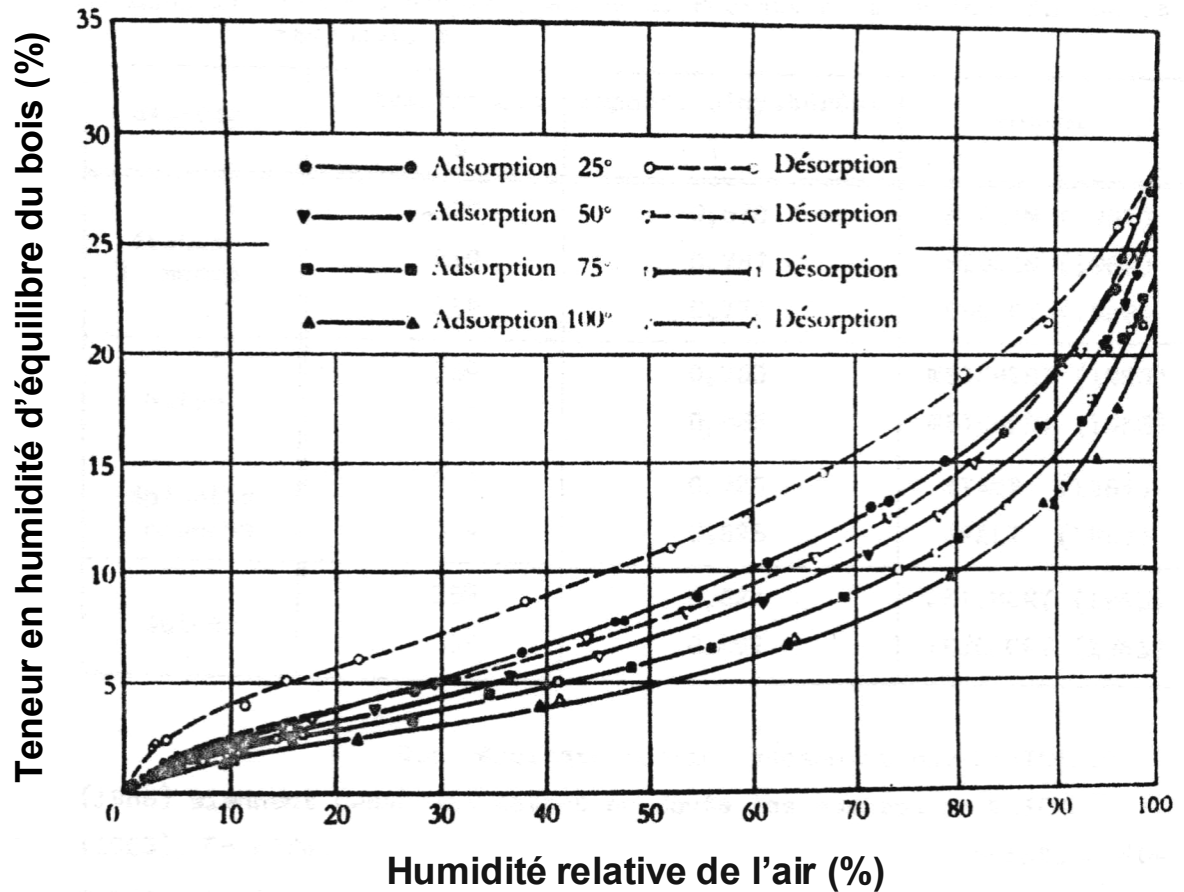


Figure 1.2. Isothermes d'adsorption et de désorption du bois de hêtre à 25°C, 50°C, 75°C et 100°C (d'après Weichert 1963).

Par contre, selon Engelhardt (1979), la boucle d'hystérèse du bois de hêtre devrait disparaître autour de 100°C, car les traitements thermiques diminuent sa capacité de sorption de façon irréversible, déjà à partir de 80°C. L'ampleur de ces effets dépend de l'intensité du traitement en termes de température, de l'humidité relative de l'air et de la durée, mais ils sont aussi liés à l'espèce ligneuse et aux dimensions de l'échantillon. L'hystérèse de la sorption apparaît comme un phénomène stable. Selon Djolani (1970), les oscillations de la température et de l'humidité relative de l'air affectent la largeur apparente de l'hystérèse, mais les effets réels sont faibles.

Djolani (1970) a constaté que les causes exactes de l'hystérèse de sorption ne sont pas encore bien connues. Selon cet auteur, une première théorie simple et encore acceptée pour expliquer la sorption d'humidité et l'hystérèse est celle d'Urquhart et Williams (1924). Elle fait appel essentiellement aux radicaux hydroxyles (OH^-) des matières ligno-cellulosiques: ces derniers sont les principaux responsables de la sorption des molécules d'eau qu'ils attirent mais ils tendent aussi, quoique à un degré moindre, à s'attirer les uns les autres c'est-à-dire à se saturer mutuellement. Ces dernières liaisons seraient plus nombreuses à l'état anhydre qu'à l'état saturé, ce qui explique en partie les effets de premier ordre de la sorption d'humidité dans le bois, entre autres sa plus grande résistance mécanique à l'état sec qu'à l'état humide. Toutefois, dans ces conditions, elles seraient aussi plus nombreuses à l'adsorption qu'à la désorption, rendant ainsi l'accès aux radicaux OH^- plus difficile dans le premier cas que dans le second, ce qui expliquerait également l'hystérèse de la sorption d'humidité. La boucle d'hystérèse pourrait également avoir comme origine les différents taux de cristallinité de la matière ligno-cellulosique, étant donné que ce taux diminue avec une augmentation de l'humidité relative de l'air (Ant-Wuorinen et Visapää 1960). Une autre théorie est celle de Malmquist (1958, 1959), qui suggère une structure qui serait différente à l'adsorption et à la désorption; plus exactement la matière ligneuse présenterait une plus grande cohésion dans le premier cas que dans le second. La plupart des hypothèses susmentionnées se rapportent à l'hystérèse obtenue à des faibles teneurs en $H_{\text{éq}}$. À des teneurs élevées de $H_{\text{éq}}$ (eau capillaire) le bois est un matériel inerte et stable, dans ce cas l'irrégularité des formes des espaces poreux et l'effet de la bouteille d'encre doivent être les principaux responsables de la forte hystérèse observée à des H élevées (comme montré à la figure 1.13, section 1.4.2.2).

La figure 1.3 présente les résultats de cinq essais de désorption du bois d'érable à sucre réalisés par Goulet (1968). Les essais 1, 2, 3 et 4 ont été faits sur des échantillons à l'état vert tandis que pour l'essai 5 les échantillons ont été préalablement conditionnés à une teneur en humidité au voisinage du PSF. On remarque qu'au-dessus de 60% (HR), les équilibres en désorption divergent en fonction de la saturation d'eau initiale. Quelques chercheurs ont considéré cette particularité comme étant propre à la première désorption (Higgins 1957; Spalt 1957; Stamm 1964). Skaar (1988) a attribué ce phénomène à une perte initiale irréversible de l'hygroscopicité du bois vert ou saturé d'eau. Toutefois, son

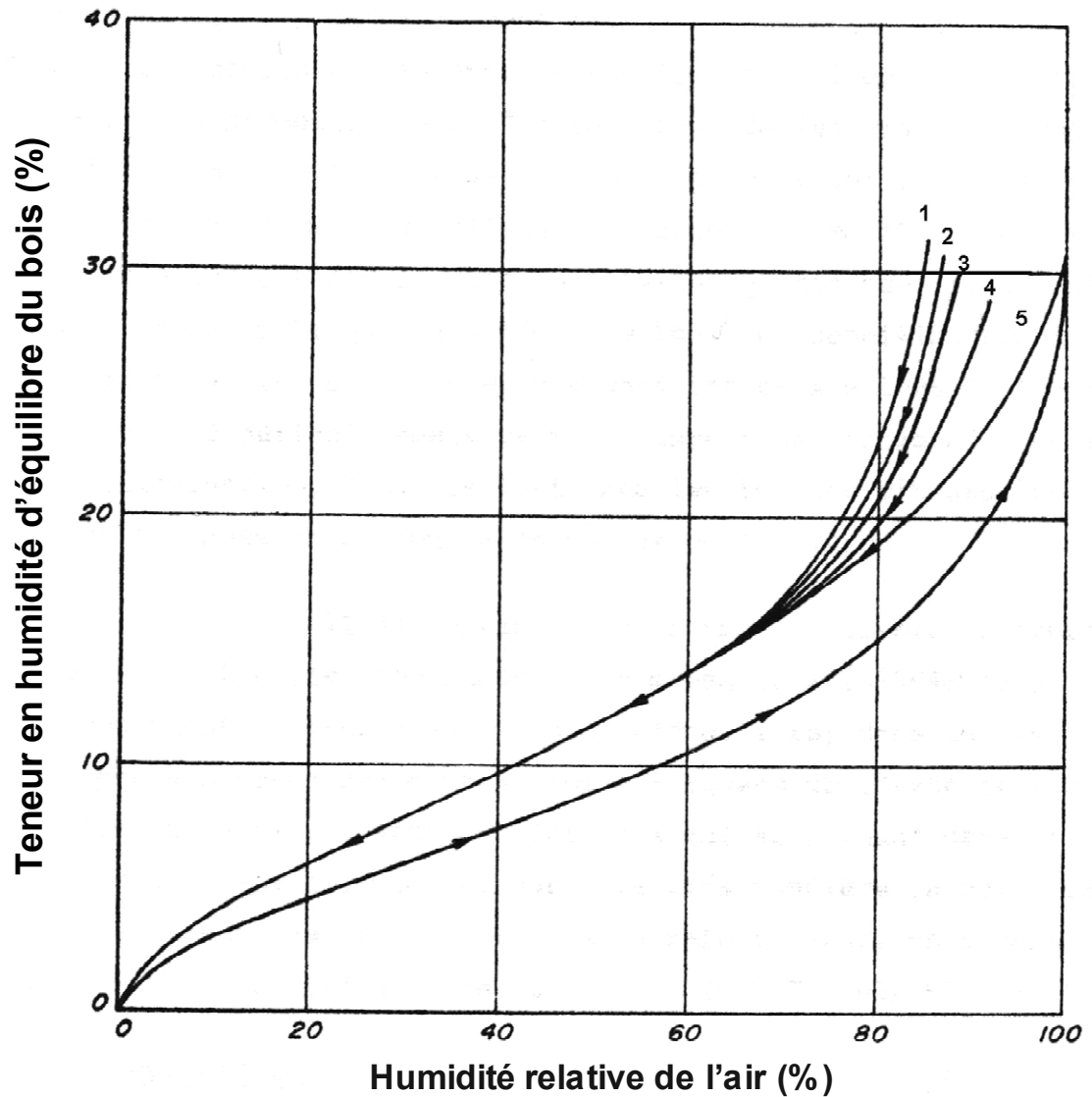


Figure 1.3. Teneur en humidité d'équilibre du bois d'érable à sucre en fonction de l'humidité relative de l'air à 21°C (d'après Goulet 1968).

caractère reproductible a été confirmé par plusieurs chercheurs (Goulet 1967; Fortin 1979; Hart 1984; Cloutier et Fortin 1991 ; Goulet et Hernández 1991, Hernández et Bizoñ 1994). Goulet (1967) a nommé ce phénomène "hystérèse à la saturation d'humidité". D'autre part, les essais 3 et 4 de la figure 1.3 ont été réalisés en utilisant des échantillons d'orientation longitudinale, tandis que l'essai 2 a été réalisé sur des échantillons d'orientation tangentielle. L'orientation et les dimensions des échantillons ne semblent pas affecter l'hystérèse de la sorption.

Peralta (1995) a étudié la sorption d'humidité du bois de tulipier (*Liriodendron tulipifera* L.) autant en adsorption qu'en désorption. Les diverses conditions à l'adsorption ont toujours été faites à partir de l'état anhydre. Par contre, la désorption a été réalisée suite à une adsorption ou saturation totale ou suite à des adsorptions intermédiaires (32%, 53%, 75% et 92% HR) (Figure 1.4). Le travail montre que les isothermes d'adsorption depuis l'état anhydre et de désorption depuis l'état saturé délimitent la boucle d'hystérèse et que les courbes de désorption intermédiaires peuvent atteindre n'importe quel point à l'intérieur de cette boucle. Il est aussi montré qu'il faut au moins 40% de changement d'humidité relative pour que les isothermes de désorption intermédiaires rejoignent la courbe de désorption limite et que seulement la courbe obtenue pour la désorption de 92 à 0% HR a présenté une forme sigmoïdale. Comme cela a déjà été observé par d'autres chercheurs, toutes les courbes de sorption ont présenté de l'hystérèse, même celle entre les teneurs les plus faibles d'humidité relative (32 à 0% HR). Une remarque doit être faite sur le travail de Peralta (1995) puisque la désorption dite totale n'a pas débuté à partir de la saturation intégrale du bois mais plutôt à environ 50% H. Ce facteur affecte nécessairement la forme initiale de la courbe de désorption.

1.2.4 Hygroscopicité du bois à des humidités relatives de l'air élevées

Les isothermes de sorption des figures 1.2 à 1.4 ont été extrapolées pour des humidités relatives au-dessus de 98%. Les méthodes de sorption utilisées dans ces travaux ne permettent pas d'obtenir un contrôle assez précis à ces niveaux de HR. Cependant, les données d'humidité d'équilibre du bois à des HR si élevées sont très importantes puisque c'est dans cette région que les forces capillaires et de l'eau liquide interagissent dans le bois.

La figure 1.5 montre deux isothermes de désorption du bois de chêne rouge, où l'axe de l'humidité relative de l'air est présenté en échelle logarithmique pour mieux étaler les valeurs à proximité du PSF. La comparaison entre les courbes de sorption de la figure 1.5 et celles de la figure 1.3 (obtenues par la méthode traditionnelle de solutions salines saturées) nous permet de signaler un important désavantage de la méthode traditionnelle : la partie de la courbe entre 98% et 100% HR est généralement extrapolée. Le résultat de cette

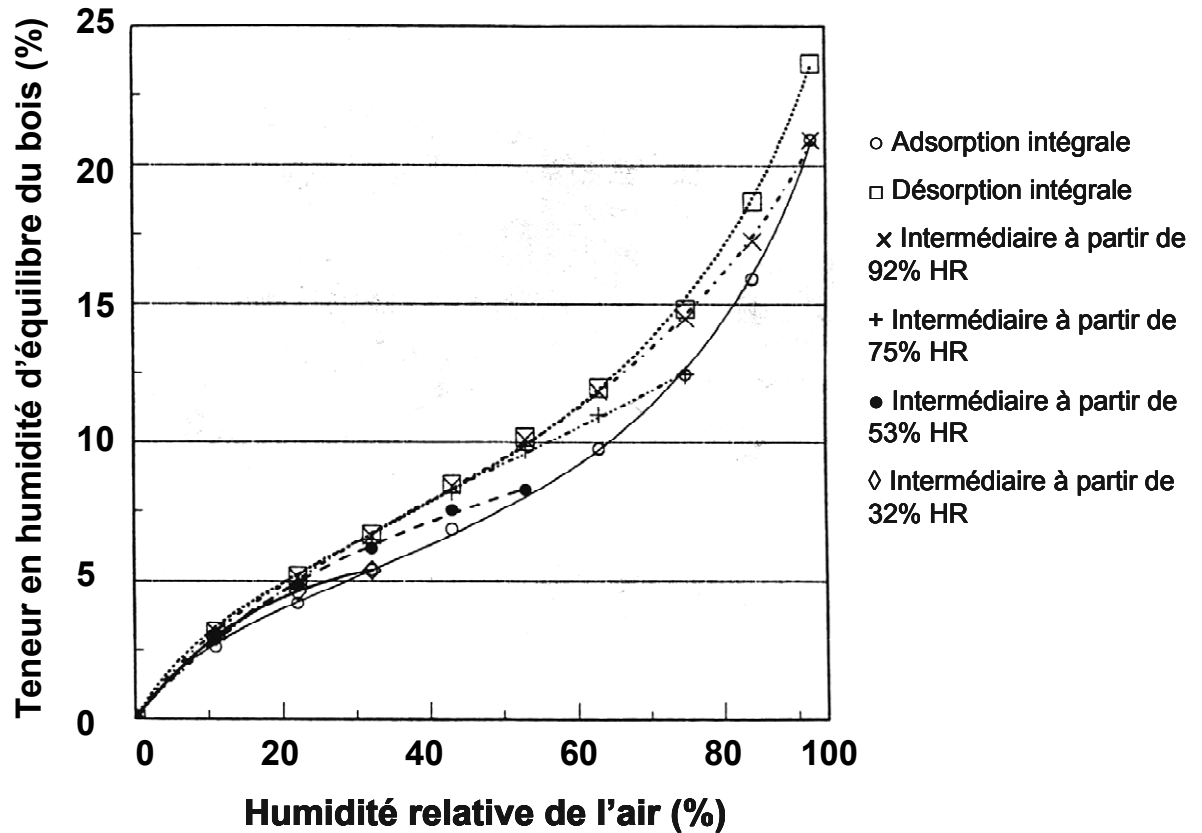


Figure 1.4. Courbes de sorption obtenues pour l'adsorption et la désorption intégrale et pour les désorptions intermédiaires à 30°C (d'après Peralta 1995).

extrapolation est une teneur en humidité d'environ 30% à 100% HR. Selon l'équation de Kelvin (équation 1.4, section 1.4.2.1) tous les pores doivent être remplis d'eau lorsque HR est égale à 100%, ce qui, en toute rigueur, implique une saturation intégrale du bois.

L'utilisation des méthodes qui assurent un contrôle adéquat de HR et qui rendent possible la détermination de la relation entre le potentiel hydrique (ψ), le potentiel chimique (μ), la pression capillaire (P_c) et la teneur en humidité dans le bois solide (H) au-dessus du PSF a fait l'objet de plusieurs études (Perem 1954; Stone et Scallan 1967; Griffin 1977; Fortin 1979; Spolek et Plumb 1981; Choong et Tesoro 1989; Cloutier et Fortin 1991). Les techniques généralement utilisées sont celles de la plaque sous tension, la plaque sous pression, la membrane poreuse et celle par centrifugation.

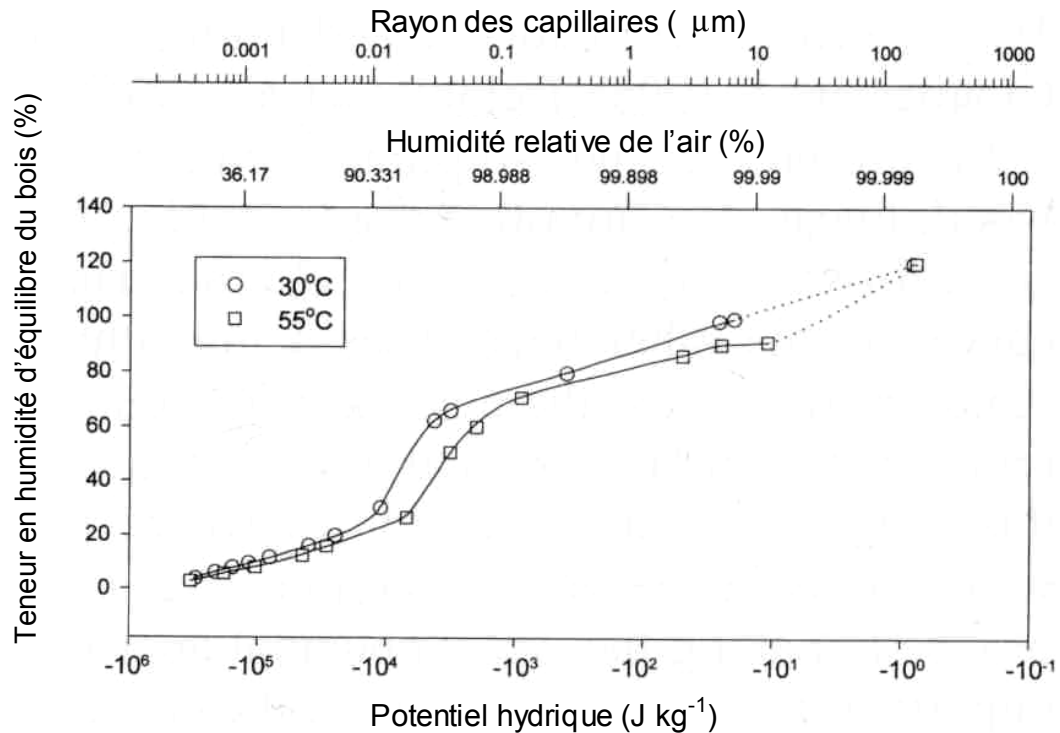


Figure 1.5. Isothermes de désorption en fonction du potentiel hydrique du bois de chêne rouge à 30°C et 55°C (d'après Zhang et Peralta 1999).

La technique de la plaque sous tension consiste à connecter la phase liquide de l'eau présente dans le bois avec l'eau liquide dans la plaque poreuse à une faible pression obtenue par une colonne d'eau. Les tensions qui peuvent être atteintes ou obtenues sont limitées par la taille et la largeur des pores dans la plaque poreuse et par des problèmes de formation de bulles d'air dans la colonne d'eau. La tension enlève l'eau du bois au travers de la plaque et est contraire aux forces de tension superficielle du bois. Différentes tensions appliquées au système produiront des teneurs en humidité d'équilibre différentes, dépendant de la grandeur et de la disposition des pores dans le bois (Fortin 1979). Généralement cette méthode est utilisée pour des pressions de 0 à 0,05 bar.

La technique de la plaque sous pression est similaire à celle de la plaque sous tension, mais le bois et la plaque sont placés ensemble dans un récipient et soumis à une pression positive du gaz pendant l'alimentation en eau sous pression atmosphérique au-dessous de la plaque poreuse (Cloutier et al. 1995). Une technique similaire appelée membrane poreuse est basée sur les mêmes principes que la technique de la plaque sous pression, mais une membrane

poreuse usuellement faite d'acétate de cellulose est utilisée au lieu de la plaque de céramique. La plus faible capillarité de la membrane permet d'appliquer des pressions allant jusqu'à environ 10000 kPa.

L'eau présente dans le bois peut être soumise à des forces de masse causées par l'action gravitationnelle développée par centrifugation. L'eau liquide coule du bois jusqu'à ce que les forces capillaires soient égales à la force de masse du bois. Puisque la force de masse est proportionnelle au carré de la vitesse angulaire de la centrifugation, la relation entre les forces capillaires et la teneur en humidité peut être établie en mesurant l'humidité d'équilibre atteinte à différentes vitesses angulaires. Toutefois, la force de masse est proportionnelle à la distance du centre de rotation de la centrifugeuse jusqu'au point considéré dans le bois. Ainsi, la force de masse appliquée à l'eau contenue dans le bois n'est pas uniforme. Cette technique a été utilisée par Perem (1954) pour déterminer le point de saturation des fibres et par Spolek et Plumb (1981) et Choong et Tesoro (1989) pour déterminer la relation entre la pression capillaire et la saturation dans le bois de 0 à 50 kPa et de 60 à 2110 kPa, respectivement.

Dans le présent travail la technique de la membrane poreuse sous pression est utilisée, laquelle permet de mieux contrôler la quantité de vapeur d'eau à des humidités relatives de l'air élevées, soit au-dessus de 96% HR. Cloutier et Fortin (1991), Hernández et Bizoñ (1994) et Zhang et Peralta (1999) ont montré une bonne correspondance entre les courbes de désorption obtenues à l'aide de la technique des solutions salines saturées et celle de la membrane poreuse sous pression. Il est alors possible d'obtenir des valeurs précises d'humidité d'équilibre à des valeurs élevées de HR. Ces méthodes donnent ainsi une boucle d'hystérèse qui s'élargit grandement à des humidités relatives de l'air élevées. La technique de la membrane poreuse sous pression (ou de plaque de pression) a aussi été employée avec succès par Robertson (1965), Stone et Scallan (1967), Griffin (1977), entre autres.

1.2.5 Point de saturation des fibres (PSF)

Le point de saturation des fibres (PSF) est une caractéristique importante du bois qui régit les changements de ses propriétés (Siau 1995; Skaar 1988). Cette caractéristique fut définie au début du siècle par Tiemann (1906) comme la teneur en humidité à laquelle les parois

des cellules sont complètement saturées tandis qu'il n'y a pas d'eau libre (ou liquide) dans les cavités cellulaires.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le PSF, chacune ayant un niveau de précision propre. Nous pouvons citer ainsi les suivantes:

- Courbes de sorption : extrapolation des isothermes de sorption en adsorption ($H_{\text{eq}} \times \text{HR}$) jusqu'à 100% HR. La difficulté de cette méthode est de contrôler l'humidité relative de l'air au-dessus de 98% HR, puisque des changements de température de l'ordre de 0,1°C peuvent avoir un effet significatif sur l'HR. Un autre facteur qui peut influencer la valeur du PSF est la condensation d'eau dans les cavités cellulaires: le bois présente des capillaires si petits qu'ils provoqueront la condensation à des valeurs d'humidité relative de l'air proches de 99% (Stamm 1971; Siau 1995).
- Plaque de tension (en adsorption): la différence entre cette méthode et d'autres méthodes de sorption est que les teneurs élevées de HR sont contrôlées avec une grande précision (Stamm 1971; Siau 1995).
- La teneur en humidité du bois influence de façon importante plusieurs de ses propriétés. L'hypothèse de que le PSF délimite le changement de plusieurs propriétés du bois est utilisée pour déterminer ce point. Quelques propriétés du bois utilisées pour déterminer le PSF sont le retrait et le gonflement volumique, la résistance mécanique, la résistance électrique, la transmission des rayons bêta, etc. Kelsey (1956) a mesuré les points d'intersection du retrait radial et tangentiel et a noté que dû à la non linéarité du retrait aux valeurs faibles et élevées d'humidité relative, seulement les mesures faites entre 35% et 65% HR doivent être utilisées pour déterminer ces points d'intersection.
- Technique de centrifugation pour forcer l'eau liquide à sortir du bois. L'utilisation de cette méthode sur des espèces imperméables peut générer des valeurs erronées (Perem 1954). Chong et Tesoro (1989) en utilisant la technique de centrifugation ont observé des valeurs de PSF plus élevées que 30%. Ils ont conclu que de l'eau liquide serait restée dans la structure du bois même avec des temps prolongés de centrifugation à une vitesse très élevée.
- Des techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) (Araujo et al. 1994) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Simpson et Barton 1991; Repellin et Guyonnet 2005) peuvent aussi être utilisées pour déterminer le PSF. Ces deux méthodologies se révèlent très intéressantes puisqu'elles mesurent directement la quantité d'eau liée aux parois cellulaires. Araujo et al. (1994) ont observé que le PSF déterminé par RMN est similaire à celui calculé à partir du modèle de sorption Hailwood-Horrobin. D'autre part, la technique de DSC donne des résultats semblables

à ceux obtenus par l'intersection du retrait volumique (Repellin et Guyonnet 2005).

Parmi les facteurs qui affectent le PSF, nous pouvons citer les suivants (Skaar 1988):

- La quantité d'extractibles exerce un effet inversement proportionnel sur le PSF, les extractibles agissent comme charge ou comme agents de remplissage des pores et même de blocage des voies d'accès à l'intérieur des membranes.
- Le PSF augmente avec la température jusqu'à 0°C, pour les températures entre 0°C et 140°C le PSF diminue à un taux moyen de 0,93% H par élévation de 10°C (Siau 1995).
- Le PSF augmente avec la diminution de la masse volumique du bois, particulièrement au-dessous de 400 kg m⁻³ (Feist et Tarkow 1967). Pour expliquer cela, Čudinov (1981) a partagé l'eau des membranes en humidité liée par attraction moléculaire (fonction des constituants du bois) et humidité liée par capillarité (fonction de l'espace disponible principalement à la surface interne des cellules et dans S2). L'humidité liée par capillarité serait intimement liée à la masse volumique du bois et conséquemment, un bois moins dense présenterait une plus grande quantité d'espaces disponibles et aurait un PSF plus élevé.
- Le fait que le PSF soit déterminé en adsorption ou en désorption a un effet marqué sur l'estimation de ce dernier, cet écart est de 8% à 10% H. Stone et Scallan (1967) ont déterminé que le PSF de l'épinette noire est de 40% H_{éq} par la méthode de plaque poreuse en désorption, valeur nettement supérieure à la valeur traditionnelle de 30% H_{éq}. Toutefois, plusieurs facteurs peuvent influencer et conséquemment causer des erreurs lors de la détermination du PSF en désorption, comme par exemple l'eau liquide qui peut rester « piégée » dans le lumen des éléments ligneux les moins perméables (rayons cellulaires) (Menon et al. 1987; Hernández et Bizoñ 1994).

On suppose normalement que le PSF est l'humidité en-dessous de laquelle les propriétés physiques et mécaniques du bois commencent à s'altérer en fonction de la teneur en humidité (USDA 1974; Siau 1995). Le PSF est l'humidité en-dessous de laquelle débutent les changements dimensionnels du bois et où les propriétés de résistance commencent à augmenter. Tel que mentionné ci-haut, des efforts ont été faits pour estimer sa valeur à partir de graphiques qui rapportent le retrait en fonction de la teneur en humidité (Kelsey 1956; Choong et Achmadi 1991; Chong et al. 1998; Repellin et Guyonnet 2005).

Bien que le PSF ait été étudié et défini depuis le début du siècle dernier, cette propriété demeure encore assez mal connue. Ainsi, il est généralement reconnu que l'humidité d'équilibre affecte plusieurs propriétés du bois en-dessous du PSF, tandis qu'au-dessus de celui-ci ces propriétés demeurent inchangées (USDA 1974; Skaar 1988). Ce paramètre est donc utilisé pour ajuster les cotes mécaniques du bois en fonction de H (USDA 1974), de même que pour les modèles d'ajustement de la masse volumique et du retrait du bois (Siau 1995; Skaar 1988).

Cependant, certains travaux laissent entendre que cette présomption ne se serait pas toujours réaliste. Stevens (1963) a montré que le retrait du bois de hêtre se présente même au-dessus de la saturation des membranes (Figure 1.6). Ses valeurs de retrait ont été obtenues à l'équilibre d'humidité de telle manière que la présence d'un gradient d'humidité comme étant la cause possible du début du retrait semble peu probable.

En étudiant la compression radiale du bois d'érable à sucre, Goulet (1968) a constaté que cette propriété est affectée à 37% $H_{\text{éq}}$, alors que la saturation des membranes de ce bois est d'environ 30% $H_{\text{éq}}$. Goulet et Hernández (1991) ont mesuré l'influence de la teneur en humidité sur la traction tangentielle du bois d'érable à sucre. L'allure des courbes obtenues par ces auteurs leur a permis de supposer que l'effet de l'humidité du bois pourrait se prolonger même au-dessus de la saturation des membranes. Hernández (1983) a indiqué que l'eau liquide pourrait être présent dans le bois même en-dessous de la saturation des membranes mais sans pouvoir apporter d'autres précisions.

Les figures 1.7 et 1.8, tirées du travail de Hernández et Bizoñ (1994), montrent clairement que le retrait et la résistance en direction tangentielle sont affectés même au-dessus du PSF. En désorption, la perte d'eau hygroscopique du bois d'érable à sucre a débuté à environ 42,5% $H_{\text{éq}}$. Cette dernière humidité devrait être fonction de l'espèce, notamment de la dimension et distribution des micro-pores dans le bois. Ce travail avait été fait avec l'érable à sucre seulement.

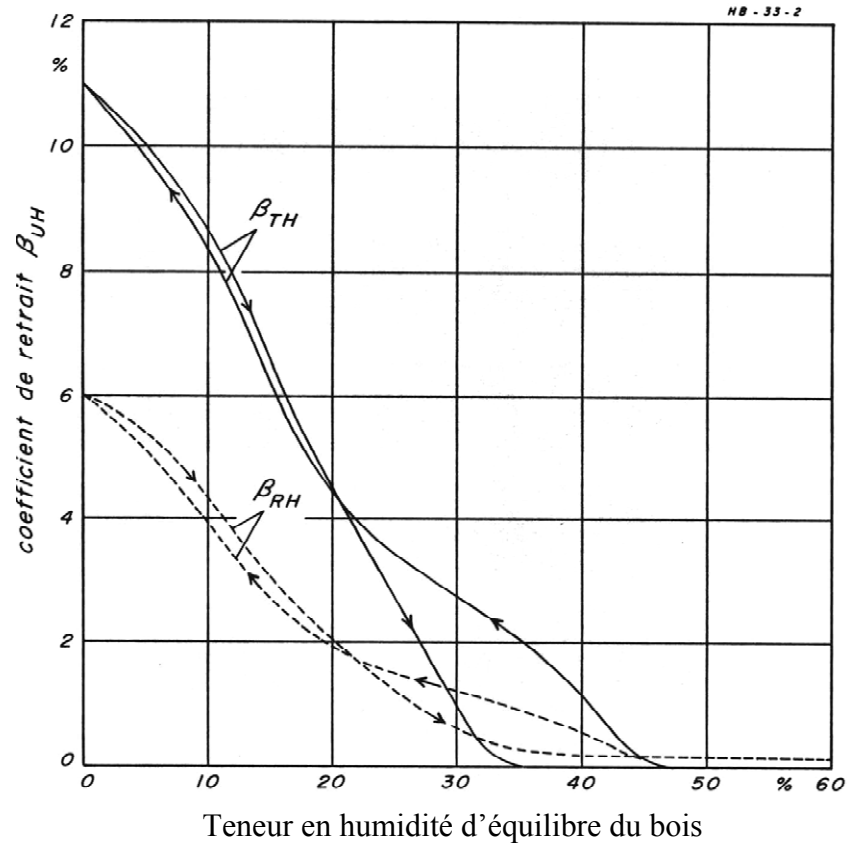


Figure 1.6. Retraits radial et tangentiel du bois de hêtre en fonction de son humidité d'équilibre en adsorption et en désorption à environ 25°C (d'après Stevens 1963).

Menon et al. (1987) ont utilisé la résonance magnétique nucléaire et des analyses anatomiques pour déterminer la localisation de l'eau dans le bois de sapin douglas et de cèdre de l'ouest à différentes teneurs en humidité. Les auteurs ont observé que même si l'eau liée commence à sortir des membranes cellulaires à environ à 31% H, il reste encore de l'eau liquide dans les rayons et les trachéides. L'eau liquide sortirait complètement des vides du bois seulement à 9% H (Figure 1.9). Les auteurs suggèrent alors que le concept de PSF soit réévalué.

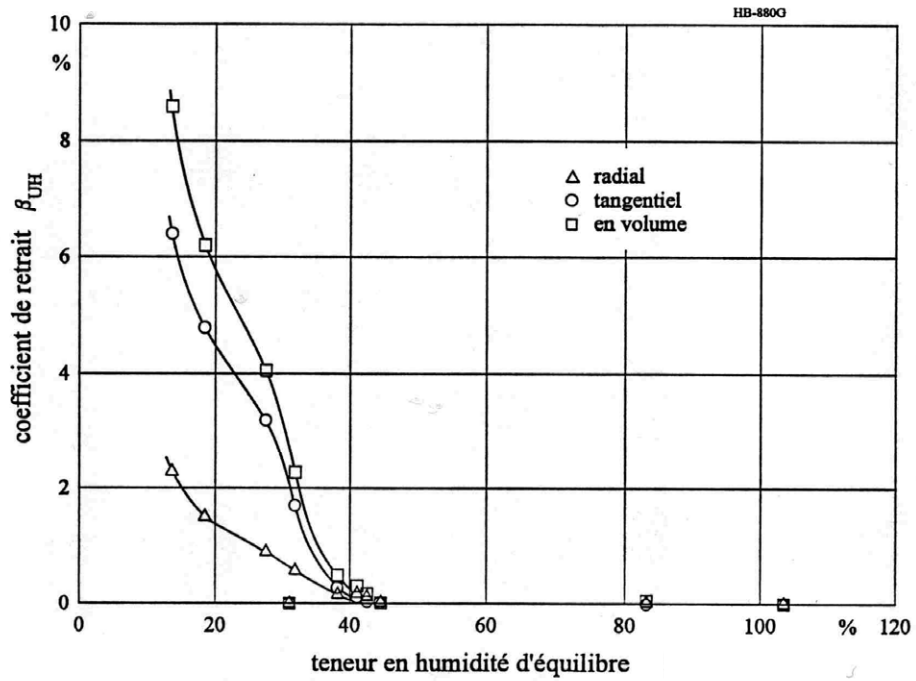


Figure 1.7. Coefficient de retrait du bois d'érable à sucre en fonction de sa teneur en humidité d'équilibre obtenue à 21°C (d'après Hernández et Bizoñ 1994).

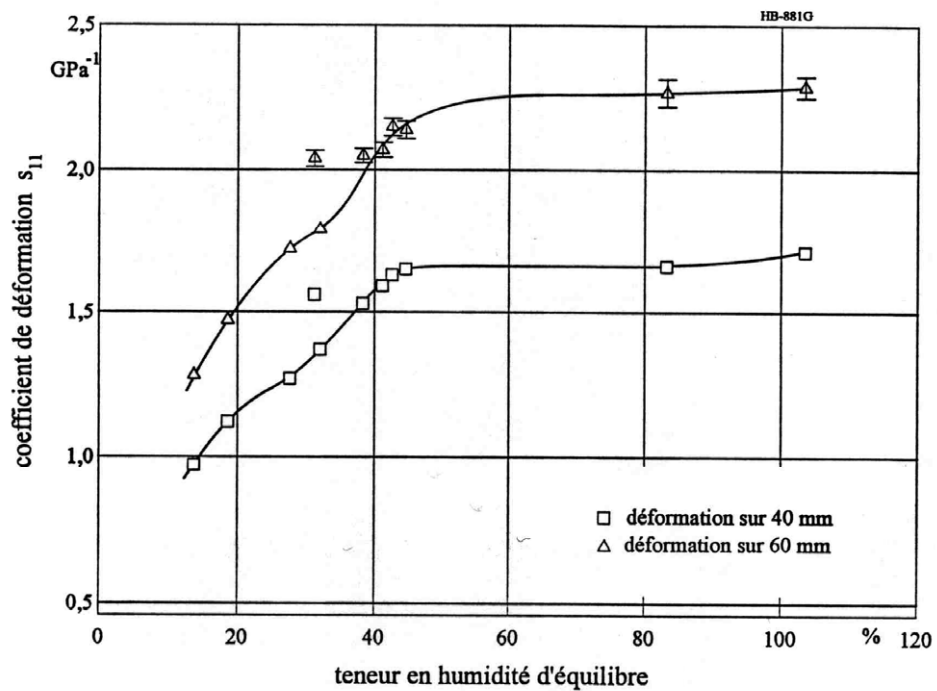


Figure 1.8. Déformabilité du bois d'érable à sucre en compression tangentielle en fonction de sa teneur en humidité d'équilibre à 21°C (d'après Hernández et Bizoñ 1994).

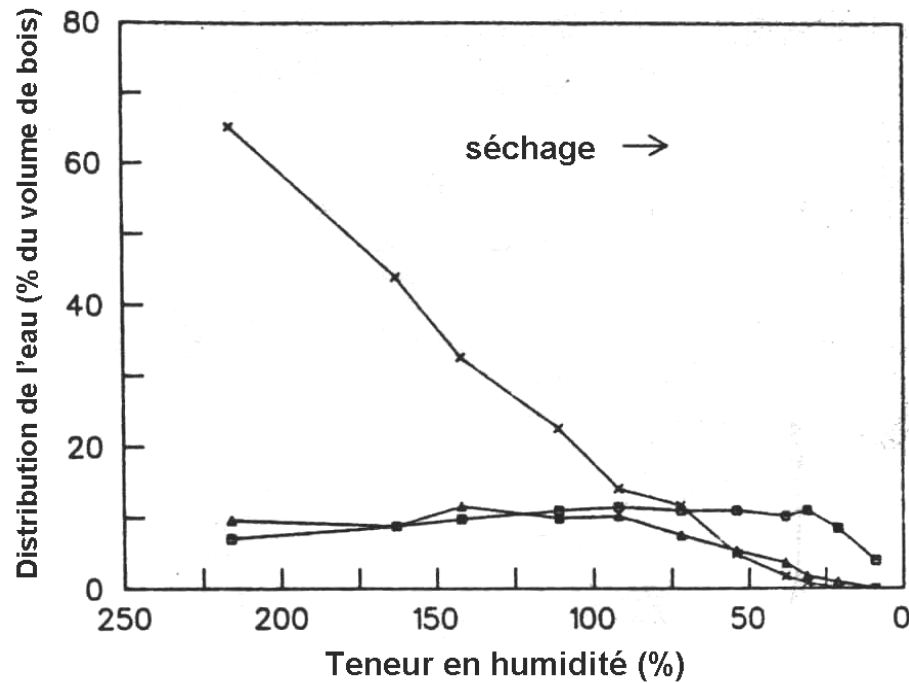


Figure 1.9. Distribution de l'eau à des différentes teneurs en humidité du bois de cèdre de l'ouest: (x) lumen des trachéides du bois initial, (▲) lumen des rayons et des trachéides du bois final et (■) membrane cellulaire des fibres (d'après Menon et al. 1987).

L'analyse des travaux susmentionnés semble indiquer que de l'eau liquide et l'eau liée co-existent encore dans un certain domaine d'humidité du bois en dessous du PSF. À cause de ce comportement, Siau (1995) et d'autres chercheurs (Menon et al. 1987; Hernández et Bizoñ 1994) ont reconnu que l'utilisation du terme PSF est erronée, car il ne s'agit pas d'un « point » spécifique.

Comme nous l'avons montré, un siècle après la définition du terme PSF, plusieurs incertitudes se posent sur ce concept. Pour cette raison, les teneurs en humidité concernées par le présent travail seront proches du PSF. Ce travail vise aussi étudier des espèces ayant différents plans ligneux dans le but de déterminer l'effet de la structure du bois sur les relations eau-bois au voisinage du PSF. Grâce aux résultats prometteurs obtenus par des techniques d'analyse non-destructives, l'un des objectifs de ce travail est d'utiliser la

technique de RMN pour déterminer les quantités des différents types d'eau dans le bois pour différentes teneurs d'humidité d'équilibre proches du PSF.

1.3 Propriétés dimensionnelles du bois

Dans l'utilisation du matériau "bois", hygroscopique et anisotrope, la connaissance des propriétés dimensionnelles se révèle très importante. Le gonflement et le retrait du bois sont le résultat de l'interaction entre l'humidité (gain ou perte, respectivement) et la matière ligneuse. Des changements dimensionnels ont lieu suite à une déformation interne du tissu ligneux. L'ampleur de ces déformations est influencée par le taux de séchage (retrait) et par le taux d'adsorption (gonflement).

La stabilité dimensionnelle du bois est un facteur important lors de son utilisation. Un bois stable présente de faibles changements dimensionnels dans des conditions d'oscillations d'HR et une faible tendance à se déformer (Torelli and Gorišek 1995; Choong et al. 1998). Noack et al. (1973) ont proposé le gonflement différentiel (g) dans le but de quantifier la stabilité dimensionnelle du bois. Ce paramètre indique le pourcentage de changement dimensionnel (tangential et radial) lors d'un changement d'humidité d'équilibre de 1%. Selon ce chercheur, g peut être considéré comme constant pour des teneurs en humidité du bois entre 7% et 20%, un intervalle important pour l'application pratique du bois. Un autre paramètre utile pour déterminer la stabilité dimensionnelle du bois est le facteur de gonflement (m). Selon Chafe (1987), ce facteur représente le changement de volume externe du bois dû au retrait ou au gonflement relatif au volume de l'eau correspondant au changement de teneur en eau (il est supposé que la masse volumique de l'eau liée est égale à celle de l'eau pure). Lorsque les dimensions des cavités cellulaires se maintiennent constantes pendant le retrait ou le gonflement, la magnitude du facteur m est égale à 1 (Stamm 1964; Skaar 1988). Une représentation graphique des changements de la valeur de m avec les changements de dimensions du lumen cellulaire est donnée à la figure 1.10.

Le phénomène de gonflement peut produire des microfissures ou la séparation permanente des tissus induits par une distribution hétérogène des forces de l'eau, conduisant à une déformation externe importante. Hernández et Bizoň (1994) ont suggéré que des échantillons ayant une teneur en humidité initiale de 14% et re-humidifiés rapidement par immersion dans l'eau distillée, pourraient avoir subi un effet négatif permanent des parois

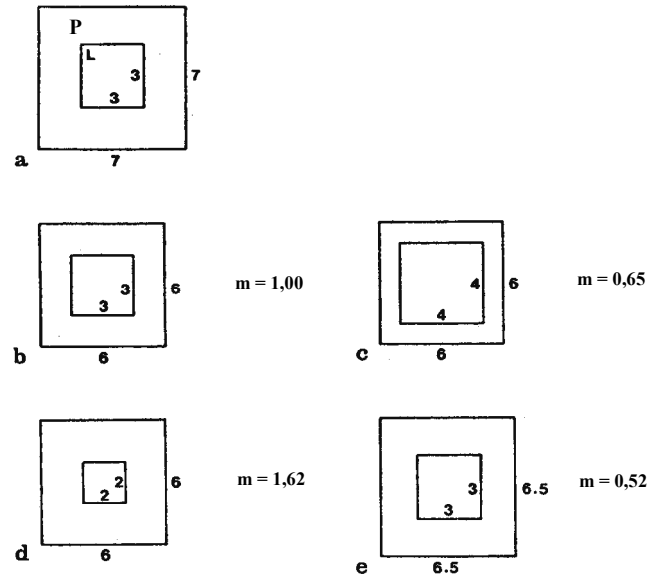


Figure 1.10. Représentation des changements des valeurs de m avec les changements des dimensions du lumen cellulaire. Le changement du volume d'eau est représenté par celui du volume de la paroi cellulaire. a) Fibre de bois gonflée par l'eau. P = paroi cellulaire ; L = lumen cellulaire. b) Fibre séchée où il n'y a pas eu de changement de volume du lumen pendant le retrait. c) Fibre séchée où il y a eu une augmentation du volume du lumen pendant le retrait. d) Fibre séchée où il y a eu une diminution du volume du lumen pendant le retrait. e) Hypothèse d'une fibre séchée au four (grande quantité de substances extractibles dans la paroi cellulaire), où le lumen n'a pas changé mais le retrait externe est inférieur à b, c ou d (d'après Chafe 1987).

cellulaires et causé un retrait tangentiel plus élevé du bois d'érable à sucre. Suite à cela, Naderi et Hernández (1997), ont comparé trois méthodes de saturation du bois d'érable à sucre ayant une teneur en humidité initiale de 14% H. Le gonflement et le retrait furent plus élevés lorsque les échantillons furent plongés directement dans l'eau. Le niveau de tensions internes fut plus fort que celui produit pendant un traitement de saturation plus doux. La direction radiale fut plus affectée que la direction tangentielle. Une méthode de saturation intermédiaire a produit des résultats similaires à ceux obtenus par le traitement de saturation plus doux. Ces résultats ont été pris en compte lors de la saturation préalable de nos éprouvettes.

D'importants aspects reliés aux propriétés dimensionnelles du bois, tels que l'anisotropie des variations dimensionnelles et l'influence des caractéristiques anatomiques sur ces propriétés, seront analysés en détail dans la section 1.4.1.

1.4 Relations entre les caractéristiques anatomiques et physiques du bois

1.4.1 Effet de la structure anatomique du bois sur ses propriétés physiques

Les caractéristiques anatomiques du bois exercent une grande influence sur ses propriétés physiques, comme par exemple le retrait et le gonflement du bois, la perméabilité du bois, la résistance mécanique, etc. Les effets de la structure anatomique du bois sur ses propriétés physiques (comme le comportement hystérétique en courbes de sorption au-dessus du PSF) sont étroitement liés à la porosité du bois.

Plusieurs travaux ont étudié la relation entre les espèces et les variations dimensionnelles. Par exemple, Mantanis et al. (1994) ont montré que le gonflement tangentiel des espèces résineuses (épinette 6,5%-7,3% ; sapin douglas 7,3%) est plus faible que celui des espèces feuillues (érable à sucre 10-12% ; tremble 9,1-10%), ce facteur est surtout dû à la masse volumique plus élevée de ces dernières. La relation entre la structure anatomique et la magnitude du retrait du bois a été étudiée par Trenard et Guéneau (1977). Ces auteurs ont conclu que la morphologie cellulaire à l'échelle microscopique (comme exemple les dimensions des lumens et l'épaisseur des parois) expliquent mieux le retrait que les grandeurs macroscopiques telles que la largeur des cernes. Leclercq (1981) en étudiant le bois de hêtre a constaté que le retrait volumique total s'accroît avec la proportion des fibres à faible lumen (rayon entre 2,5 et 3,7 μm), avec la longueur et le diamètre des fibres les plus étroits. Ce même retrait diminue avec l'accroissement du diamètre des fibres à lumen plus large (rayon entre 3,7 et 7,5 μm). Selon ce même auteur, la liaison retrait-épaisseur des parois explique aussi la liaison observée entre la masse volumique et le retrait. Keller et Thiercelin (1975) ont constaté que les gros rayons du bois de hêtre ont une action défavorable sur les retraits radial et tangentiel.

L'effet de la structure du bois et des substances extractibles sur le gonflement du bois d'acajou a été étudié par Arévalo (2002). Les paramètres anatomiques qui ont le plus affecté le gonflement radial et tangentiel du bois de cette espèce ont été la forme des rayons et des vaisseaux. Néanmoins, leur effet sur le gonflement du bois est moindre que celui des substances extractibles.

Plusieurs travaux ont aussi mis en exergue la proportionnalité existante entre le retrait et la masse volumique des bois présentant une faible quantité d'extractibles (Stamm 1964; Skaar 1988; Noack et al. 1973). Toutefois, la présence de substances extractibles dans les parois cellulaires augmente la stabilité dimensionnelle du bois, ce qui limite le retrait (Hernández 1989; Choong et Achmadi 1991; Mantanis et al. 1995; Arévalo 2002). Concernant l'effet de ces substances extractibles, Hernández (1989) a étudié ces effets sur les principales propriétés physico-mécaniques des bois tropicaux. Ce chercheur a observé que les substances solubilisées dans l'acétone seraient localisées principalement dans les membranes cellulaires, compte tenu du pouvoir gonflant de ce solvant. Ces composés apparaissent comme directement responsables des variations de l'humidité d'équilibre de même que du gonflement radial. Ainsi, des bois montrant des teneurs élevées en extractibles à l'acétone, sont moins hygroscopiques et moins gonflants que les espèces neutres.

Concernant l'étude du gonflement différentiel (g) et du facteur de gonflement (m), Arévalo (2002) a observé que, pour le bois d'acajou, la variation du facteur m peut être attribuée à la variation de la masse volumique, aux extractibles polaires et non-polaires et à la proportion des rayons et des vaisseaux dans le bois. Hernández (1989) a montré également que les extraits à l'acétone sont responsables de la stabilité hygroscopique de certains bois tropicaux, définie à l'aide du rapport de sorption (s). Par ailleurs, l'étude du gonflement différentiel (g) et du facteur de gonflement (m) a démontré que ces mêmes substances et celles solubles dans le méthanol ont un effet bénéfique propre sur la stabilité dimensionnelle de ces espèces.

En relation au caractère anisotrope du bois, le rapport moyen du changement dimensionnel pour toutes les espèces est d'environ 1/20/40 (L/R/T). Selon Skaar (1988), il y a quatre théories pour expliquer l'anisotropie transversale:

- la théorie des restrictions radiales, où les tissus radiaux limitent le mouvement radial d'autres cellules. Cette théorie est la plus ancienne et la plus populaire;
- la théorie de l'interaction bois initial/bois final, où le bois final a un retrait tangentiel plus élevé que le bois initial et il est également plus fort. Le bois initial serait alors forcé à avoir un retrait tangentiel plus élevé et par l'effet de Poisson, un retrait radial plus faible;
- les différences en retrait et en gonflement des directions tangentielles et radiales sont causées pour les différentes propriétés dimensionnelles des couches qui forment la paroi cellulaire, surtout les différences d'arrangement et de composition de la lamelle moyenne;
- les différents angles d'orientation des micro-fibrilles de la couche S2: cet angle serait plus élevé dans les parois radiales que tangentielles, ce qui génère une plus grande expansion des parois radiales suivant la direction tangentielle.

Selon Skaar (1988), plusieurs mécanismes peuvent causer l'anisotropie transversale du retrait/gonflement du bois et qu'ils ne sont pas les mêmes pour toutes les espèces. Par exemple, Gu et al. (2001) supportent que la théorie de l'angle d'orientation des micro-fibrilles de la couche S2 exerce un rôle important dans l'anisotropie transversale du bois de *Pinus sylvestris*. Yamamoto et al. (2001) ont déterminé la relation entre l'angle de micro-fibrilles de la couche S2 et le retrait du bois de *Pinus jeffreyi*. Ces auteurs ont constaté qu'avec un angle plus faible que 30% les retraits transversal et longitudinal sont de 7-8% et < 1%, respectivement. Avec un angle supérieur à 30% le retrait longitudinal augmente avec une augmentation de l'angle et le contraire se passe avec le retrait transversal, jusqu'à la situation extrême où le retrait longitudinal devient supérieur à celui transversal.

En ce qui concerne l'anisotropie du bois en relation à sa perméabilité, la structure anatomique du bois des feuillues en direction longitudinale fait que le mouvement de liquides suivant cette direction peut être, en ordre de grandeur, de 10 000 à 100 000 fois supérieur à celui dans les directions radiale et tangentielle (Siau 1995). Ce rapport est moins élevé pour les résineux et peut être expliqué un cheminement de proche en proche via les ponctuations de trachéides chez ces espèces, ce qui permet aussi une migration dans le plan transverse.

L'influence de la structure du bois sur les relations eau-bois a été le sujet de plusieurs travaux. Avec comme objectif principal l'amélioration de l'utilisation du bois, la plupart de ces études a porté sur la perméabilité du bois et sur les mouvements de l'eau à travers ce matériau (Stamm 1967; Behr et al. 1969; Tesoro et al. 1974; Thomas 1976; Gonzalez and Siau 1978; Murmanis and Chudnoff 1979; Choong and Tesoro 1989; Choong et al. 2001). Ces travaux ont montré l'important rôle des vaisseaux dans la perméabilité longitudinale et l'effet négatif des thylles et des dépôts de gommés. Tesoro et al. (1974) ont comparé la perméabilité de plusieurs espèces résineuses et feuillues et ont constaté que la plus faible perméabilité des résineux est probablement reliée au plus faible rayon effectif des pores, à la disposition différenciée des capillaires des résineux et à la présence de torus. Dans le cas des feuillus, les auteurs ont constaté que dans les espèces à zone poreuse et semi-poreuse environ 20% des espaces effectifs des pores du bois d'aulx ont été responsables pour environ 80% du mouvement de gaz; pour les espèces à pores diffus environ 30% des espaces effectifs des pores du bois d'aulx ont été responsables pour le même pourcentage de perméabilité au gaz. Les espèces à pores diffus ont présenté une proportion plus élevée de saturation. Cela serait dû au fait que les espèces à zone poreuse et semi-poreuse ont eu une proportion plus élevée d'espaces poreux occupés par de l'air emprisonné.

La présence de trois zones de perméabilité agissant en parallèle a été mise en évidence par Gonzalez et Siau (1978) pour du bois de hêtre et d'eucalyptus. Ces zones sont formées par différents types de cellules, où les plus perméables sont les vaisseaux, suivis par le parenchyme axial et les fibres et finalement une troisième zone imperméable qui correspondrait aux rayons. Ces résultats sont corroborés par ceux de Behr et al. (1969).

La structure anatomique du bois influence la façon dont l'eau est retenue dans ce matériau. Choong et Tesoro (1989) ont déterminé la pression capillaire des différentes espèces en utilisant la méthode de centrifugation à partir de la saturation intégrale des échantillons. Lors de la centrifugation des feuillus, la plupart de l'eau retirée vient des gros capillaires et la réduction de l'humidité du bois a été plus graduelle dans le bois à zone poreuse qu'à pores diffus en raison de la sortie graduelle de l'eau des pores de tailles différentes. Les espaces poreux des feuillus sont composés de fibres de faibles diamètres, avec ponctuations simples et non perforées, ce qui rend difficile la sortie de l'eau. Un autre facteur qui affecte

la sortie de l'eau des espèces feuillues est la présence de cellules de parenchyme qui peuvent retenir l'eau liquide.

1.4.2 Effet de la distribution des dimensions des pores sur l'hygroscopicité du bois

La connaissance de la structure poreuse d'un matériau est d'extrême importance pour son étude hygroscopique, principalement parce que l'adsorption et la désorption capillaire sont étroitement liées à la structure poreuse. Il faut donc tenir compte de la distribution de la taille des pores et également de leur configuration. Nous pouvons citer comme exemple les pores en forme de bouteille d'encre qui sont étroitement liés au phénomène d'hystérèse de la sorption à des valeurs de H élevées (Figure 1.11, section 1.4.2.1). À cause de ces facteurs, nous apportons un intérêt spécial dans le cadre de ce travail à la distribution des tailles des pores dans le bois et à la classification des pores selon la structure anatomique du bois.

1.4.2.1 Porosité et condensation capillaire

Les systèmes poreux des solides peuvent avoir des types très distincts. Les pores individuels peuvent varier grandement en taille et en forme dans un solide donné, et entre deux solides. Une caractéristique de grand intérêt est la largeur des pores, e.g. le diamètre des pores cylindriques. Une classification des pores selon leur largeur moyenne est donnée au tableau 1.1. La base de la classification du tableau 1.1 est que chacune des classes de largeur des pores correspond à des effets d'adsorption caractéristiques qui se manifestent dans les isothermes. Dans le cas des *micro-pores*, l'interaction potentielle est significativement supérieure à celle des pores plus larges à cause de la proximité des parois, et la quantité adsorbée (à une pression relative donnée) est augmentée. Dans le cas des *méso-pores*, il y a la condensation capillaire, qui est caractéristique de la boucle d'hystérèse. Dans le cas des *macro-pores*, ces derniers sont si larges qu'il est virtuellement impossible de tracer l'isotherme en détail parce que l'humidité relative est tout près de 100% (Gregg et Sing 1982).

Tableau 1.1. Classification des pores selon leur diamètre (d'après l'Union International de Chimie Pure et Appliquée, IUPAC 1972).

Largeur	
Micro-pores	Inférieure à $\sim 20 \text{ \AA}$ ($0,002 \text{ }\mu\text{m}$)
Méso-pores	Entre $\sim 20 \text{ \AA}$ et $\sim 500 \text{ \AA}$ ($0,002$ et $0,050 \text{ }\mu\text{m}$)
Macro-pores	Supérieure à $\sim 500 \text{ \AA}$ ($0,050 \text{ }\mu\text{m}$)

L'étude de la structure de méso-pores et de macro-pores est particulièrement importante pour les sciences du bois car la boucle d'hystérèse à des valeurs élevées de HR est reliée à la taille et à la distribution de ces derniers. L'étude des méso-pores est étroitement reliée au concept de la condensation capillaire dont son expression quantitative est donnée par l'équation de Kelvin. Cette équation est d'ailleurs à la base de tous les calculs de distribution des tailles des pores, soit:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2\mathcal{W}_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (1.4)$$

où : p/p^0 est la pression relative de la vapeur à l'équilibre;
 r_m est le rayon du capillaire;
 R est la constante des gaz parfaits;
 T est la température;
 γ est la tension superficielle et
 V_L est le volume molaire du liquide sorbé.

Si $K = \frac{\mathcal{W}_L}{RT}$ et en utilisant la forme exponentielle, l'équation 1.4 devient :

$$\frac{p}{p^0} = \exp\left(\frac{-2K}{r_m}\right) \quad (1.5)$$

Un facteur important à considérer lors de l'étude de la porosité du bois est l'effet de la bouteille d'encre, composé de pores interconnectés de taille variable. Dans ce cas, la répartition de l'eau dans les pores pour une valeur donnée d'humidité relative, donc de pression capillaire, sera différente en adsorption et en désorption (Figure 1.11). En effet, la variation de dimension entre les différents types de cavités connectées en série suggère que la désorption est contrôlée par les plus petits pores, et l'adsorption par les plus gros pores. Donc, la courbe de désorption est fortement influencée par le diamètre des canaux qui relient les cavités cellulaires, tandis que la courbe d'adsorption est surtout régie par le diamètre de ces cavités.

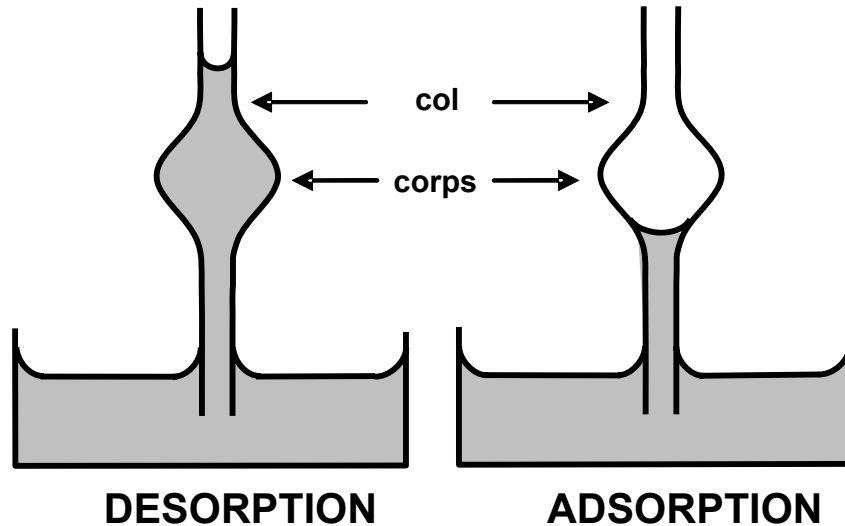


Figure 1.11. Pores du type de la bouteille d'encre.

1.4.2.2 Détermination de la distribution des dimensions des pores

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la distribution de dimensions des pores, telles que la porosimétrie au mercure, la méthode d'adsorption de gaz, la thermoporosimétrie, la résonance magnétique nucléaire, l'analyse des courbes de sorption, etc. (Hill et Papadopoulos 2001).

La porosimétrie au mercure est une des méthodes les plus courantes. Selon Washburn (1921), la pression nécessaire pour forcer l'entrée d'un liquide non mouillant (mercure) par un capillaire de section circulaire est inversement proportionnelle au diamètre du capillaire et directement proportionnelle à la tension superficielle du liquide et à l'angle de contact avec la surface solide. Si l'on suppose alors que le pore ou capillaire est cylindrique et l'ouverture de la section transversale est circulaire, la relation entre la pression appliquée (P) et la taille minimale du pore dans lequel le mercure pourra entrer est la suivante:

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1.6)$$

où : γ est la tension superficielle;
 r est le rayon du capillaire et

θ est l'angle de contact avec le substrat, dans le cas d'un liquide non mouillant la valeur de cet angle est entre 90° et 180° .

Lors de l'utilisation de l'équation 1.6, il est généralement supposé que $\theta = 130^\circ$ et $\gamma = 0,485 \text{ N m}^{-1}$ (interface mercure/air à 20°C). Les résultats obtenus dans le cas du bois sont une estimation des dimensions des différents éléments car l'équation 1.6 fait l'hypothèse que ces derniers sont tous circulaires.

La dimension de l'échantillon dans le sens longitudinal est très importante dans l'analyse de la porosimétrie au mercure, puisque dans le cas des dimensions qui sont plusieurs fois plus grandes que la longueur moyenne des fibres, la plus grande partie des éléments du bois n'est pas sectionnée et le mercure doit, pour les atteindre, emprunter les voies habituelles de communication, c'est-à-dire les ponctuations de toutes les tailles. Trenard (1980) a étudié l'effet de la dimension de l'échantillon sur les résultats obtenus lors de la porosimétrie au mercure sur quatre espèces ligneuses, avec un spectre de pores analysé dans le bois qui s'étend d'environ $0,0014 \mu\text{m}$ à $170 \mu\text{m}$. Les mesures furent réalisées d'une part sur des coupes minces ($240 \mu\text{m}$ pour le hêtre, épaisseur nettement inférieure à la longueur minimale des fibres, ce qui assure la pénétration du mercure), d'autre part sur des échantillons de 10 mm dans le sens longitudinal. La pénétration du mercure dans des coupes minces a été totale, tandis qu'elle fut estimée à 46% pour des échantillons de 10 mm . Il a été constaté également que la pénétration de mercure n'était plus complète déjà pour des échantillons de 1 mm de longueur. La figure 1.12 montre les courbes porosimétriques du hêtre sur coupes de $240 \mu\text{m}$ d'épaisseur et la répartition par classes des tailles de cavité obtenues par analyse de texture.

Stayton et Hart (1965) ont utilisé la porosimétrie au mercure pour déterminer la distribution des tailles des pores de trois espèces de conifères. Des pores de $0,06 \mu\text{m}$ ont été pénétrés par le mercure en utilisant une pression de $20,7 \text{ MPa}$ (3000 psi). Stone et al. (1966) ont analysé plusieurs espèces de bois et de la pâte de cellulose à l'aide de la porosimétrie au mercure. Ces auteurs ont constaté qu'une pression maximale de $0,7 \text{ MPa}$ (100 psi) a permis de remplir de pores de jusqu'à $2 \mu\text{m}$ de diamètre. Cependant, aucun de ces travaux n'a étudié la pénétration des micro-pores présents dans les parois cellulaires. Bariska (1975), en analysant des éprouvettes de hêtre de $320 \mu\text{m}$ dans le sens longitudinal, a constaté que des micro-pores avec un diamètre d'environ $0,08 \mu\text{m}$ ont été présents dans la membrane cellulaire. Les appareils plus modernes permettent maintenant d'atteindre des niveaux de

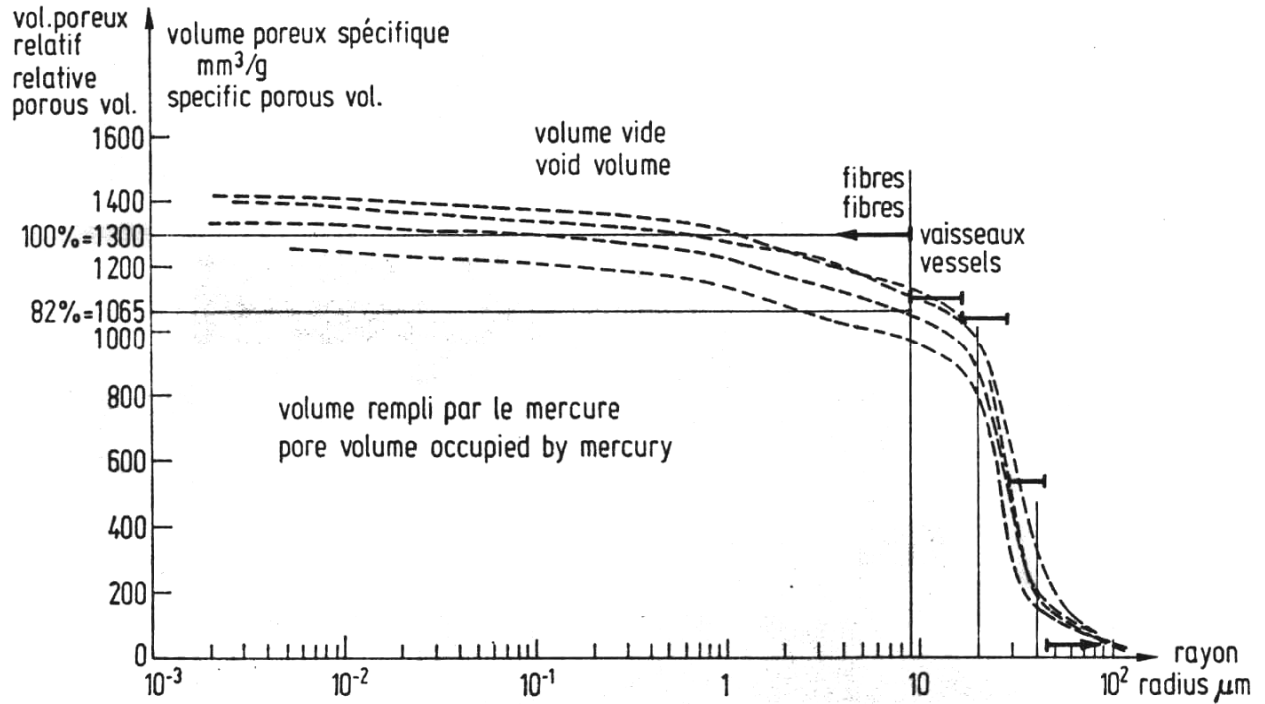


Figure 1.12. Courbes porosimétriques du hêtre sur coupes de 240 μm d'épaisseur et la répartition par classes des tailles des cavités obtenue par analyse de texture (d'après Trenard 1980).

pression ayant jusqu'à 414 MPa (60000 psi), où des pores avec un rayon de 0,0015 μm peuvent être théoriquement remplis (Hill et Papadopoulos 2001).

Tel que discuté dans la section 1.4.2.1, il est possible de déterminer la distribution des dimensions des pores en utilisant la relation existante entre la pression appliquée (P_m) et la structure capillaire du bois. Le potentiel hydrique (ψ) est directement relié à la pression hydrique équivalente (P_m) appliquée sur le côté de l'échantillon qui est en contact avec la plaque ou la membrane poreuse.

$$\psi = -\bar{V}_w P_m \quad (1.7)$$

où : ψ est le potentiel hydrique (J kg^{-1});

\bar{V}_w est le volume spécifique de l'eau ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) et

P_m est la pression hydrique équivalente (Pa).

L'équation 1.6 peut être utilisée pour décrire la relation existante entre la pression appliquée (P_m) et la structure capillaire du bois. En utilisant les équations 1.6 et 1.7, on obtient:

$$\psi = -\frac{2\gamma\bar{V}_w}{r} \cos \theta \quad (1.8)$$

Le tableau 1.2 montre la relation entre le potentiel hydrique, l'humidité relative de l'air et le rayon capillaire. Les rayons capillaires ont été obtenus à partir de la formule 1.8, en considérant $\theta = 0^\circ$ et $\gamma = 0,072 \text{ N m}^{-1}$ (interface eau/air à 25°C).

La relation 1.8 a été appliquée pour déterminer la taille des pores sur le bois (Cloutier et Fortin 1991; Tremblay et al. 1996; Defo et al. 1999) et sur d'autres matériaux comme par exemple le sol (Homshaw et Cambier 1980; Prost et al. 1998; Yeates et al. 2002). Néanmoins, l'utilisation de cette équation peut se révéler inefficace pour des faibles teneurs en humidité. En effet, dans ces cas le potentiel hydrique est davantage affecté par les forces de sorption que par les forces capillaires. De plus, à des faibles teneurs en humidité, les rayons calculés ont des dimensions proches de celles de la molécule de l'eau, et dans ce cas le concept de tension superficielle ne peut plus s'appliquer (Barkas 1949; Cloutier et Fortin 1991).

La figure 1.13 montre la courbe de sorption obtenue par Fortin (1979), où la partie de la boucle d'hystérèse qui s'élargie grandement à des humidités relatives de l'air élevées est causée par la présence du phénomène de la bouteille d'encre (section 1.4.2.1) qui est provoqué par la variation de la dimension des capillaires du bois.

Les figures 1.14 à 1.16 montrent les résultats des travaux de Cloutier et Fortin (1991), Tremblay et al. (1996) et de Defo et al. (1999). Ces travaux ont utilisé la relation existante entre le ψ et la taille des pores afin de déterminer la proportion du volume des pores (λ) et la distribution différentielle de la taille des pores ($\delta\lambda/\delta r$) dans le bois.

Tableau 1.2. Relation entre le potentiel hydrique et le rayon capillaire à 25°C.

Potentiel hydrique		Humidité relative	Rayon (μm)
Bar	kPa	(%)*	
- 0,1	- 10	99,993	14,44
- 0,15	- 15	99,989	9,60
- 0,17	- 17	99,988	8,47
- 0,2	- 20	99,985	7,20
- 0,3	- 30	99,978	4,80
- 1	- 100	99,927	1,44
- 3	- 300	99,782	0,48
- 5	- 500	99,637	0,29
- 7	- 700	99,492	0,21
- 20	- 2000	98,557	0,072
- 40	- 4000	97,134	0,036
- 45	- 4500	96,782	0,032
- 50	- 5000	96,431	0,029
- 60	- 6000	95,733	0,024

* valeur obtenue par la formule : $\psi = \frac{RT \ln h}{M_w}$ où: ψ est le potentiel hydrique (J kg^{-1}); M_w est la masse moléculaire de l'eau ($18 \times 10^{-3} \text{ kg}_{\text{eau}} \text{ mol}^{-1}$); R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T est la température (K) et h est la pression de vapeur relative de l'eau dans le bois.

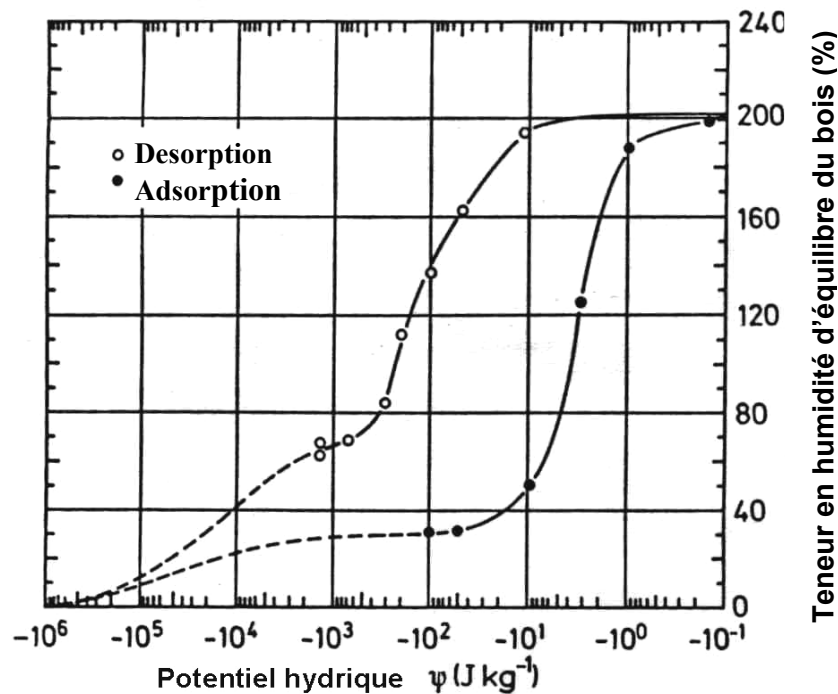


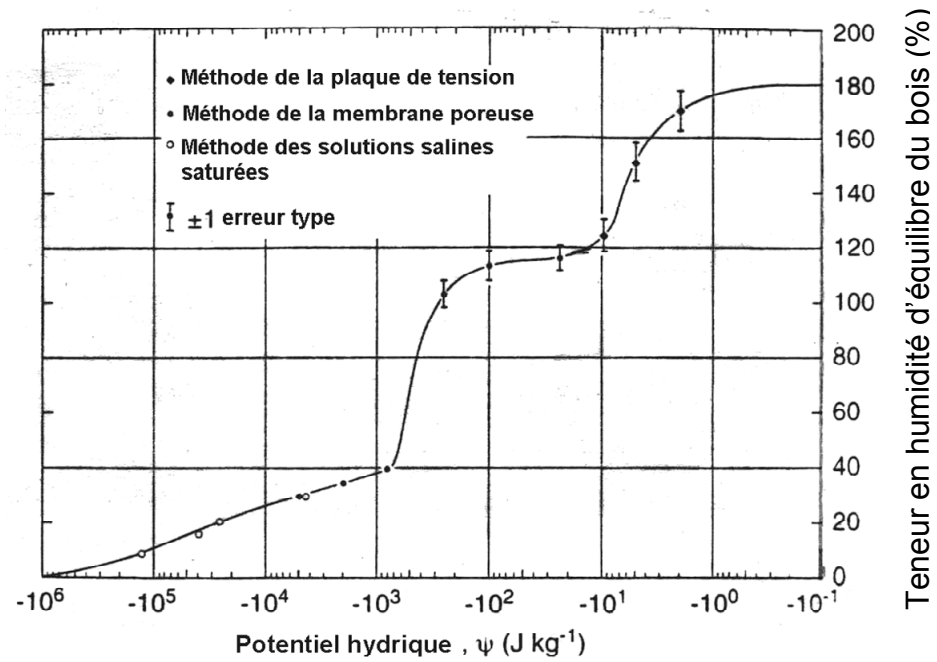
Figure 1.13. Humidité d'équilibre du bois en fonction du potentiel hydrique pour le bois d'aulne de l'ouest à 21°C (d'après Fortin 1979).

Les figures 1.14 et 1.15 montrent la relation entre la teneur en humidité d'équilibre et le potentiel hydrique ($H_{\text{éq}} - \psi$) ainsi que la distribution des tailles des pores des bois de peuplier faux-tremble (Cloutier et Fortin 1991) et de pin rouge (Tremblay et al. 1996). Contrairement au pin rouge, la relation $H_{\text{éq}}-\psi$ du peuplier faux-tremble montre un plateau très marqué entre 110% et 120% $H_{\text{éq}}$. La distribution des tailles des pores (Figure 1.14 B) de cette espèce permet d'expliquer la présence de ce plateau, à savoir le fait de que seulement 10% du volume des pores ont une dimension entre 0,5 et 10 μm . Pour le pin rouge, la quantité des pores qui présentent une dimension entre 0,5 et 10 μm est d'environ 32%. Une distribution des pores plus uniforme, comme c'est souvent le cas chez les conifères, peut expliquer l'absence du plateau dans la relation $H_{\text{éq}}-\psi$, tel que montré à la figure 1.15 A.

La figure 1.16 montre la distribution des tailles des pores pour l'érable à sucre (Defo et al. 1999). On observe que lorsque la désorption a débuté, 34,5% des pores étaient vides et que ces pores ont une taille effective supérieure à 6,8 μm . Cette espèce présente 21% des vaisseaux avec un diamètre de 20 μm à 100 μm , ce qui signifie que tous les vaisseaux étaient vides lorsque la désorption a débuté.

Choong et Tesoro (1989) ont utilisé la méthode de centrifugation pour étudier la relation entre la pression capillaire et la teneur en humidité du bois sur huit espèces de différentes structures poreuses. La figure 1.17 montre que la pression capillaire augmente significativement à mesure que le rayon du capillaire diminue. Avec un rayon capillaire plus petit que 10 μm , la pression relative des capillaires est plus faible que 1, et l'humidité d'équilibre sera au-dessous du PSF. Tel que mentionné à la section 1.2.5 cette méthode n'est pas adéquate pour la détermination du PSF.

(A)



(B)

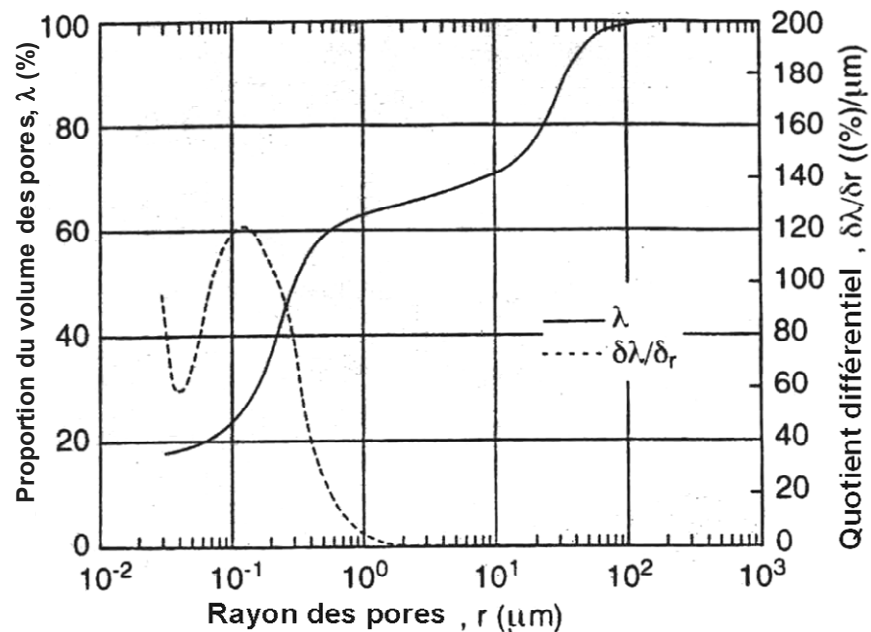


Figure 1.14. Relation entre les courbes de sorption et de porosité du bois de peuplier faux-tremble. (A) Teneur en humidité d'équilibre du bois \times potentiel hydrique. (B) Distribution des tailles des pores (d'après Cloutier et Fortin 1991).

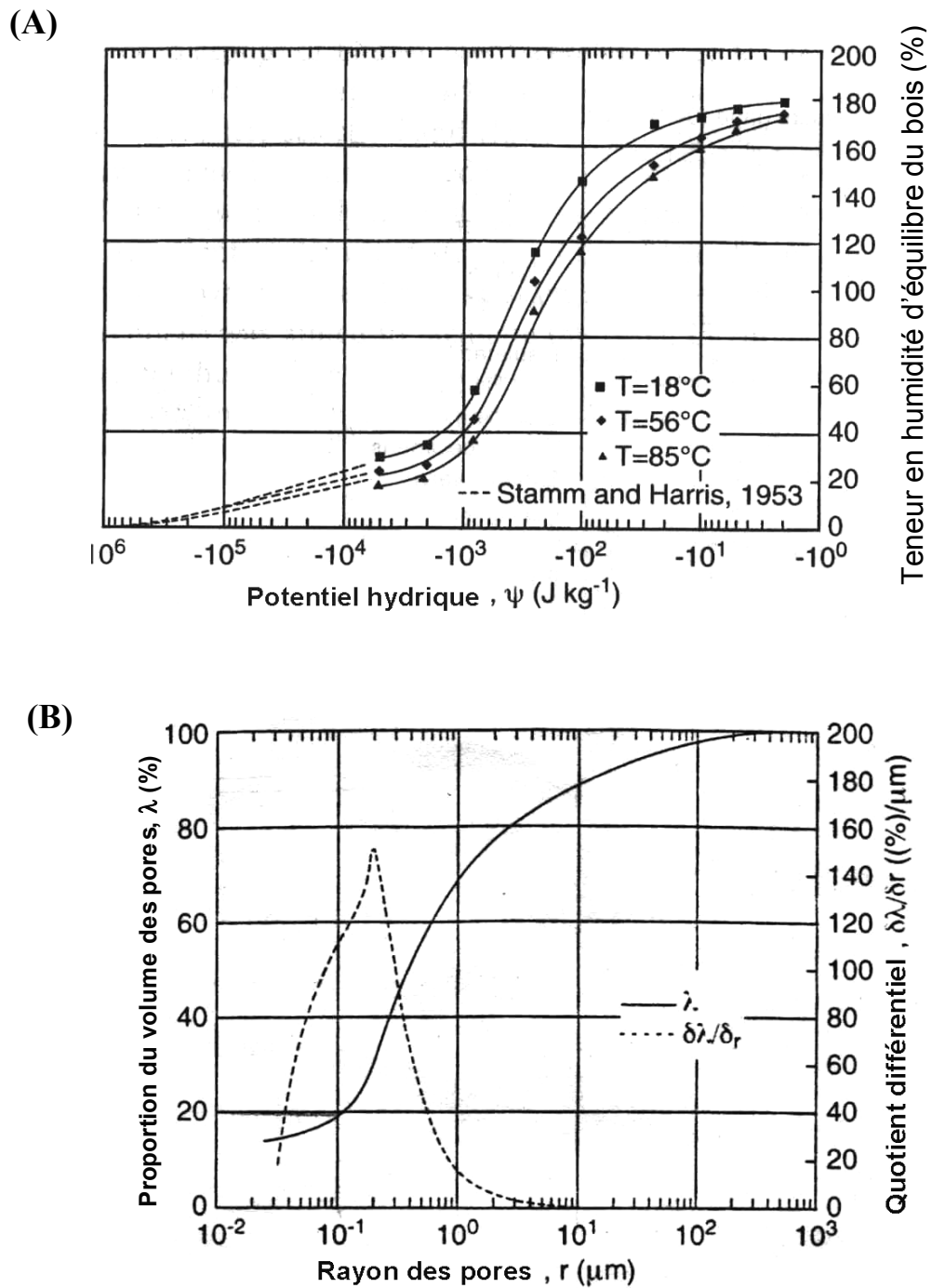


Figure 1.15. Relation entre les courbes de sorption et de porosité du bois de pin rouge. (A) Teneur en humidité d'équilibre du bois vs potentiel hydrique. (B) Distribution des tailles des pores (d'après Tremblay et al. 1996).

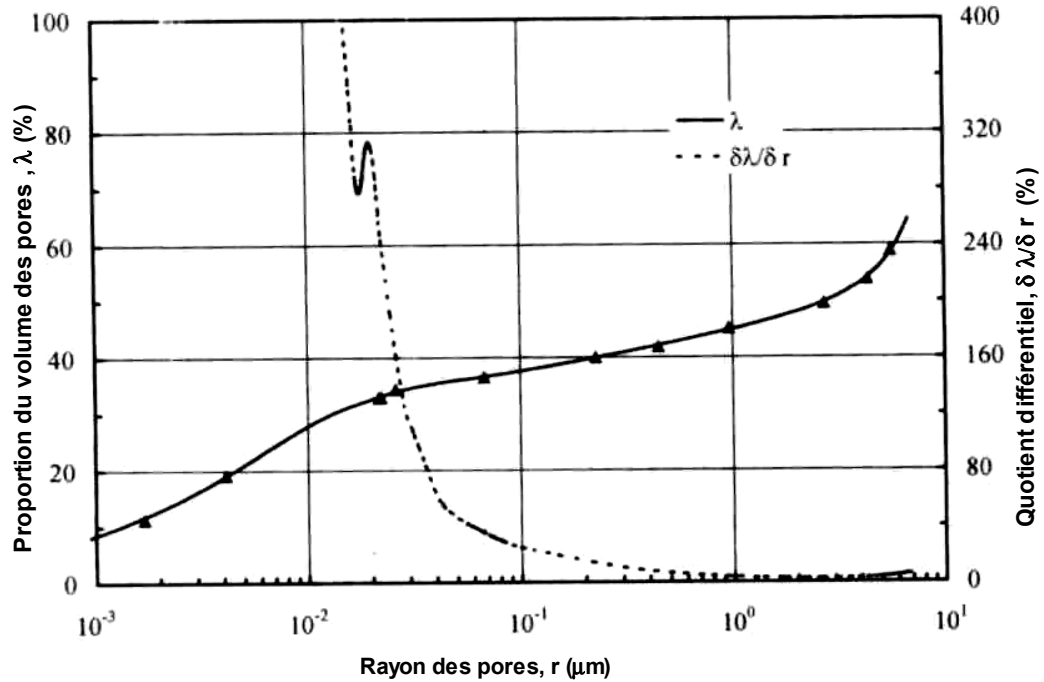


Figure 1.16. Distribution des tailles des pores d'érable à sucre (d'après Defo et al. 1999).

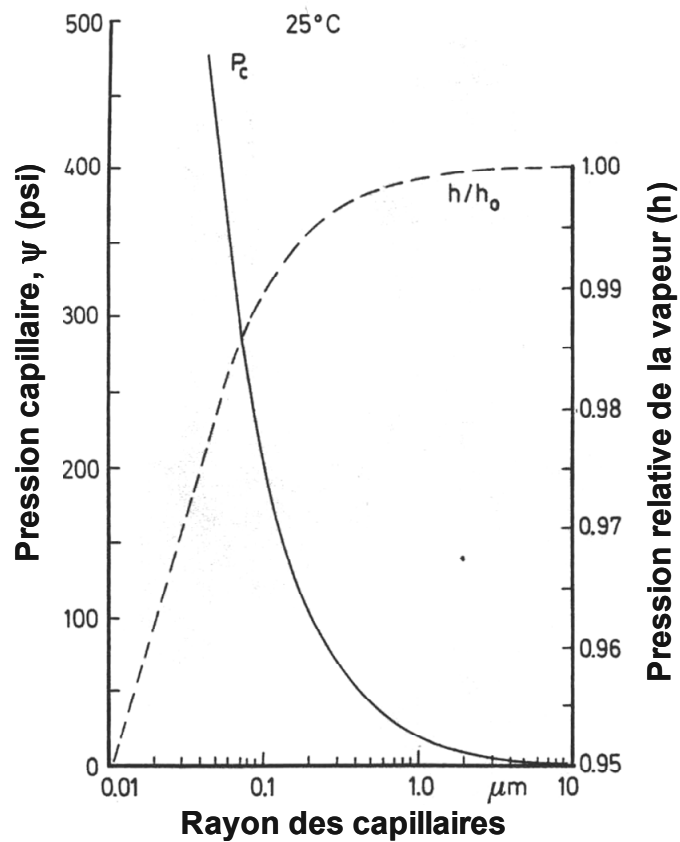


Figure 1.17. Relation entre la pression capillaire (P_c), le rayon capillaire et la pression relative du vapeur (d'après Choong et Tesoro 1989).

1.5 Influence de la teneur en humidité et des caractéristiques anatomiques du bois sur sa résistance mécanique

La teneur en eau du bois exerce une grande influence sur ses propriétés mécaniques, par exemple pour un bois sec à l'air (en équilibre hygroscopique avec le milieu ambiant) ses propriétés mécaniques chutent de 2 à 4% lorsque la teneur en eau du bois augmente de 1% (Jodin 1994). Ainsi, la perte de l'eau liée aux parois cellulaires résulte en une augmentation des propriétés mécaniques du bois. Par contre, le contraire peut se produire lorsque le bois est trop sec. Bodig et Jayne (1982) suggèrent qu'à des teneurs en humidité du bois au-dessous de 5%, il peut avoir une réduction de la résistance du bois due à des micro-fissures de la paroi cellulaire. Ces micro-fissures auraient quand même un caractère non permanent sur la résistance du bois en traction tangentielle (Goulet et Hernández 1991).

Reneaud et al. (1996) ont testé l'effet du taux de déformation et de l'humidité sur le module d'élasticité dans des essais de compression longitudinale, radiale et tangentielle. Ces auteurs ont observé qu'avec un faible taux de déformation les échantillons saturés étaient moins rigides que les échantillons secs. Le contraire a été observé avec l'application d'un taux de déformation élevé sur les échantillons testés en direction radiale et tangentielle. Les auteurs ont attribué ce résultat à la présence de l'eau liquide dans le lumen cellulaire qui se comporte comme un solide et contribue au renforcement de la structure, par conséquent l'effet d'amollissement produit par l'absorption de l'eau dans les parois des fibres peut être masqué. Ishimaru et al. (2001) ont constaté que les propriétés mécaniques (module d'élasticité (MOE) et module de rupture (MOR)) du bois conditionné en désorption à partir de la saturation intégrale sont plus faibles que celles du bois conditionné en-dessous du PSF. Cela serait dû à l'eau liquide contenue dans les échantillons provenant d'une saturation intégrale, qui génèrent des contraintes et des déformations locales qui affectent autres parties de l'échantillon et causent des contraintes et des déformations non homogènes et affaiblissent la résistance du bois face à des forces externes.

D'autres facteurs affectent les propriétés mécaniques du bois. La littérature présente une grande quantité des travaux portant sur l'effet de la masse volumique du bois sur ses propriétés mécaniques, tant au niveau inter-spécifique qu'au niveau intra-spécifique. Dans

le présent paragraphe seront cités quelques travaux portant sur ce sujet. Les propriétés mécaniques augmentent avec une augmentation de la masse volumique du bois, cette dernière dépend de la proportion relative des fibres par rapport aux éléments cellulaires, notamment les éléments de vaisseaux, ainsi que l'épaisseur propre de leur paroi (de 1,5 μm chez le balsa, à plus de 10 μm chez l'azobé) (Jodin 1994). Néanmoins, Leclercq (1981) a constaté que la masse volumique n'est pas un critère suffisant pour estimer avec précision les propriétés du bois puisqu'une même masse volumique peut correspondre à des échantillons de structure anatomique différente qui présentent des propriétés différentes. Cet auteur a étudié le rôle des éléments anatomiques sur la résistance mécanique du bois de hêtre et a constaté que la résistance à la compression axiale est influencée positivement par la proportion, la longueur et l'épaisseur des parois des fibres les moins poreuses et négativement par le diamètre des fibres. L'effort exercé en compression axiale est réparti sur toute la section mais est surtout repris par le tissu fibreux le plus résistant, en l'occurrence par les fibres les moins poreuses dont la proportion des fibres qui présentent des rayons entre 2,5 et 3,7 μm conditionne la résistance finale du bois sous l'effort. La correction de la masse volumique du bois par la proportion des substances secondaires peut se révéler intéressante lors de l'étude des bois à forte quantité de substances extractibles, comme c'est souvent le cas des espèces tropicales. Hernández (1989) a démontré que la masse volumique anhydre corrigée pour les substances secondaires est le facteur dominant des variations de la contrainte maximale (σ_L) et du coefficient de déformation en compression longitudinale (s_{22}). Cet auteur a donc souligné la nécessité de la détermination des extractibles pour relier les propriétés physico-mécaniques des bois tropicaux à leur masse volumique.

1.6 Détermination de la distribution d'humidité dans le bois par des méthodes non destructives

Un des objectifs de ce travail est la détermination de la distribution de l'eau liquide dans les cavités cellulaires au voisinage du PSF. Dans cette section nous allons faire une brève description des méthodes qui rendent possible l'analyse non destructive de la distribution d'eau dans un matériau.

L'utilisation des méthodes non destructives pour analyser principalement les relations eau - bois (la teneur en humidité, le mouvement de l'eau dans le bois, la détermination de l'eau liée et de l'eau liquide, etc.) a fait l'objet de plusieurs études.

Pour réaliser des analyses non destructives, les méthodes les plus utilisées sont la tomographie informatisée (*computed tomography* ou *computerized axial tomography*) et les techniques qui utilisent la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou l'imagerie par résonance magnétique (IRM). La différence entre ces deux méthodes se situe au niveau de l'échelle des informations obtenues. La méthode la plus utilisée est le tomographe qui dispose d'une résolution d'environ 240 μm . Un problème particulier de cette méthode est la nécessité de connaître le profil de densité de l'échantillon pour pouvoir calculer la teneur en humidité des échantillons. La méthode la plus prometteuse pour obtenir des informations sur l'eau contenue dans des structures biologiques est la technique RMN, car la détermination des temps de relaxation permet de séparer et de quantifier les différents types d'eau. En raison de la grande précision de séparation des différents types d'eau dans le bois obtenue grâce à la technique RMN, une révision plus approfondie de cette technique est proposée dans les paragraphes suivants.

1.6.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le principe de la RMN consiste à soumettre un échantillon à un champ magnétique fixe de forte intensité et à appliquer un champ magnétique tournant à la fréquence de résonance, afin de provoquer la résonance des moments magnétiques nucléaires. Cette résonance est repérée grâce à l'émission par les noyaux d'un rayonnement dans le domaine des fréquences radio (Demeure 1999).

En effet, le moment magnétique d'une population de noyaux placée dans un champ magnétique B_0 constitue un véritable oscillateur caractérisé par une fréquence propre ω_0 . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'un champ tournant de fréquence appropriée, il absorbe son énergie et cette adsorption est maximale lorsque la fréquence de l'onde est égale à ω_0 . Le noyau est ainsi soumis à l'action simultanée du champ B_0 fixe et du champ radiofréquence B_1 tournant autour de B_0 dans un plan perpendiculaire (Figure 1.18) (Bernard et al. 1988).

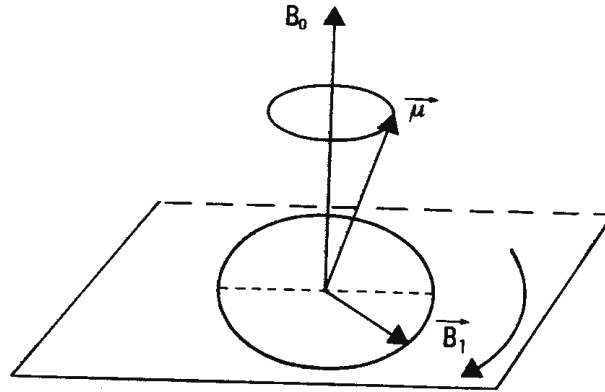


Figure 1.18. Actions des champs B_0 et B_1 en mécanique classique (d'après Bernard et al. 1988).

Après arrêt du champ tournant B_1 , l'énergie absorbée par le système magnétique est dissipée par relaxation ce qui rend le phénomène observable. De façon plus détaillée, après disparition du champ qui a perturbé le système de spins et déplacé le moment magnétique macroscopique \vec{M} , les noyaux tendent à retrouver l'équilibre par relaxation (\vec{M} va rejoindre sa position initiale c'est-à-dire parallèle à B_0). Le nouvel équilibre n'est pas obtenu instantanément mais se produit progressivement: on appelle phénomènes de relaxation cette évolution conduisant à un retour à l'équilibre initial (Bernard et al. 1988). Le retour à l'équilibre est dû à un très grand nombre d'interactions soit entre les noyaux eux-mêmes, soit entre les noyaux excités et le reste de la matière. Ces phénomènes sont régis par les lois du hasard et leur évolution temporelle peut être décrite par une loi exponentielle décroissante caractéristique des phénomènes aléatoires. Deux temps de relaxation sont définis:

- le temps de relaxation longitudinale (T_1) ou temps de relaxation spin-réseau correspond au retour à l'état initial par transfert d'énergie entre le système de spins et le milieu environnant appelé réseau.
- le temps de relaxation transversale (T_2) ou temps de relaxation spin-spin caractérise les interactions entre les divers spins de l'échantillon. Il traduit la perte de cohérence de phase des spins après arrêt du champ B_1 .

Plusieurs travaux ont utilisé les techniques RMN pour déterminer les quantités d'eau dans le bois. Ce matériau est un bon candidat pour les études quantitatives de RMN à cause de sa structure régulière et robuste qui permet de simplifier l'interprétation des résultats. Le signal RMN du bois vert peut être séparé en trois composantes majeures: le bois solide, l'eau des parois cellulaires et l'eau dans les lumens. Le signal du bois solide revient à zéro en une dizaine de microsecondes, ce qui facilite sa séparation avec l'eau des parois cellulaires, qui elle a un T_2 d'environ une milliseconde. Par contre, selon la taille des pores, le signal de l'eau dans le lumen cellulaire peut résonner entre des dizaines et des centaines de millisecondes (Araujo et al. 1993). La figure 1.19 montre la distribution des T_2 pour un échantillon de bois sec (A) et de bois vert (B). Dans cette figure, les différences de distributions observées pour les temps de relaxation de l'eau liquide dépendent notamment de la compartimentation de l'eau à l'intérieur des cellules de bois (Techoueyres et al. 2005).

Menon et al. (1987) ont utilisé le RMN et le microscope électronique à balayage pour déterminer la quantité d'eau liée et d'eau liquide présente dans différentes cellules des bois de sapin douglas et de cèdre de l'ouest lors du séchage. La figure 1.9 montre le pourcentage d'eau perdue pendant le séchage. Comme mentionné à la section 1.2.5, Menon et al. (1987) ont observé que lorsque l'eau commence à sortir des membranes cellulaires (environ à 31% de teneur en eau) il reste encore de l'eau liquide dans les rayons et les trachéides. L'eau liquide serait complètement sortie des vides du bois seulement à 9% de teneur en eau.

Les différents temps de relaxation observés lors de l'analyse de RMN permettent aussi de déterminer la quantité de l'eau localisée dans les différentes structures du bois (Menon et al. 1989 ; Flibotte et al. 1990 ; Xu et al. 1996). La figure 1.20 montre le travail de Menon et al. (1989) sur le bois de cèdre de l'ouest. Trois images séparées y sont montrées selon la masse volumique de l'eau de l'échantillon en gcm^{-3} . Selon ces chercheurs, le T_2 moyen correspond au bois final (BF), le T_2 long correspond au bois initial (BI) et l'eau liée (PC) correspond très bien à la densité des parois cellulaires du bois.

Labbé et al. (2002) ont aussi utilisé la technique RMN pour déterminer la quantité d'eau liée et liquide dans les cellules de cœur et d'aubier à différentes températures et teneurs en humidité du bois de pin maritime. Selon la quantité de l'eau liquide observée, ces chercheurs ont pu différencier les bois d'aubier et de duramen. Des pics additionnels, dus à

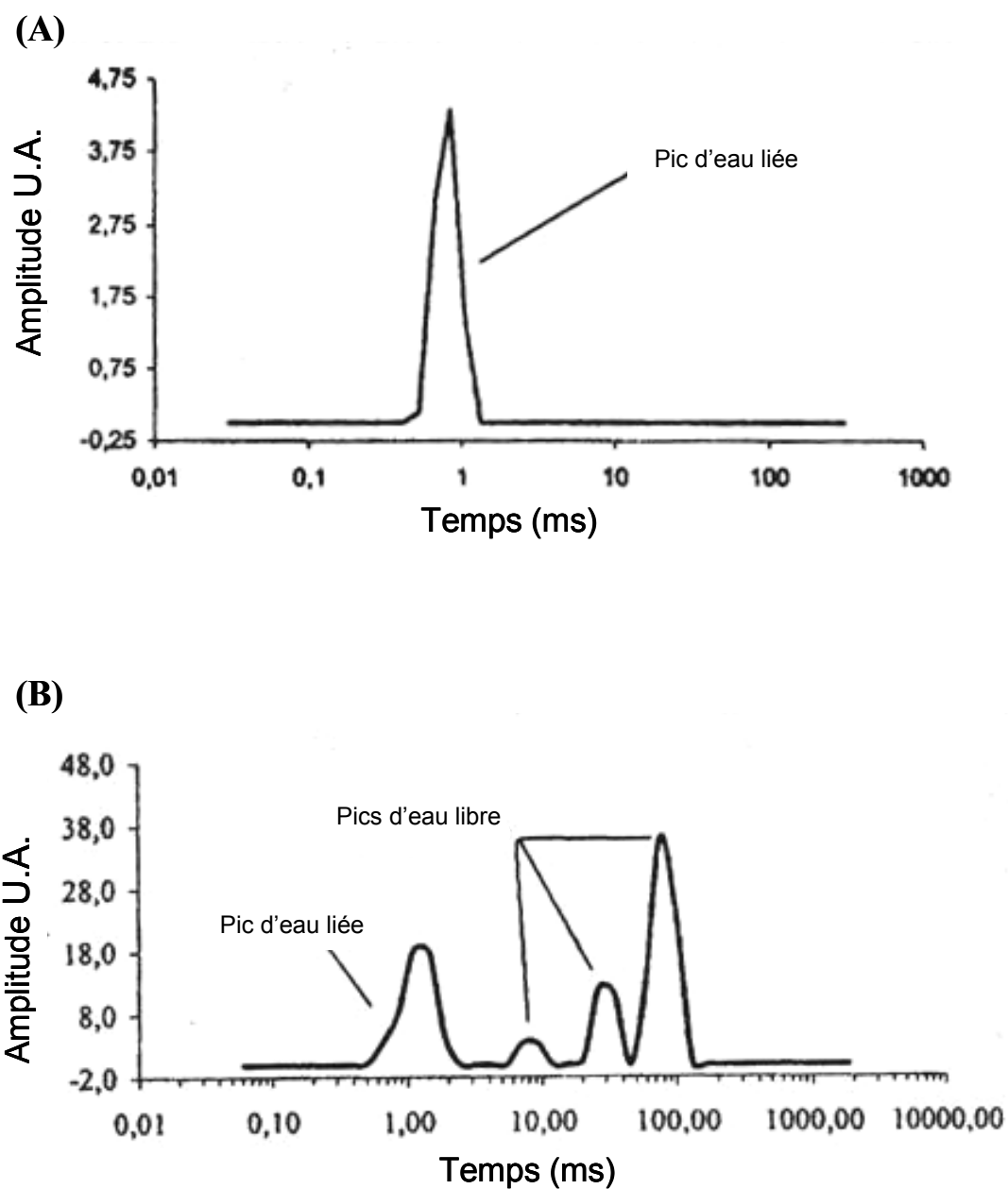


Figure 1.19. Distribution des temps de relaxation (T_2) pour un échantillon de bois sec (A) et vert (B) (d'après Techoueyres et al. 2005).

la présence d'oléorésine, ont été observés sur les échantillons de duramen riches en résine et des échantillons présentant des nœuds.

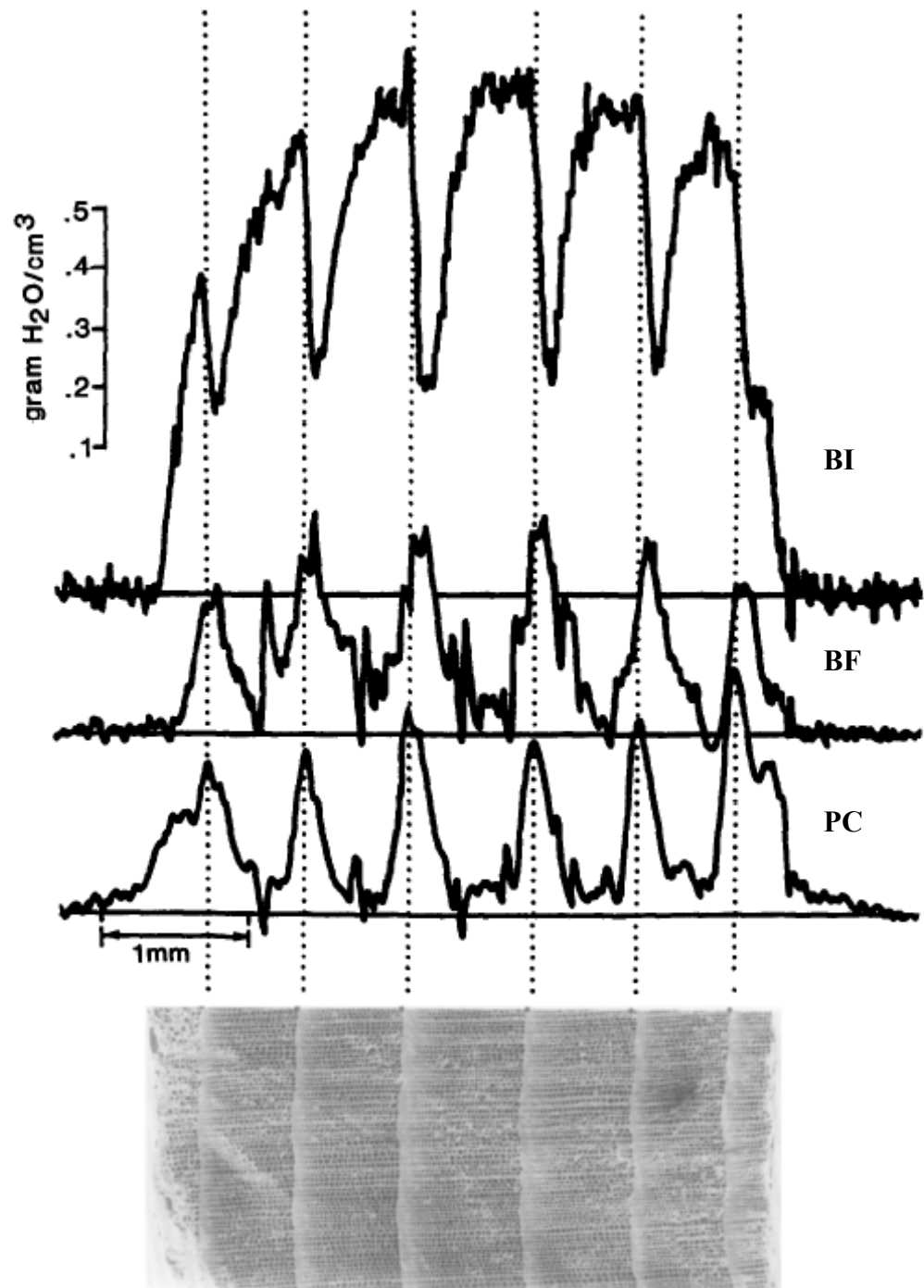


Figure 1.20. Comparaison entre une micrographie MEB du bois de cèdre d'ouest et les images séparées de l'eau présente dans les lumens des trachéides de bois initial (BI), dans les lumens des trachéides de bois final et des rayons (BF) et l'eau liée aux parois cellulaires (PC) (d'après Menon et al. 1989).

Hall et al. (1986) ont été un des premiers groupes de chercheurs à utiliser l'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour étudier le bois. Ils ont été capables de différencier le bois initial du bois final du tremble. Le bois initial présente une coloration plus claire, soit parce que cette région contient plus d'eau soit parce que l'eau présente dans le bois initial possède des propriétés de relaxation différentes de celle dans le bois final. Les régions plus denses du bois ont pu être différenciées, celles-ci présentant une couleur plus foncée.

L'IRM a été également utilisée pour déterminer le comportement du bois lors de son séchage. Rosenkilde et Glover (2002) ont analysé des échantillons de *Pinus sylvestris* de 14 mm (diamètre) x 20 mm (largeur) avec une teneur en humidité initiale de 116%. Le volume de bois mesuré était de 0,3 mm x 5 mm (épaisseur; diamètre) et la résolution de l'image était de 13 μm . Des images au microscope électronique ont été faites pour analyser la surface des échantillons. Les auteurs ont observé que pour une épaisseur supérieure à 90 μm le profil d'humidité devient plat à des teneurs en humidité au-dessus de 50%. Au-dessous de 50% H, un gradient d'humidité est observé depuis la surface du bois jusqu'à 0,3 mm d'épaisseur. Ilvonen et al. (2001) ont utilisé des jeunes plants de *Pinus sylvestris* pour étudier le mouvement de l'eau dans le xylème. Étant donné la structure plus simple des jeunes plants, leur analyse par IRM est moins compliquée que celle du bois mature. Dans ce travail, la résolution obtenue était de 0,31 x 0,31 mm et des images microscopiques ont été faites pour mesurer la taille du lumen des cellules.

1.7 Objectifs et hypothèses du présent travail

L'analyse des travaux antérieurs a dégagé les aspects et problématiques suivants:

- il y a une incertitude liée au concept de « point de saturation des fibres »;
- l'hypothèse largement utilisée de qu'au-dessus du PSF les propriétés dimensionnelles et mécaniques du bois sont inchangeables;
- la grande influence des éléments anatomiques sur la relation $\psi \times H_{\text{éq}}$, surtout à des teneurs élevées d'humidité relative de l'air;
- la porosité du bois affecte grandement les forces capillaires dans ce matériau, et
- la possibilité d'utilisation des analyses non destructives pour l'étude de la distribution de l'eau liquide dans le bois.

Les hypothèses du présent travail sont alors les suivantes:

1) Hypothèse principale:

Le concept du « point de saturation des fibres » n'est pas adéquat puisque l'eau liquide et l'eau liée co-existent même en-dessous de ce point.

2) Hypothèses secondaires:

- Les changements dimensionnels et mécaniques du bois ne sont pas limités à des teneurs en humidité en-dessous du PSF.
- L'eau liquide qui reste dans le bois au-dessous du PSF est localisée dans les tissus moins perméables, soit les cellules de parenchyme radial.
- La structure anatomique du bois influence la quantité de l'eau liquide qui reste dans le bois au-dessous du PSF.

Afin de vérifier ces hypothèses, le présent travail de recherche comportera trois volets principaux:

- Le premier volet consiste à coupler des essais de compression tangentielle à des expériences de sorption d'humidité. Cette partie est traitée dans les chapitres 2 et 3 avec les bois de bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britton), hêtre (*Fagus grandifolia* Ehrhart), cachimbo (*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers) et congona (*Brosimum alicastrum* Swartz).
- Le deuxième volet fera appel à des techniques de résonance magnétique nucléaire afin de déterminer la distribution de l'eau liquide dans les cavités cellulaires. Ce sujet est présenté au chapitre 4 sur les espèces d'érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh.), hêtre et huayruro (*Robinia coccinea* Aublet).
- Le troisième volet de recherche consistera à réaliser des analyses d'anatomie quantitative et de porosimétrie au mercure de façon à aider à la compréhension des phénomènes hygroscopiques étudiés. Cette partie est principalement discutée aux chapitres 5 à 7 sur deux espèces tempérées (bouleau jaune et hêtre) et cinq espèces tropicales (cachimbo, congona, huayruro, pumaquiro (*Aspidosperma macrocarpon* C. Martius) et tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke)).

CHAPITRE 2. Changes in physical properties of yellow birch below and above the fiber saturation point

2.1 Résumé

Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour la réalisation des essais de sorption à 25°C sur des échantillons de bouleau jaune. La première technique est appelée celle des solutions salines saturées (entre 33% et 90% d'humidité relative de l'air) et la seconde est la membrane poreuse sous pression (humidité relative de l'air au-dessus de 96%). Ces essais de sorption ont été couplés à des mesures dimensionnelles et à des essais de compression perpendiculaire au fil. Ces tests ont montré qu'à l'humidité d'équilibre, les retraits radial, tangentiel et volumique, ont commencé avant que le point de saturation des fibres (PSF) ne soit atteint. Les changements de résistance mécanique ont aussi débuté avant le PSF. Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet de l'hystérèse à la saturation sur les propriétés du bois. Cette hystérèse indique que la perte de l'eau liée a lieu en présence d'eau liquide, ce qui va en contradiction avec le concept du PSF. L'humidité d'équilibre à laquelle débute la perte de l'eau liée pour le bois de bouleau jaune est d'environ 41%.

2.2 Abstract

Two experimental techniques were used to perform moisture sorption tests at 25°C on specimens of yellow birch sapwood. The first used saturated salt solutions (from 33% to 90% relative humidity) and the second used the pressure membrane method (above 96% relative humidity). These sorption tests were combined with dimensional measurements and perpendicular-to-the-grain tangential compression tests. Results showed that at equilibrium moisture content, radial, tangential and volumetric shrinkage, as well as changes in transverse strength, occur above the fiber saturation point. This behavior can be explained by the effect of hysteresis at saturation on wood properties. This hysteresis indicates that loss of bound water takes place in the presence of liquid water, which contradicts the concept of FSP. The initial equilibrium moisture content at which bound water is removed from yellow birch was about 41%.

2.3 Introduction and background

The fiber saturation point (FSP) is an important feature of wood. This property was initially defined by Tiemann (1906) as the moisture content (MC) at which the cell walls are saturated with bound water with no free water in the cell cavities. It is normally assumed that the FSP is the MC below which the physical and mechanical properties of wood begin to change as a function of MC (USDA 1974; Siau 1984). The FSP is hence used in models to adjust the mechanical properties of wood as a function of its MC (Bodig and Jayne 1982), as well as in wood shrinkage and density adjustment models (Siau 1984; Skaar 1988).

However, some results reported in the literature show that this assumption may not be realistic. Stevens (1963) found that shrinkage in beech begins to take place above the FSP. This researcher suggested a MC gradient effect for explaining this behavior, but this hypothesis appears incompatible with the fact that shrinkage values reported in this study were measured at equilibrium moisture content (EMC). Goulet and Hernández (1991) reported a large hysteresis effect on the EMC and on the perpendicular-to-the-grain tangential tension strength of sugar maple wood at high relative humidities (RH). The difference for the tangential tension strength between adsorption and desorption states was 20% at 26% EMC. This effect was attributed to the hysteresis at saturation phenomenon, which affected the wood moisture sorption above 63% RH (Hernández 1983). This hysteresis implies that during desorption the loss of bound water begins before all liquid water has been removed from the wood.

Even though desorption curves had 26% EMC as an upper limit, Goulet and Hernández (1991) predicted that the effect of MC on sugar maple wood properties could be extended beyond the FSP, estimated to be 31% MC. A later study focusing on high humidities (above 90% RH) was hence conducted for the same wood (Hernández and Bizoň 1994). The results demonstrated that at the EMC, changes in transverse and volumetric shrinkage, as well as changes in transverse strength, occur above the nominal FSP. The initial EMC at which bound water is removed from sugar maple wood was about 42.5%. This occurs even with the presence of liquid water within the wood structure. These results were outlined later by Siau (1995) when describing the fiber saturation point. However, the effect of

hysteresis at saturation on wood properties has been so far reported only for one species. More research on other wood species is needed in order to further enlarge these conclusions.

The main objective of this investigation was therefore to study the effect of EMC on wood properties of yellow birch below and above cell-wall saturation. Two moisture sorption techniques using saturated salt solutions (between 33% and 90% RH) and the pressure membrane method (above 96% RH) were applied to large samples at 25°C. These sorption tests were combined with shrinkage measurements as well as perpendicular-to-the-grain tangential compression tests.

2.4 Material and methods

Experiments were carried out with yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton) wood. Specimens for the pure perpendicular-to-the-grain tangential compression tests were cut with a cross-section of 20 mm (R) by 20 mm (L) and a height of 60 mm (T). The choice of dimensions was limited by the matching techniques used and by the length of the sorption experiments. A length-to-width ratio of 3 was used to preclude buckling during the tangential compression test (Bodig and Jayne 1982) and to limit the effect due to the growth ring curvature.

Sixty green defect-free flatsawn pieces taken from three trees were carefully selected and stored in a conditioning room at 20°C and 60% RH. After conditioning, pieces were cut to obtain boards 20 mm (R) by 60 mm (T) and 500 mm (L). The twenty best boards were selected based on a good growth ring orientation (to limit its curvature), growth ring uniformity and, by eliminating the lighter and heavier boards, a low wood density variation among boards was assured. Twelve adjacent specimens were chosen from each board to investigate twelve moisture conditions. This longitudinal matching yielded twelve comparable groups of twenty specimens each. The test material was all sapwood with an average basic wood density (oven-dry mass to green volume) of 533 kg m⁻³, with a coefficient of variation of 4 %.

EXPERIMENTS

The experiments consisted of a series of moisture sorption tests associated with shrinkage and mechanical tests. Wood specimens were mechanically tested as soon as the desired EMC was reached. There were ten points in desorption and one in adsorption (Table 2.1). Prior to the desorption tests, specimens were saturated in three steps until their full moisture content was reached. This was done in order to avoid internal defects caused by a rapid moisture adsorption (Naderi and Hernández 1997). Thus, specimens were conditioned over a KCl saturated salt solution for 30 days, then over distilled water for at least 60 days and finally they were immersed in distilled water until full saturation by cycles of vacuum and pressure. At this state, their full saturated masses were measured to the nearest 0.001 g with a digital balance and dimensions in all principal directions were taken to the nearest 0.001 mm with a digital micrometer. The group to be conditioned in adsorption over distilled water was kept at 20°C and 60% RH prior to the adsorption test.

The sorption experiments required two experimental techniques. The first technique involved the use of saturated salt solutions. In the second one, specimens were conditioned following a pressure membrane procedure. The first technique was carried out at between 33% and 90% RH, as well as over distilled water, using sorption vats described in detail by Goulet (1968). These vats provide a temperature control of $\pm 0.01^\circ\text{C}$ during extended periods, thus allowing for precise RH control in the various desiccators serving as small sorption chambers. For each point of sorption, one desiccator containing twenty samples was used. All five desorption conditions were over saturated salt solutions in a single step procedure. The adsorption test over distilled water involved an intermediate step of 30 days over a saturated KCl solution (two steps procedure). The time of conditioning varied between 133 days (adsorption at $\approx 100\%$ RH) and 419 days (desorption at 90% RH). For each point of sorption, control specimens were weighed periodically, without being removed from the desiccator. It was assumed that the EMC was reached when the loss (desorption) or gain (adsorption) in MC was at least less than 0.003% MC per day.

The pressure membrane procedure was used to determine five additional points of desorption between 96.431% and 99.927% RH (Table 2.1). This technique is suitable for this humidity range and has been used by many researchers before (Robertson 1965; Stone

and Scallan 1967; Griffin 1977; Fortin 1979; Hernández and Bizoñ 1994). The procedure introduces the concept of water potential (ψ), which is derived from classical thermodynamics and is defined as the difference between the specific Gibbs free energies of water in the state under study and in a standard reference state (Siau 1984,1995). The reference state generally used is a hypothetical pool of pure free water at atmospheric pressure, at a given elevation and at the same temperature as that of the water in the porous material (Fortin 1979; Cloutier and Fortin 1991). The water potential is considered as the driving force for the movement of moisture within wood and is normally expressed in terms of energy per unit mass in Jkg^{-1} . Relationships between water potential (ψ) and RH are shown in Table 2.1. The water potential of moist air may be calculated from equation 2.1.

$$\psi = \frac{RT \ln h}{M_w} \quad (2.1)$$

where: R is the gas constant ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T is the absolute temperature (K); h is the relative vapor pressure; M_w is the molecular weight of water (kg mol^{-1}).

The radius of curvature of the air-water meniscus (r) is also presented in Table 2.1. This radius can be calculated because of the relationship existing between the pressure applied on the sample side of a pressure membrane apparatus and the capillary structure of wood (equation 2.2):

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{\psi} \quad (2.2)$$

where: γ is the surface tension of water (0.072 N m^{-1} at 25°C); θ is the contact angle between the liquid and the surface of the capillary (0°).

For each point of longitudinal desorption, twenty fully saturated specimens were placed into the pressure extractor on a saturated cellulose acetate membrane. A detailed description of the apparatus is given by Cloutier and Fortin (1991). A saturated clay layer of about 2 mm thick was placed on the membrane in order to ensure permanent hydraulic contact with the specimens (Fortin 1979). Pressure was then gradually applied until the required level was reached. Flow of water was collected in a burette. EMC was considered as reached when outflow became negligible (no outflow during seven successive days).

These experiments required between eleven and twenty-two days of desorption, depending on the ψ considered.

As soon as each sorption test was completed, the sample mass was measured to the nearest 0.001g. Dimensions in all principal directions were taken to the nearest 0.001 mm with a micrometer. Tangential compression tests were immediately carried out on a Riehle machine equipped with an appropriate load cell. The strain was measured over a span of 40 mm on the central part of the specimen, using a two-side clip gauge provided with a Sangamo DG 1.0 linear displacement sensor (LVDT). In addition, the entire deformation of the specimen was measured by the displacement of the cross-head, using another Sangamo LVDT. Hygrothermal changes during all mechanical tests were controlled by wrapping the specimen in cotton that had been previously conditioned above the same humidity conditions as the wood. As per Sliker (1978), the cross-head speed was adjusted in order to ensure a similar strain rate for all moisture conditions. In the elastic range this strain rate was 0.01 mm/mm/min.

In addition to the sorption experiments, a group of samples that had been fully saturated with distilled water was mechanically tested. This was done to compare the properties measured under this condition with those evaluated from the group conditioned over distilled water.

The test results were used to calculate the compliance coefficient in the tangential direction (s_{33}) of the wood. The reciprocal of this parameter is Young's modulus. Strain-stress curves were plotted using consecutive strain-stress readings recorded by a data acquisition system. Stress at the proportional limit was defined as where the recorded strain differed by 1% of that estimated by a linear regression analysis using all lower strain readings obtained within the elastic range of the curve. The cross-sectional area used for the calculations was that measured at the time of testing. The differences in dimensions of specimens after full moisture saturation and before the mechanical test were used to estimate the partial percent shrinkage in the tangential (β_{TH}) and radial (β_{RH}) direction of the wood. Volumetric shrinkage was estimated to be the summation of these two directional shrinkages ($\beta_{TH} + \beta_{RH} - \beta_{TH} \times \beta_{RH}$). The mass of the specimens just before the mechanical test and their mass

measured after oven-drying were used to calculate the EMC, expressed as a percentage of oven-dry mass.

2.5 Results and discussion

Wood hygroscopicity

The mean and coefficient of variation of EMC are shown in Table 2.1. The coefficient of variation of EMC values generally increased as relative humidity increased. Sorption at high humidities is mainly affected by capillary forces. Thus, the higher variation in EMC at high humidities could be principally due to variations in the capillary structure among the twenty samples used.

The relationship between water potential and EMC for yellow birch wood is given in Figure 2.1. Previous results obtained for sugar maple wood (Hernández and Bizoň 1994) are also added for comparative purposes. This figure only displays the desorption curve obtained by using either the pressure membrane or the saturated salt solution methods. In all cases, the standard errors of the EMC data do not exceed the symbol size shown. An excellent continuity is apparent between the results obtained by both sorption methods. This confirms the suitability of the pressure membrane method for determining EMC in wood under high relative humidity conditions, which is consistent with numerous earlier reports (Stone and Scallan 1967; Cloutier and Fortin 1991; Hernández and Bizoň 1994).

In this study the desorption was carried out beginning from the fully saturated state, and the curve obtained corresponds to the maximum EMC expected for each humidity condition. The term boundary desorption curve is therefore used to describe this feature. Any desorption curve obtained from a lower initial MC would be located below this boundary desorption curve.

The region between 96% and 100% RH is greatly expanded when using the water potential concept to represent sorption isotherms. This region is very important when studying the wood-water interactions given that it is mainly controlled by the capillary forces and consequently by the micro-structure of wood species. Since wood is a porous material, an important effect that has to be considered in the interpretation of Figure 2.1 is the “ink-

Table 2.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in these experiments and results of the equilibrium moisture content (EMC).

State of sorption	Chemical or saturated salt solution	Nominal relative humidity (%)	Water potential (Jkg^{-1})	EMC (%)	Radius of curvature of the air-water meniscus (μm) ¹
Full saturation under distilled water					
Saturation	H ₂ O	100	0	118.18 (4.3) ²	∞
Equilibrium under a pressure membrane at 25°C					
Desorption	-	99.927	-100	82.70 (6.2)	1.440
Desorption	-	99.782	-300	69.20 (12.4)	0.480
Desorption	-	99.492	-700	41.18 (3.6)	0.206
Desorption	-	98.557	-2 000	38.58 (3.0)	0.072
Desorption	-	96.431	-5 000	34.62 (5.9)	0.029
Equilibration over saturated salt solutions at 25°C					
Adsorption	H ₂ O	≈ 100	-	34.56 (3.6)	-
Desorption	ZnSO ₄	90	-14 495	23.66 (1.0)	-
Desorption	KCl	86	-20 750	21.40 (1.4)	-
Desorption	NaCl	76	-37 756	17.51 (0.9)	-
Desorption	NaBr	58	-74 941	12.36 (1.1)	-
Desorption	MgCl ₂	33	-152 526	7.46 (0.5)	-

¹According to the capillary pressure equation (eq. 2.2). Under about 92% RH, equation is not applicable.

² Values between parentheses represent the coefficient of variation of EMC based on 20 specimens.

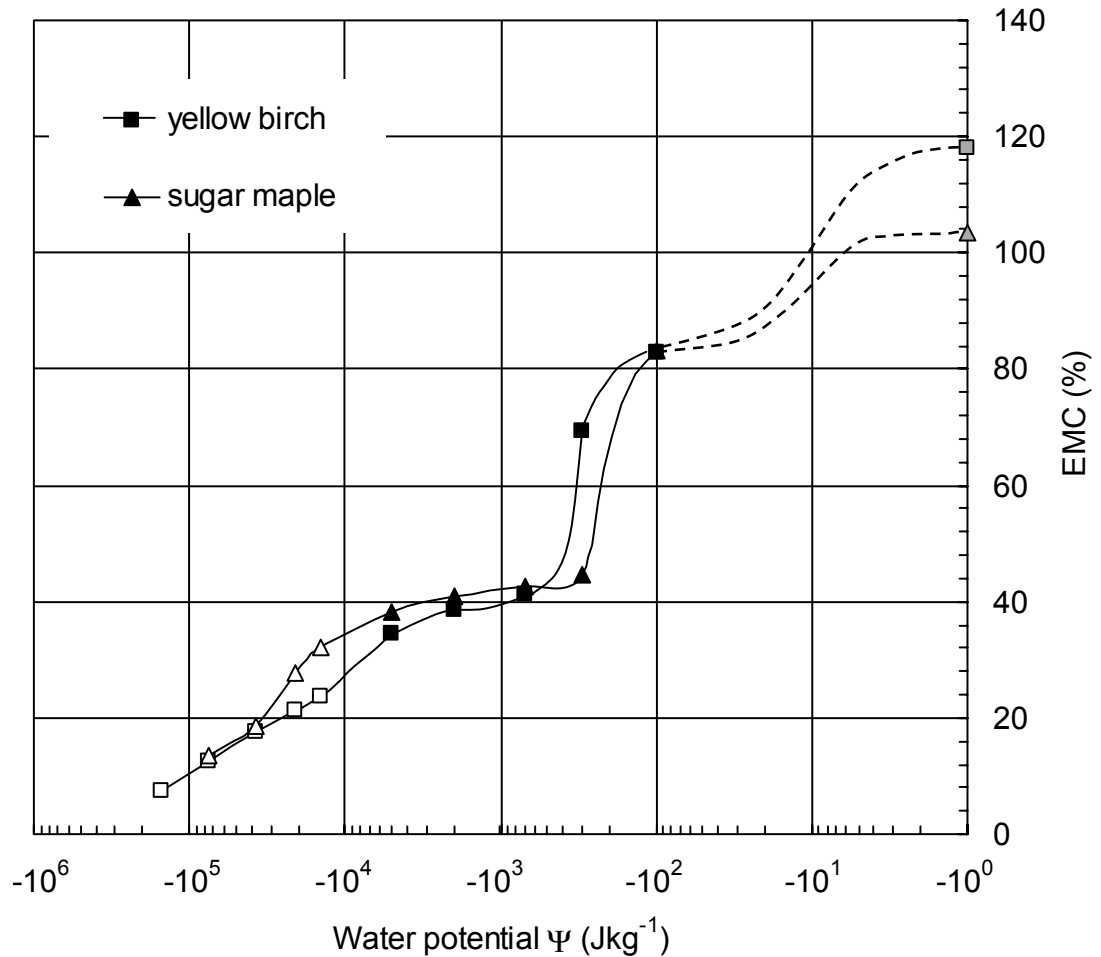


Figure 2.1. Equilibrium moisture content-water potential relationship of yellow birch and sugar maple sapwoods along the boundary desorption curve for longitudinal desorption at 25°C (yellow birch) and 20-21°C (sugar maple, from Hernández and Bizoň 1994). The gray symbols at $-10^0 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ represent full saturation under distilled water; black symbols are the values obtained by the pressure membrane method and white symbols are the values obtained under the saturated salt solution method.

bottle effect". The capillary system of wood consists of cavities interconnected by narrow channels. The variation in dimensions between the different types of cavities connected in series suggests that desorption tends to be governed by a lower water potential, which is determined by the narrower sections of the pores. In contrast, adsorption tends to be governed by a higher water potential, which depends on the larger sections of the pores. Thus, the desorption isotherm will depend on the size of channels connecting the lumina, whereas the adsorption isotherm will depend on the size of these lumina (Fortin 1979).

Figure 2.1 shows that water drainage between full saturation and $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ was about 35.5% MC. In terms of mass units, this corresponds to a loss of 5.188 g of liquid water. This water would have occupied a volume of about 21.4% within the wood specimen (mean volume of the specimen at 12% EMC was 24.2 cm^3). From the discussion above, it appears that this water would have been removed from the larger capillaries, especially the vessel lumina. According to Panshin and de Zeeuw (1980), the proportion of vessel lumina in yellow birch is 21.4% of the total volume. Table 2.1 indicates that at $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ capillaries with radius larger than $1.44 \mu\text{m}$ are already empty. Since the radius of vessel elements in birch species is between 30 and $80 \mu\text{m}$ (Brown et al. 1949), it is apparent that all vessel elements were empty at this stage of desorption.

The boundary desorption curve of yellow birch changes sharply between -100 Jkg^{-1} and $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$, and plateaus between -700 Jkg^{-1} and $-2\,000 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ (Figure 2.1). Changes in EMC for sugar maple in this region of ψ were more abrupt and the plateau corresponded instead to ψ values between -300 Jkg^{-1} and $-2\,000 \text{ Jkg}^{-1}$. This implies that yellow birch presents the least capillaries with a radius larger than $0.48 \mu\text{m}$ (-300 Jkg^{-1}) compared to sugar maple (Table 2.1). The difference in EMC between the two species at $-300 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ was about 26%. On the other hand, these species exhibit a similar volume of capillaries with a radius larger than $0.21 \mu\text{m}$ ($-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$). The results indicate that complete drainage of the fiber cavities would be accomplished at $-300 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ for sugar maple and at $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ for yellow birch wood. This drainage would depend on the size of openings between the pit membrane strands connecting fibers. This means that the mean radius of these openings could be larger for sugar maple ($0.48 \mu\text{m}$) than for yellow birch wood ($0.21 \mu\text{m}$). Observations undertaken on scanning electronic microscopy (SEM) images (not shown) have corroborated such findings.

The plateau observed between -700 Jkg^{-1} and $-2\,000 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ for yellow birch indicates that openings controlling the retention and flow of water are scarce within these ψ values. The water remaining in wood would be localized in capillaries having a radius equal to or smaller than about $0.072 \mu\text{m}$ (Table 2.1). The plateau shown would correspond to the transition between the drainage of the fiber cavities and the drainage of cell walls, and longitudinal and ray parenchyma lumina. As discussed later, an important part of the liquid

water remaining below $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ in yellow birch could be entrapped in the parenchyma cells as noted by Hart (1984).

For softwood species, Fortin (1979) and Tremblay et al. (1996) observed a drainage curve with no intermediate plateau. Aspen wood presented this feature but at higher ψ values (-25 to -100 Jkg^{-1}) than yellow birch and sugar maple (Cloutier and Fortin 1991). Such results confirm that at high humidities, the EMC - ψ relationship is highly dependent on species.

Values of EMC for yellow birch in the range of $-2\,000 \text{ Jkg}^{-1}$ and $-20\,750 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ values were lower than those reported previously for sugar maple wood (Figure 2.1). This suggests that sugar maple could have more blocked cavities restraining the drainage of the remaining liquid water at these levels of ψ . An analysis of SEM images (not shown) indicated that pit rays in sugar maple were very scarce.

The boundary desorption curves of yellow birch and sugar maple almost join below 76% RH (Figure 2.1). This was expected given that desorption of liquid water at this level of RH is almost achieved. More precisely, Hernández (1983) reported that loss of liquid water for sugar maple will be accomplished at about 63% RH, which corresponds to nearly 14% EMC. It is recognized that bound water desorption is quite similar among different temperate neutral woods.

The FSP value of 34.6% for yellow birch obtained in adsorption over distilled water (Table 2.1) was higher than the expected one estimated by the volumetric shrinkage intersection point method (Figure 2.2). The FSP determined by this method (moisture content at which the extended linear portion of shrinkage-moisture curve intersects the line of zero shrinkage) was about 29.2%. For this estimation, only volumetric shrinkage values obtained between 33% and 76% RH were used. This was done because of the non-linearity of the shrinkage-moisture curve at low moisture contents (Kelsey 1956) and the effect of the hysteresis at saturation on shrinkage at high moisture contents (Hernández and Bizoñ 1994). It is clear that the FSP value determined by adsorption over distilled water was overestimated due to a water condensation occurring in the cell cavities and intercellular spaces. Hernández (2006b) has indicated that the adsorption test over distilled water for determining FSP is not applicable for all wood species. Condensation occurred in woods

exhibiting a large range of densities and micro-anatomical structures. Consequently, the FSP value of yellow birch estimated by the volumetric shrinkage intersection point method will be used in the discussion that follows.

Wood shrinkage - EMC relationships

The relationships between the EMC and the radial, tangential and volumetric shrinkages of yellow birch are shown in Figure 2.2. This figure indicates that radial, tangential and volumetric shrinkages begin at about 41% EMC, which corresponds to $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$. In this study, the amount of bound water or actual FSP for yellow birch was estimated to be 29.2%, which indicates that shrinkage started before the FSP was reached. This means that, even at equilibrium, loss of bound water within the cell walls provokes shrinkage of wood before all liquid water has evaporated. For sugar maple wood, Hernández and Bizoň (1994) stated that shrinkage begun at 42.5% EMC even though the FSP of this species is 31%. Stevens (1963) also noted that shrinkage begun well before the FSP for beech wood.

This implies that about 12% MC in liquid form is still retained in the wood when shrinkage of yellow birch starts taking place at $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ (41.2% - 29.2% EMC). In terms of mass units, this corresponds to 1.7 g of liquid water that would have occupied a volume of about 7% within the wood specimen (mean volume of the specimens at 12% EMC was 24.2 cm^3). Given the level of ψ concerned, this water could be entrapped in wood cells interconnected by the smallest capillaries or channels. Hernández and Bizoň (1994) stated that this would correspond to the openings in the membranes of the simple pit pairs located between radial parenchyma cells. The presence of liquid water principally in the rays seems possible, given that these wood elements are considered as the least permeable flow path in hardwoods (Siau 1984; Siau 1995). Such elements should be so impermeable that loss of bound water by diffusion starts taking place in the other more permeable wood tissues. Wheeler (1982) noted that the parenchyma-parenchyma pit membranes are thicker than both the intervessel pit membranes and the fiber-fiber pit membranes, and consequently are less efficient pathways for liquid flow. This entrapped water could in fact principally fill the 10.8% volume of ray tissue reported for yellow birch by Panshin and de Zeeuw (1980). The entrapment of liquid water in ray tissue reported by Hart (1984) for hickory and oak adds

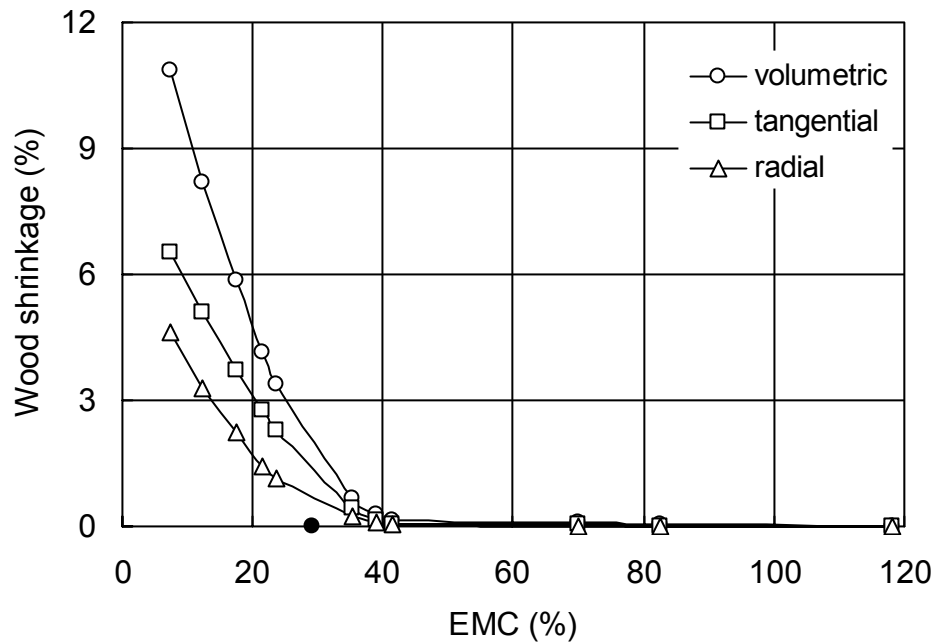


Figure 2.2. Shrinkage of yellow birch sapwood as a function of the EMC at 25°C. The symbol ● represents the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).

further support to this hypothesis. Menon et al. (1987) studied the water location during the drying of Douglas fir and western red cedar using proton magnetic resonance technique. Under unequilibrated conditions, liquid water remained in the ray and tracheid compartments when bound water begins to leave the cell wall at 31% MC. The liquid water was all lost when the MC reached values as low as 9%. According to Skaar (1988), the presence of water-soluble materials in the cavities of parenchyma cells may reduce the humidity at which moisture may condense. Detailed studies of wood structure are needed before the location of entrapped liquid water can be known.

Tangential compression strength - EMC relationships

The relationship between EMC and the compliance coefficient (s_{33}) for yellow birch are shown in Figure 2.3. This figure displays the compliance coefficient measured over the central part of the sample (40 mm), as well as the coefficient estimated over its entire length.

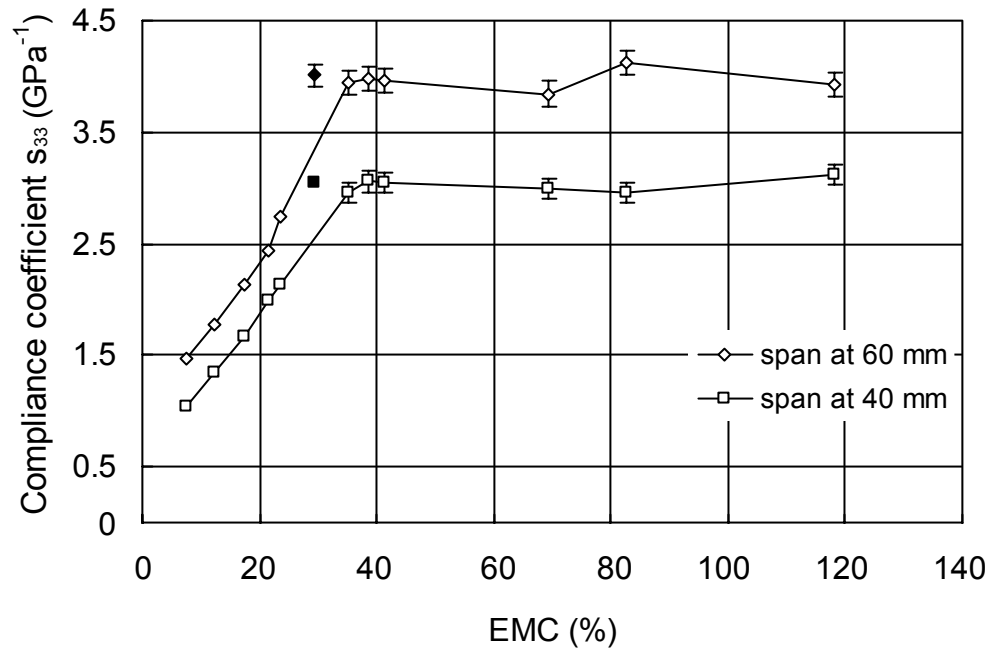


Figure 2.3. Compliance coefficients s_{33} in tangential compression of yellow birch sapwood as a function of the EMC. The symbols \blacklozenge and \blacksquare represent the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).

A comparison between the curves obtained in the central part and over the entire length shows that there is a heterogeneous distribution of the strain inside the wood specimen. Entire compliance coefficient s_{33} was on average 30% higher than the median compliance coefficient. This behavior has already been observed in other studies (Hernández 1993; Hernández and Bizoň 1994). The difference in strains can be partially attributed to the stress concentrations introduced by lateral strains near the end surfaces of sample, which are in contact with the testing machine (Bodig and Jayne 1982). Standard test methods specify the use of the central part of the specimen for measurement of deformation.

The effect of the hysteresis at saturation on the tangential compliance coefficient of yellow birch can be observed in Figure 2.3. This is apparent when comparing the s_{33} obtained at the FSP (29.2%) with the one from the boundary desorption curve at a similar EMC. The difference between the s_{33} values obtained at 29.2% EMC was 14% for both types of strains

evaluated. However, the compliance coefficient values of yellow birch (Figure 2.3) showed a greater variation at high EMC values. As a result, the initial MC at which the s_{33} property starts to change could not be determined.

For sugar maple wood, Hernández and Bizoň (1994) reported a difference of about 10% between the compliance coefficient obtained at the FSP (31.1%) and that measured at the maximum MC (full saturation). This difference was attributed to the saturation treatment used to attain the maximum MC, where samples of 14% EMC were directly immersed in distilled water. In the present study, the saturation treatment was performed in three steps, which resulted in statistically equal values at the FSP and at the maximum MC. This finding shows that a mild saturation effectively avoids internal defects in wood samples and has to be considered in future studies as suggested by Naderi and Hernández (1997).

General Discussion

As noted for shrinkage, gain in tangential strength of yellow birch started before the FSP was reached (Figure 2.3), as a result of the loss of bound water in presence of liquid water. Hernández and Bizoň (1994) observed that, in sugar maple, such changes in physical properties started at 42.5% EMC. In our case, shrinkage results showed that changes in wood properties started at nearly 41% EMC for yellow birch. This EMC would represent the practical FSP proposed by Siau (1984) as that MC corresponding to abrupt changes in physical properties of wood. However, this value does not correspond to any abrupt transition from bound water to liquid water as currently stated. These findings need to be incorporated into the models that are used to adjust the mechanical properties of clear wood as a function of its MC, together with wood shrinkage and density adjustment models. Use of the terms “green” or “water-saturated” for wood having an MC above but approaching the nominal FSP should also be reconsidered. The results of this study also show that during desorption a region exists where the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. The range of EMC of this region will depend on the size distribution of wood capillaries and, as a result, this will vary among wood species.

2.6 Summary and conclusions

Moisture adsorption and desorption experiments were performed in specimens of yellow birch sapwood at 25°C. Special attention was paid to the fiber saturation zone. Once equilibrium was reached, shrinkage measurements and tangential compression tests were undertaken. The results of these tests lead to the following main conclusions:

1. At equilibrium, the radial, tangential shrinkage and, consequently, the volumetric shrinkage begin well above the actual fiber saturation point.
2. At equilibrium, the moisture content affects the tangential compliance coefficient beyond the actual fiber saturation point.
3. In the desorption phase, loss of bound water begins at nearly 41% EMC. A region hence exists where the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. The range of EMC of this region will depend on the size distribution of capillaries among wood species.

CHAPITRE 3. Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point

3.1 Résumé

Des essais de sorption ont été couplés à des mesures dimensionnelles et à des essais de compression perpendiculaire au fil, afin de déterminer les changements des propriétés physico-mécaniques du bois de trois espèces feuillus (*Fagus grandifolia*, *Brosimum alicastrum* et *Cariniana domesticata*). Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour la réalisation des essais de sorption à 25°C sur des échantillons de grandes dimensions. La première technique est appelée celle des solutions salines saturées (entre 33% et 90% d'humidité relative de l'air) et la seconde est la membrane poreuse sous pression (humidité relative de l'air au-dessus de 96%). Ces tests ont montré qu'à l'humidité d'équilibre, les retraits radial, tangentiel et volumique, ont commencé avant que le point de saturation des fibres (PSF) ne soit atteint. Les changements de résistance mécanique ont aussi débuté avant le PSF. Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet de l'hystérèse à la saturation sur les propriétés du bois. Cette hystérèse indique que la perte de l'eau liée a lieu en présence d'eau liquide, ce qui va en contradiction avec le concept de PSF. L'humidité d'équilibre à laquelle débute la perte de l'eau liée a varié largement selon l'espèce de bois.

3.2 Abstract

Changes in physical and mechanical properties of wood were analyzed using sorption tests combined with dimensional measurements and perpendicular-to-the-grain tangential compression tests. In order to determine the influence of wood structure on these changes, three hardwood species (*Fagus grandifolia*, *Brosimum alicastrum* and *Cariniana domesticata*) presenting different anatomical structures were studied. Two experimental techniques were used to perform moisture sorption tests at 25°C. The first used saturated salt solutions (from 33% to 90% relative humidity) and the second used the pressure membrane method (above 96% relative humidity). Special attention was given to the “fiber saturation region”, where changes in wood properties began to take place. Results showed that at equilibrium moisture content, radial, tangential and volumetric shrinkage, as well as changes in transverse strength, occur above the fiber saturation point. This behavior can be

explained by the effect of hysteresis at saturation on wood properties. This hysteresis indicates that loss of bound water takes place in the presence of liquid or capillary water, which contradicts the concept of FSP. The initial equilibrium moisture content at which bound water starts to be removed varied largely among the wood species.

3.3 Introduction and background

The physical and mechanical behavior of wood as a hygroscopic material needs to be fully understood in order to improve its utilization. The fiber saturation point (FSP) is a very important concept in the study of the influence of moisture content (MC) on the physical and mechanical properties of wood. The FSP was initially defined by Tiemann (1906) as the MC at which the cell walls are saturated with bound water with no free water in the cell cavities. It is normally assumed that the FSP is the MC below which the physical and mechanical properties of wood begin to change as a function of MC (USDA 1974; Siau 1984). Therefore, the FSP is used in models to adjust the mechanical properties of wood as a function of its MC (Bodig and Jayne 1982), as well as in wood shrinkage and density adjustment models (Siau 1984; Skaar 1988).

However, some results reported in the literature show that this assumption may not be realistic. Stevens (1963) found that shrinkage in beech begins to take place above the FSP. He suggested an MC gradient effect for explaining this behavior, but this hypothesis appears to be incompatible with the fact that shrinkage values reported in this study were measured at the equilibrium moisture content (EMC). Barkas (1938) measured changes in dimensions of small wood samples, where the presence of MC gradient is virtually negligible. He concluded that shrinkage in beech wood existed at moisture contents far above the FSP. Goulet and Hernández (1991) reported a large hysteresis effect on the EMC and on the perpendicular-to-the-grain tangential tension strength of sugar maple wood at high relative humidities (RH). The difference for the tangential tension strength between adsorption and desorption states was 20% at 26% EMC. This effect was attributed to the hysteresis at saturation phenomenon, which affected the wood moisture sorption above 63% RH (Hernández 1983). This hysteresis implies that during desorption the loss of bound water begins before all liquid water has been removed from the wood.

Even though desorption curves had 26% EMC as an upper limit, Goulet and Hernández (1991) predicted that the effect of MC on sugar maple wood properties could be extended beyond the FSP, estimated to be 31% MC. Two studies focusing on high humidities (above 90% RH) were, therefore, conducted on sugar maple (Hernández and Bizoň 1994) and yellow birch woods (chapter 2). The results demonstrated that at the EMC, changes in transverse and volumetric shrinkage, as well as changes in transverse strength, occur above the FSP for both species. The initial EMC at which bound water starts to be removed from wood was 42.5% for sugar maple and about 41% EMC for yellow birch. This occurs even with the presence of liquid water within the wood structure. The results of Hernández and Bizoň (1994) were outlined later by Siau (1995) when describing the fiber saturation point. More research on wood species presenting different wood structures is needed in order to develop these conclusions further.

The main objective of this investigation was therefore to study the effect of EMC on wood properties of tropical and temperate hardwoods below and above the cell-wall saturation. Two moisture sorption techniques using saturated salt solutions (between 33% and 90% RH) and the pressure membrane method (above 96% RH) were applied to large samples at 25°C. These sorption tests were combined with shrinkage measurements as well as perpendicular-to-the-grain tangential compression tests.

3.4 Material and methods

The experiments were carried out with one temperate hardwood: beech (*Fagus grandifolia* Ehrhart); and two tropical hardwoods: congona (*Brosimum alicastrum* Swartz) and cachimbo (*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers). The specimens for physical and mechanical tests had a cross-section of 20 mm (R) by 20 mm (L) and a height of 60 mm (T). Additional matched samples were used to study the anatomical structure of these hardwood species. A more detailed description of the longitudinal matching, the conditioning of the wood specimens and the anatomical tests can be found in items 2.4 and 5.4.

The average basic wood density (oven-dry mass to green volume) of the three species studied was 543 kg m⁻³ for beech (coefficient of variation (CV) of 3%); 540 kg m⁻³ for congona (CV of 4%) and 550 kg m⁻³ for cachimbo (CV of 5%).

EXPERIMENTS

The experiments consisted of moisture sorption tests associated with shrinkage and mechanical tests. Wood specimens were mechanically tested as soon as the desired EMC was reached. The sorption conditions studied are shown in Table 3.1. Prior to the desorption tests, specimens were saturated in three steps until their full moisture content was reached. This was done in order to avoid internal defects caused by a rapid moisture adsorption (Naderi and Hernández 1997). The full saturated masses were then determined to the nearest 0.001 g using a digital balance and dimensions in all principal directions to the nearest 0.001 mm were measured with a digital micrometer. The group to be conditioned in adsorption over distilled water was kept at 20°C and 60% RH prior to the adsorption test.

The sorption experiments required two experimental techniques. The first technique involved the use of saturated salt solutions. The second one conditioned specimens by employing a pressure membrane procedure. A detailed description of these techniques is given previously in item 2.4. For the saturated salt solutions, the time of conditioning varied between 124 days (congona and cachimbo in desorption at 58% RH) and 419 days (beech in desorption at 90% RH). For each point of sorption, control specimens were weighed periodically, without being removed from the desiccator. It was assumed that the equilibrium moisture content (EMC) was reached when the loss (desorption) or gain (adsorption) in MC was at least less than 0.007% MC per day.

The pressure membrane procedure was used to determine additional points of desorption between 96.431% and 99.989% RH (Table 3.1). More details about this technique are given in item 2.4. In the present work, the pressure membrane procedure required between three and ninety days of desorption, depending on the ψ considered and the wood species tested.

As soon as each sorption test was completed, the sample mass was measured to the nearest 0.001 g. Dimensions in all principal directions were taken to the nearest 0.001 mm with a micrometer. Tangential compression tests were immediately carried out on a Riehle machine (beech) and on a MTS Q Test/5 machine (cachimbo and congona) equipped with

Table 3.1. Characteristics of the moisture sorption conditions used in these experiments.

State of sorption	Chemical or saturated salt solution	Nominal relative humidity (%)	Water potential (Jkg ⁻¹)	Radius of curvature of the air-water meniscus ¹ (μm)
Full saturation under distilled water				
Saturation ²	H ₂ O	100	0	∞
Equilibrium under a pressure membrane at 25°C				
Desorption ³	-	99.989	-15	9.60
Desorption ²	-	99.927	-100	1.44
Desorption ⁴	-	99.782	-300	0.480
Desorption ³	-	99.637	-500	0.288
Desorption ⁴	-	99.492	-700	0.206
Desorption ²	-	98.557	-2 000	0.072
Desorption ³	-	96.782	-4 500	0.032
Desorption ⁴	-	96.431	-5 000	0.029
Equilibration over saturated salt solutions at 25°C				
Adsorption ²	H ₂ O	≈ 100	-	-
Desorption ²	ZnSO ₄	90	-14 495	-
Desorption ²	KCl	86	-20 750	-
Desorption ²	NaCl	76	-37 756	-
Desorption ²	NaBr	58	-74 941	-
Desorption ²	MgCl ₂	33	-152 526	-

¹According to the capillary pressure equation (eq. 2.2). Under about 92% RH, equation is not applicable.²Sorption condition tested on the three species.³Sorption condition tested on beech.⁴Sorption condition tested on congona and cachimbo.

an appropriate load cell. The strain was measured over a span of 40 mm on the central part of the specimen, using a two-side clip gauge provided with a Sangamo DG 1.0 linear displacement sensor (LVDT). In addition, the entire deformation of the specimen was measured by the displacement of the cross-head, using another Sangamo LVDT in the case of beech samples or using the data given by the machine in the case of cachimbo and congona samples. Hygrothermal changes during all mechanical tests were controlled by wrapping specimens in cotton that had been previously conditioned above the same humidity conditions as the wood. As per Sliker (1978), the cross-head speed was adjusted in order to ensure a similar strain rate for all moisture conditions. In the elastic range this strain rate was 0.01 mm/mm/min.

In addition to the sorption experiments, a group of samples that had been fully saturated with distilled water was mechanically tested. This was done in order to compare the properties measured under this condition with those evaluated from the group conditioned over distilled water.

The test results were used to calculate the compliance coefficient in the tangential direction (s_{33}) of the wood. The reciprocal of this parameter is Young's modulus. Strain-stress curves were plotted using consecutive strain-stress readings recorded by a data acquisition system. Stress at the proportional limit was defined as where the recorded strain differed by 1% of that estimated by a linear regression analysis using all lower strain readings obtained within the elastic range of the curve. The cross-sectional area used for the calculations was that measured at the time of testing. Differences in dimensions of specimens after full moisture saturation and before the mechanical test were used to estimate partial percent shrinkage in the tangential (β_{TH}) and radial (β_{RH}) directions of the wood. Volumetric shrinkage was estimated to be the summation of these two directional shrinkages ($\beta_{TH} + \beta_{RH} - \beta_{TH} \times \beta_{RH}$). The mass of the specimens just before the mechanical test and their mass measured after oven-drying were used to calculate the EMC, expressed as a percentage of oven-dry mass.

3.5 Results and discussion

Wood hygroscopicity

The relationship between water potential and EMC for the three hardwoods is given in Figure 3.1. This figure only displays the desorption curve obtained by using either the pressure membrane or the saturated salt solution methods. An excellent continuity is apparent between the results obtained by both sorption methods. This confirms the suitability of the pressure membrane method for determining EMC in wood under high relative humidity conditions, which is consistent with several earlier reports (Stone and Scallan 1967; Cloutier and Fortin 1991; Hernández and Bizoñ 1994).

In this study desorption was carried out beginning from the fully saturated state, and the curve obtained corresponds to the maximum EMC expected for each humidity condition. The term boundary desorption curve is therefore used to describe this feature. Any desorption curve obtained from a lower initial MC would be located below this boundary desorption curve (Defo et al. 1999).

The region between 96% and 100% RH (ψ higher than -10^4 Jkg⁻¹) is greatly expanded when using the water potential concept to represent sorption isotherms. This region is very important when studying the wood - water interactions given that it is mainly controlled by the capillary forces and consequently by the micro-structure of wood species. Since wood is a porous material, an important effect to be considered in the interpretation of Figure 3.1 is the “ink-bottle effect”. The capillary system of wood consists of cavities interconnected by narrow channels. The variation in dimensions between the different types of cavities connected in series suggests that desorption tends to be governed by a lower water potential, which is determined by the narrower sections of the pores. In contrast, adsorption tends to be governed by a higher water potential that depends on the larger sections of the pores. Thus, the desorption isotherm will depend on the size of channels connecting the lumina, whereas the adsorption isotherm will depend on the size of these lumina (Fortin 1979).

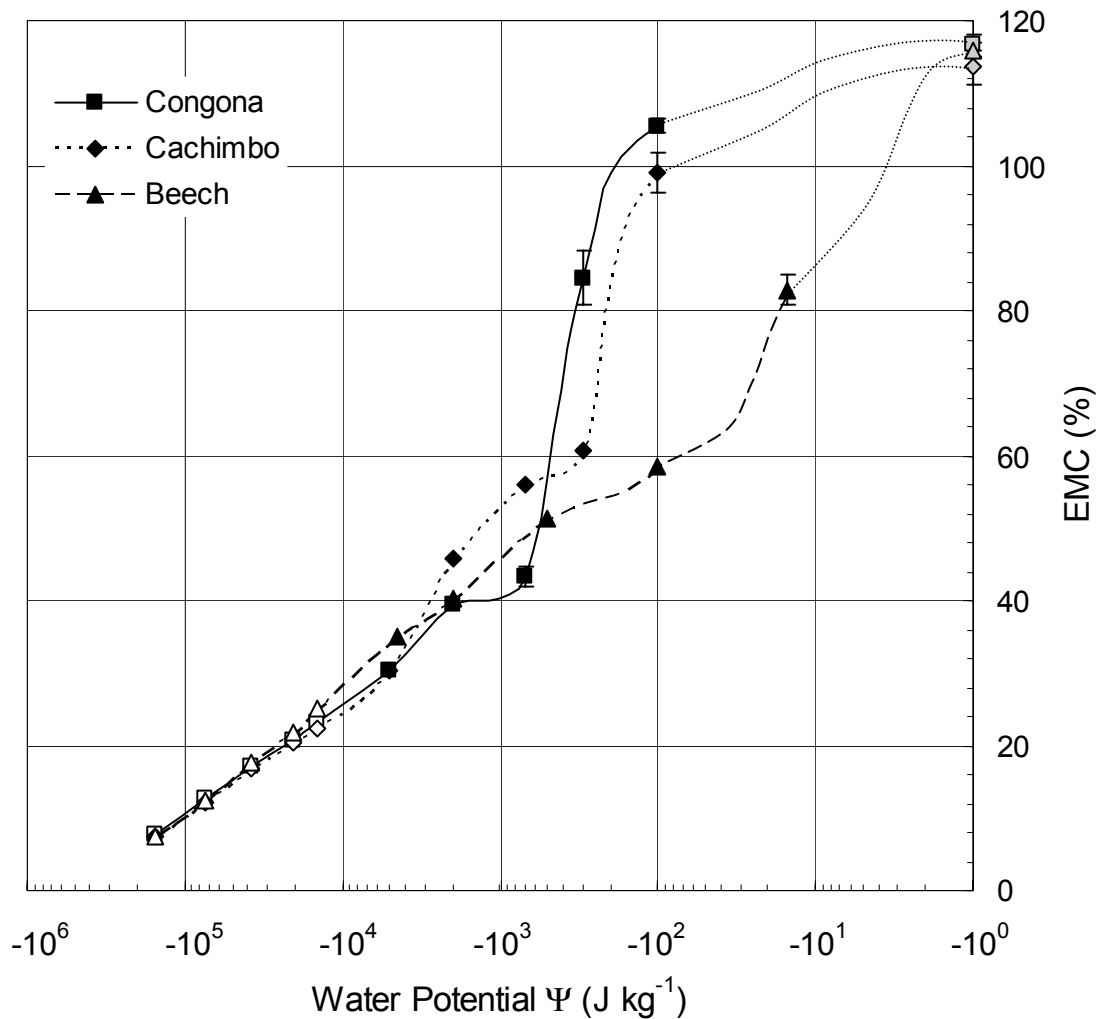


Figure 3.1. Equilibrium moisture content as a function of the water potential of beech, congona and cachimbo hardwoods at 25°C. Gray symbols represent full saturation under distilled water; black symbols are the values obtained by the pressure membrane method and white symbols are the values obtained under the saturated salt solution method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).

The anatomical structure of beech wood is very different from that of congona and cachimbo woods. The temperate species has a large amount of vessel elements with a minute dimension (Table 6.3). The boundary desorption curve (Figure 3.1) shows that at -100 J kg⁻¹ ψ beech wood had already lost 57% EMC. In order to obtain more EMC values between full saturation and -100 J kg⁻¹ ψ , a supplementary desorption condition (-15 J kg⁻¹ ψ) was tested for beech wood.

Figure 3.1 shows that the loss of EMC between full saturation and $-15 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ was 33% for beech. In the case of the tropical hardwoods, the loss of EMC between full saturation and $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ was 11% for congona and 15% for cachimbo. In terms of mass units, this corresponds to a loss of liquid water of 4.95 g for beech, 1.65 g for congona and 2.13 g for cachimbo. This water would have occupied a volume within the wood specimen of about 21% for beech, 7% for congona and 9% for cachimbo (mean volume of the specimens at 12% EMC was 24 cm^3). This water would have been removed from the larger capillaries, especially the vessel lumina. According to anatomical results obtained from matched samples, the proportion of vessel lumina within the total wood volume was of 25% for beech, 6% for congona and 8% for cachimbo (Table 6.3). Table 3.1 shows that at $-15 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ capillaries with radius larger than $9.6 \mu\text{m}$ are already empty (at $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ this size is of $1.44 \mu\text{m}$). The tangential radius of vessel elements was of $20.2 \mu\text{m}$ for beech, $47.5 \mu\text{m}$ for congona and $68.9 \mu\text{m}$ for cachimbo (Table 6.3). Since these species did not present tyloses or other deposits into the vessel lumina, it is apparent that the majority of vessel elements were already empty at this stage of desorption.

The boundary desorption curves of congona and cachimbo dropped greatly at different ranges of ψ values (Figure 3.1). Congona lost 62% of EMC between -100 Jkg^{-1} and $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ while cachimbo lost 38% of EMC between -100 Jkg^{-1} and $-300 \text{ Jkg}^{-1} \psi$. In terms of mass units, this corresponds to a loss of liquid water of 8.64 g for congona and 5.38 g for cachimbo. This water would have occupied a volume within the wood specimen of about 36% for congona and 22% for cachimbo (mean volume of the specimens at 12% EMC was 24 cm^3). The proportion of fiber lumina and axial parenchyma within the total wood volume of these two species was 31% for congona and 27% for cachimbo. These similarities between anatomical and sorption results indicate that the boundary longitudinal drainage occurs first in the vessel, followed by the fiber lumina and axial parenchyma.

Figure 3.1 shows that the drainage curve of cachimbo presented a plateau between -300 Jkg^{-1} and $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$, which indicates that openings controlling the retention and flow of water are scarce within these ψ values. For congona, the plateau corresponded rather to ψ values between -700 Jkg^{-1} and $-2\,000 \text{ Jkg}^{-1}$. Below the ψ region of these plateaus, the water remaining in wood would be localized in capillaries having a radius equal to or

smaller than about 0.21 μm (cachimbo) and 0.072 μm (congona) (Table 3.1). This would correspond to the transition between the drainage of the fiber cavities and that of the cell walls and ray parenchyma lumina. Item 2.5 gives a comparison between the water drainage of yellow birch and sugar maple and observed a plateau between -700 Jkg^{-1} and $-2\ 000 \text{ Jkg}^{-1}$ ψ for yellow birch and between -300 Jkg^{-1} and $-2\ 000 \text{ Jkg}^{-1}$ for sugar maple. As concluded for these two temperate species, an important part of the liquid water remaining below these plateaus could be entrapped in the ray parenchyma cells as noted by Hart (1984).

As discussed before, beech wood lost a great quantity of MC between the full saturation and -100 Jkg^{-1} ψ (Figure 3.1). According to the desorption conditions tested, an intermediate plateau is absent in its boundary drainage curve. For softwood species, Fortin (1979) and Tremblay et al. (1996) also observed a drainage curve without an intermediate plateau. A more uniform distribution of pore openings may explain the absence of a plateau for these species. Such results confirm that at high humidities, the EMC - ψ relationship is highly dependent on species.

The boundary desorption curves of the three species nearly meet below 76% RH (Figure 3.1). The same was observed for yellow birch and sugar maple woods (item 2.5). This was expected given that desorption of liquid water at this level of RH is almost achieved. More precisely, Hernández (1983) reported that loss of liquid water for sugar maple will be accomplished at about 63% RH, which corresponds to nearly 14% EMC. In general, desorption of bound water is quite similar for temperate neutral woods as beech. The congona and cachimbo hardwoods exhibited also a similar behavior, which probably indicates that their proportion of wood extractives is low (Hernández 2006a).

For congona and cachimbo woods, it was not possible to determine the FSP by the adsorption over distilled water method (Table 3.1). Equilibrium was not reached because condensation of water occurred simultaneously with bound water adsorption (Hernández 2006b). For this reason, the FSP was determined by the volumetric shrinkage intersection point method. In this method, the FSP is defined as the MC at which the extended straight linear portion of the shrinkage - EMC curve intersects the line of zero shrinkage. For this estimation, only volumetric shrinkage values obtained between 33% and 76% RH were

used. This was done because of the non-linearity of the shrinkage - EMC curve at low moisture contents (Kelsey 1956) and the effect of the hysteresis at saturation on shrinkage at high moisture contents (Hernández and Bizoň 1994). The estimated FSP were 31%, 24% and 25%, for beech, congona and cachimbo, respectively. The FSP values estimated by the volumetric shrinkage intersection point method (actual FSP) are used in the discussion that follows.

Wood shrinkage - EMC relationships

The relationships between the EMC and the radial, tangential and volumetric shrinkages of the three hardwoods are shown in Figure 3.2. Even though the three species studied had a similar basic wood density, beech wood exhibited a higher shrinkage than the tropical hardwoods. The volumetric shrinkage of congona and cachimbo were very similar. However, cachimbo showed a lower T/R ratio than congona. Based on these results, cachimbo would be the more dimensional stable wood, followed by congona and finally, beech wood.

The actual FSP of each species is also depicted in Figure 3.2 and it is observed that radial, tangential and volumetric shrinkages started before the FSP was reached. In order to determine the EMC at which shrinkage starts to take place, the difference between the dimensions at full moisture saturated state and those at each EMC studied was calculated. This was made for the tangential and radial dimensions of samples. Since the dimensions at full moisture saturation and at each EMC studied were taken on the same specimen, a paired t-test (one-tail) was performed (Statistical Analysis System 2002-2003). This test determined if changes in dimensions between these two MCs were statistically larger than zero at the 0.01 probability level. The results of the paired t-tests indicating the EMC at which shrinkage begins to take place in both principal directions of wood are shown in Table 3.2.

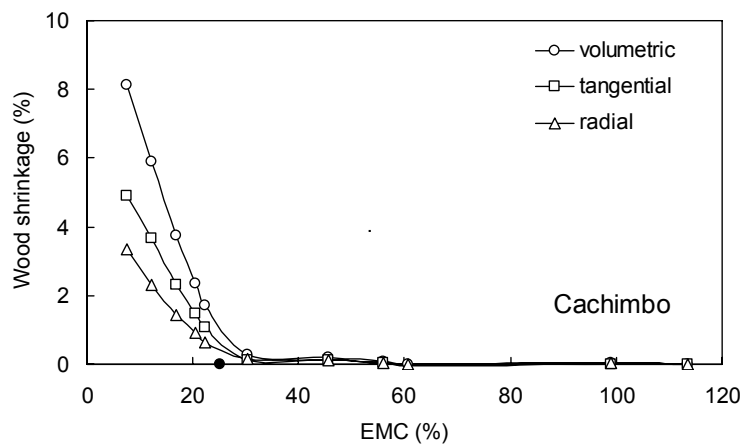
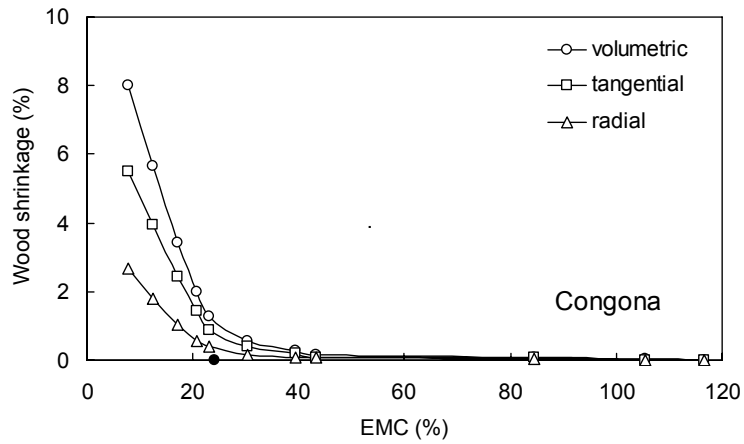
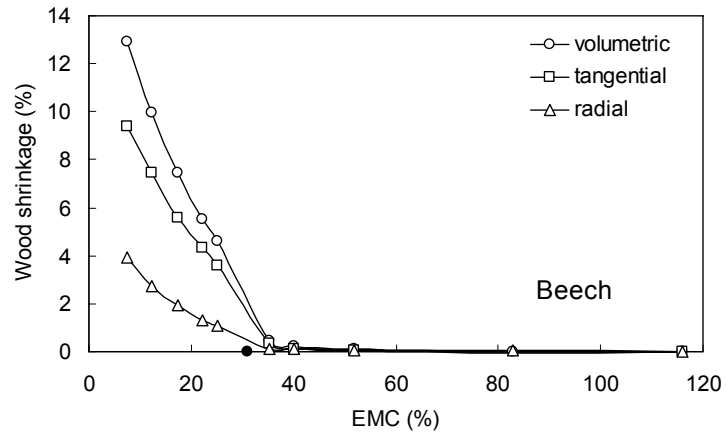


Figure 3.2. Shrinkage of beech, congona and cachimbo hardwoods as a function of the EMC at 25°C. The symbol ● represents the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method.

The EMC at which shrinkage was larger than zero varied among wood species (Table 3.2). This was expected since water drainage at high moisture contents is highly dependent on wood structure. Table 3.2 shows that in beech wood tangential and radial shrinkages started at 40% EMC, which corresponds to $-2\,000\text{ Jkg}^{-1}\psi$. Since the actual FSP for beech was estimated to be 31%, shrinkage started before the FSP was reached. It is apparent that, even at equilibrium, loss of bound water within the cell walls provokes shrinkage of wood before all liquid water has evaporated. This implies that about 9% MC in liquid form is still retained in the wood when shrinkage of beech starts taking place at $-2\,000\text{ Jkg}^{-1}\psi$ (40% - 31% EMC). In terms of mass units, this corresponds to 1.38 g of liquid water that would have occupied a volume of about 6% within the wood specimen (mean volume of the specimens at 12% EMC was 24 cm^3). This remaining liquid water could be entrapped in the ray elements, given that these wood elements are considered as the least permeable flow path in hardwoods (Siau 1984, 1995). This entrapped water could in fact partially fill the 12% volume of ray tissue measured on matched specimens of beech wood (Table 6.3). The entrapment of liquid water in ray tissue reported by Hart (1984) for hickory and oak adds further support to this hypothesis. Menon et al. (1987) studied the water location during the drying of Douglas fir and western red cedar using proton magnetic resonance techniques. Under unequilibrated conditions, they observed that liquid water remained in the ray and tracheid compartments when bound water begins to leave the cell walls. The liquid water was all lost when the MC reached values as low as 9%.

For the tropical hardwoods, shrinkage was statistically different from zero at 43% EMC for congona ($-700\text{ Jkg}^{-1}\psi$) and at 56% EMC for cachimbo ($-700\text{ Jkg}^{-1}\psi$). These EMCs are also larger than the actual FSP for these species (24% EMC for congona and 25% EMC for cachimbo). About 19% MC in liquid form is still retained in congona wood when shrinkage starts taking place at $-700\text{ Jkg}^{-1}\psi$ (43% - 24% EMC). For cachimbo, 31% MC in liquid form is still retained in the wood when shrinkage starts taking place at $-700\text{ Jkg}^{-1}\psi$ (56% - 25% EMC). In terms of mass units, this corresponds to 2.81 g (congona) and 4.36 g (cachimbo) of liquid water that would have occupied a volume of about 12% (congona) and 18% (cachimbo) within wood specimen (mean volume of the specimens at 12% EMC was 24 cm^3). The volume of ray tissue was 17% and 21%, for congona and cachimbo,

Table 3.2. Paired t-test results of the difference in dimensions of specimens after full moisture saturation and at a given EMC for the three species studied.

Wood species	EMC ¹ (%)	Tangential direction ²				Radial direction ³			
		T _{FS} (mm)	T _{EMC} (mm)	Diff T (mm)	t Value	R _{FS} (mm)	R _{EMC} (mm)	Diff R (mm)	t Value
Beech	40	65.139	65.066	0.073 (0.006) ⁴	11.73 **	20.636	20.610	0.026 (0.004)	6.22 **
Congona	43	62.733	62.690	0.043 (0.008)	5.58 **	20.463	20.445	0.017 (0.003)	5.22 **
Cachimbo	56	62.931	62.897	0.034 (0.005)	7.42 **	20.629	20.622	0.007 (0.003)	2.66 **

¹ Equilibrium moisture content where Diff T (difference between T_{FS} and T_{EMC} dimensions) and Diff R (difference between R_{FS} and R_{EMC} dimensions) were statistically higher than zero.

² Average of 20 measurements: T_{FS} = tangential dimension at full saturation, T_{EMC} = tangential dimension at EMC.

³ Average of 20 measurements: R_{FS} = radial dimension at full saturation, R_{EMC} = radial dimension at EMC.

⁴ Values between parentheses represent the standard errors of Diff.

respectively (Table 6.3). As for beech wood, the entrapped water appears to be located principally in the ray tissue.

Figure 3.2 also shows that below about 20% EMC the curves of volumetric shrinkage have a straight trend. Barkas (1938) observed this behavior in beech wood and concluded that below 20% EMC the graph is sufficiently straight to justify the assumption of rectilinear shrinkage in dealing with practical problems. However, one must consider the non-linearity of the shrinkage - EMC relationship at low MCs (Kelsey 1956). The non-linearity of this relationship above 20% EMC is attributed to the effect of the hysteresis at saturation as previously discussed. Such limitations must be considered in models used to adjust the shrinkage and density of wood as a function of its MC.

Tangential compression strength - EMC relationships

The relationship between EMC and the compliance coefficient in the tangential direction of wood (s_{33}) of the three species are shown in Figure 3.3. This figure displays the compliance coefficient measured over the central part of the sample (40 mm), as well as the coefficient estimated over its entire length.

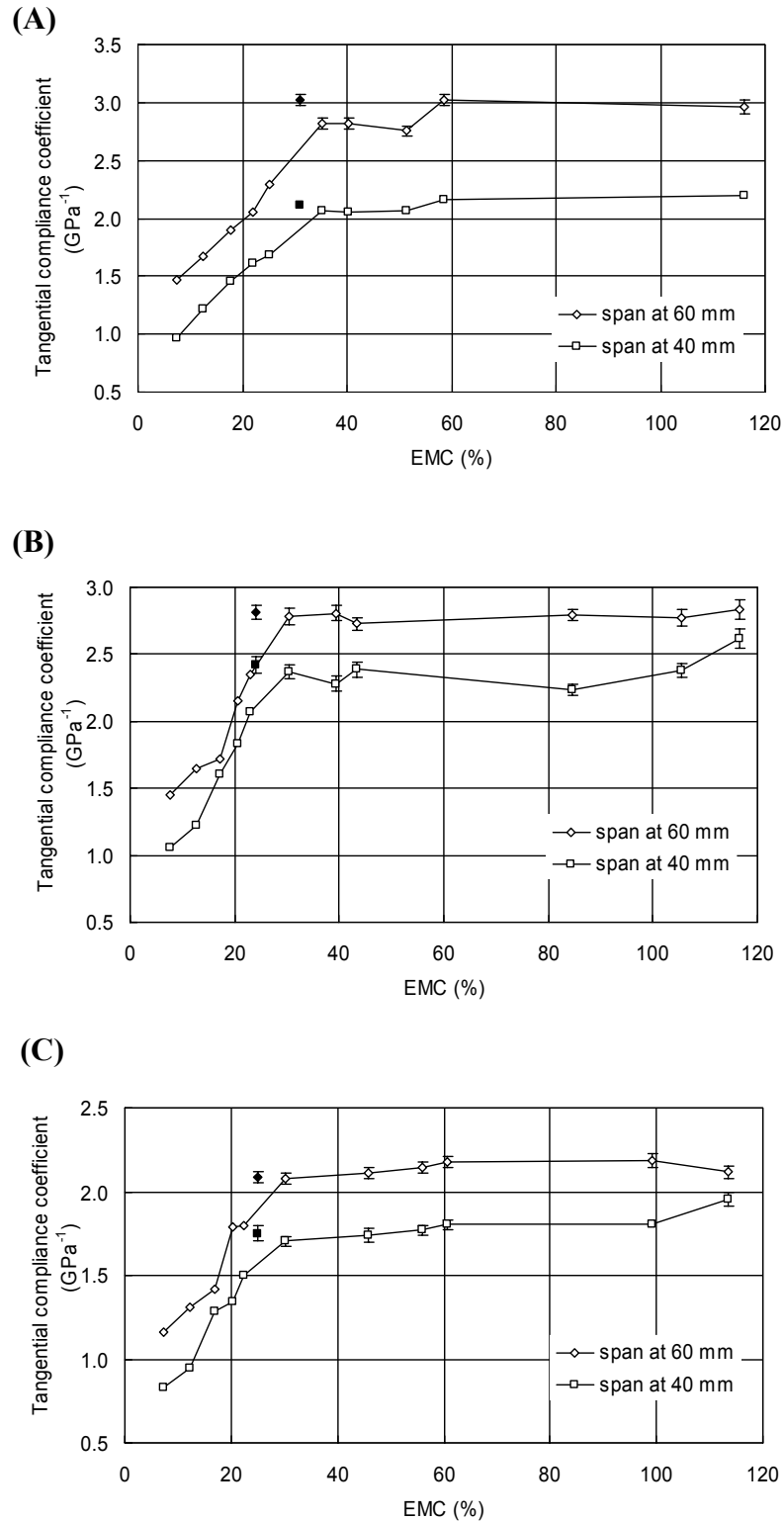


Figure 3.3. Compliance coefficients s_{33} in tangential compression of beech (A), congona (B) and cachimbo (C) hardwoods as a function of the EMC. The symbols \blacklozenge and \blacksquare represent the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).

As observed in other studies (Hernández 1993; Hernández and Bizoň 1994), the curves obtained in the central part and over the entire length show that there is a heterogeneous distribution of the strain inside the wood specimen. The entire compliance coefficient s_{33} was on average 37% (beech), 17% (congona) and 21% (cachimbo) higher than the median compliance coefficient.

The effect of the hysteresis at saturation on the tangential compliance coefficient of the three species can also be observed in Figure 3.3. This is apparent when comparing the s_{33} obtained at the actual FSP with the s_{33} obtained on the boundary desorption curve at a similar EMC (31% for beech, 24% for congona and 25% for cachimbo). The difference between the s_{33} values obtained at this EMC condition was 14% (beech), 15% (congona) and 9% (cachimbo) for the strains evaluated over the entire length of the specimens. This difference between the s_{33} values was 10% for beech, 13% for congona and 10% for cachimbo for the strains evaluated in the central part of the specimens. However, compliance coefficient values for the three species showed a greater variation at high EMCs (Figure 3.3). As a result, the initial EMC at which the s_{33} property starts to change could not be determined. A similar variation was also observed in a previous work with yellow birch wood (item 2.5).

For sugar maple wood, Hernández and Bizoň (1994) reported a difference of about 10% between the compliance coefficient obtained at the FSP (31% EMC) and that measured at the maximum MC (full saturation). This difference was attributed to the saturation treatment used to attain the maximum MC, where samples of 14% EMC were directly immersed in distilled water. For yellow birch, the saturation treatment was performed in three steps, which resulted in statistically equal values of s_{33} at the FSP (29% EMC) and at the maximum MC (item 2.5). In the present study, the specimens were also saturated in three steps, which generally resulted in statistically equal values of s_{33} at the FSP and at the maximum MC for the three species. Only the strain measured on the central part of the specimen for congona and cachimbo woods showed higher values at the maximum MC. This difference could be explained by the large variation obtained in the measurement of strain for these two tropical hardwoods. However, in general these results show that a mild saturation effectively avoids internal defects in wood samples and confirmed the suggestions given by Naderi and Hernández (1997).

General discussion

As noted for shrinkage, gain in tangential strength for the three woods started before the FSP was reached as a result of the loss of bound water in presence of liquid water (Figure 3.3). Such changes in physical properties started at 42.5% EMC for sugar maple (Hernández and Bizoň 1994) and at about 41% EMC for yellow birch (item 2.5). In the present work, wood species presenting different structure showed that changes in wood properties began at different EMC values: at nearly 40% EMC for beech, 43% EMC for congona and 56% EMC for cachimbo. These values do not correspond to any abrupt transition from bound water to liquid water as currently stated. The results of this study confirm that during desorption a region exists where the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. The range of EMC of this region depends on the size distribution of wood capillaries and, as a result, this varied among wood species.

3.6 Summary and conclusions

One temperate (beech (*Fagus grandifolia*)) and two tropical hardwoods (congona (*Brosimum alicastrum*) and cachimbo (*Cariniana domesticata*)) were submitted to moisture adsorption and desorption experiments at 25°C. Special attention was paid to the fiber saturation zone. Once equilibrium was reached, shrinkage measurements and tangential compression tests were undertaken. The results of these tests lead to the following main conclusions:

1. At equilibrium, the radial, tangential shrinkage and, consequently, the volumetric shrinkage begin well above the actual fiber saturation point for the three species studied. The EMC at which shrinkage begins to take place varied among species.
2. At equilibrium, the moisture content affects the tangential compliance coefficient beyond the actual fiber saturation point for the three species studied.
3. In the desorption phase, loss of bound water begins at nearly 40% EMC for beech, 43% EMC for congona and 56% EMC for cachimbo in the presence of liquid water. The amount of liquid water that remained in the wood volume when the shrinkage began was estimated to be 6% for beech, 12% for congona and 18% for cachimbo. This amount varied among wood species and depended on the wood micro-structure.

CHAPITRE 4. An NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents

4.1 Résumé

L'état de l'eau a été déterminé pour trois espèces feuillues (une tempérée et deux tropicales) à différentes humidités durant des essais de désorption à 25°C. La méthode RMN a été utilisée pour séparer l'eau du bois en différentes classes. Les espèces étudiées ont des structures différentes, ce qui est devenu apparent lors de la mesure du temps de relaxation spin-spin T_2 . Trois classes d'eau ont été aisément distinguées: l'eau liquide dans les vaisseaux (T_2 long), l'eau liquide dans les cellules de parenchyme et dans les fibres (T_2 moyen) et l'eau liée ou eau des parois cellulaires (T_2 court). Les résultats RMN montrent que, même à l'état d'équilibre, il existe un domaine d'humidité où la perte d'eau affecte à la fois l'eau liée et l'eau liquide. La plage d'humidité de ce domaine dépend de la structure du bois. Finalement, l'eau liquide est présente à des humidités d'équilibre plus basses que le point de saturation des fibres, ce qui est en opposition avec le concept de PSF.

4.2 Abstract

The water state of one tropical and two temperate hardwoods was determined at different equilibrium moisture contents during desorption at 25°C. NMR technique was used to separate different components of water in wood. The species studied presented different structure which was apparent on the spin-spin relaxation T_2 values. Three different water components were easily separated: slow T_2 (liquid water in vessel elements), medium T_2 (liquid water in fiber and parenchyma elements) and fast T_2 (bound or cell wall water). The NMR results showed that, even at equilibrated conditions, a region exists where loss of liquid water and bound water takes place simultaneously. This region will vary according to the wood structure. Finally, liquid water was present at equilibrium moisture content values lower than the fiber saturation point, which contradicts the concept of this point.

4.3 Introduction

Wood is a hygroscopic material and the amount of water in the wood structure will affect its physical and mechanical properties. For this reason, the knowledge of the distribution and interaction of water in wood at different relative humidities of air is of great importance on the utilization of this material.

Several works used non-destructive analysis on the study of wood-water relationships. NMR technique is one of the most used for this purpose given that it can provide valuable information on the distribution and concentration of water in wood (Brownstein 1980; Menon et al. 1987; Araujo et al. 1993; Hartley et al. 1994; Rosenkilde and Glover 2002; Casieri et al. 2004).

In NMR measurements there are two main types of relaxation processes by which nuclei in upper energy states can relax to lower energy states. These are spin-lattice relaxation (or longitudinal relaxation), T_1 , and spin-spin relaxation (or transverse relaxation), T_2 .

The relaxation time for water molecules is qualitatively different for compartmented water than for bulk water. The relaxation for bulk water is a single exponential process with a time constant in the order of a few seconds. For compartmented water (such as for the water in a biological cell), one finds a multiexponential decay with time constants ranging from milliseconds to hundreds of milliseconds (Brownstein 1980). According to Araujo et al. (1993), NMR signal from green wood may be separated into three major components: solid wood, cell-wall water and lumen water. The T_2 signal of solid wood decays to zero in tens of microseconds, making it readily separable from the cell wall water signal, which has a T_2 from one to a few milliseconds. In contrast, the lumen water has a T_2 ranging from tens to hundreds of milliseconds (Menon et al. 1987; Araujo et al. 1993).

The fiber saturation point (FSP) was initially defined by Tiemann (1906) as the moisture content (MC) at which the cell walls are saturated with bound water with no free water in the cell cavities. According to Riggin et al. (1979), the measurements of the transverse relaxation times (T_2) and the relative amounts of bound and free water in wood might be used to study the nature of the so-called FSP. However, near the FSP the apparent

relaxation rates in the bound water (cell wall water) and liquid water (lumen water) are about equal and hard to separate experimentally.

Menon et al. (1987) studied the water location during drying in Douglas fir and western red cedar using NMR technique. Liquid water remained in the ray and tracheid compartments when bound water begins to leave the cell walls at 31% MC. The liquid water was all lost when the MC reached values as low as 9%. Even though their work was done under unequilibrated conditions, these researchers suggested that the concept of FSP should be reevaluated.

The spin-spin relaxation time (T_2) for water in the cell lumens has been found to be roughly proportional to the cell lumen diameter on different softwood species (Menon et al. 1987; Flibotte et al. 1990). NMR is also sensitive to differences in hydration as well as to cell size and cell wall thickness. Menon et al. (1987) observed that samples of fir sapwood with higher volume of latewood (thicker cell walls and smaller cell diameters) had cell wall T_2 component 60% shorter than samples with smaller volume of latewood. Fir in general has a cell wall T_2 (fast relaxation time) which is about 3.5 times shorter than that for cedar. As a result, the T_2 values in the cell voids are also shorter, due to the effect of surface states on the T_2 of the water in the lumina.

Most of the NMR studies in wood have been made using softwood species, which have simpler anatomical structure compared to hardwood species. The use of this technique on hardwood species would give useful information on the wood - water relationships for this type of wood.

The principal objective of this work was to use the NMR technique to separate the different types of water in wood obtained under equilibrated conditions during boundary desorption. Three hardwoods presenting different structure were selected in order to study the influence of the wood structure on the wood - water relationships.

4.4 Material and methods

Experiments were carried out on two temperate hardwoods, sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.) and beech (*Fagus grandifolia* Ehrhart), and one tropical hardwood, huayruro

(*Robinia coccinea* Aublet). These species were chosen taking into account their different wood structures. A selected board of each species was equilibrated in a conditioning room at 20°C and 60% relative humidity (RH). Specimens were turned using a freshly sharpened knife to a final dimension of 4 mm in diameter and 20 mm in length. The long axis of the specimens was perpendicular to the fibers length.

The test material had an average basic wood density (oven-dry mass to green volume) of 616 kg m⁻³ for sugar maple (coefficient of variation (CV) of 4%); 507 kg m⁻³ for beech (CV of 1%) and 654 kg m⁻³ for huayruro (CV of 1%).

EXPERIMENTS

Sorption tests

Prior to the desorption tests, all samples were saturated until their maximum moisture content was reached. This was done in three steps in order to avoid internal defects caused by a rapid moisture adsorption (Naderi and Hernández 1997). Thus, specimens were conditioned over a KCl saturated salt solution (86% RH) for 10 days, then over distilled water for 9 days and finally they were immersed in distilled water until full saturation by cycles of vacuum and pressure.

The sorption experiments were carried out at 25°C. Six desorption conditions were performed over saturated salt solutions in a single step procedure (Table 4.1). These experiments were conducted in sorption vats that have been previously described by Hernández and Bizoñ (1994). These vats provide a temperature control of $\pm 0.01^\circ\text{C}$ during extended periods, thus allowing for precise RH control in the various desiccators serving as small sorption chambers. For each point of sorption, one desiccator containing three samples of each species was used (one sample per species was used to the NMR analysis and the other two samples to the equilibrium moisture content (EMC) determination). Specimens were weighed periodically, without being removed from the desiccator. In order to improve the control of RH during the NMR test, NMR tubes were also put inside each desiccator. Specimens at full saturation condition were also tested (Table 4.1). Each specimen was placed into a 20 cm long x 5 mm o.d. NMR sample tube (Screw Cap Tube). As made by Menon et al. (1987) a 17.5 cm long Teflon dowel, 4 mm in diameter was

inserted just above the wood in order to minimize the air space with which the wood could equilibrate.

NMR analysis

The specimens were analyzed by NMR once they reached the equilibrium moisture content. They were inserted into the NMR tubes, which were hermetically closed. All NMR experiments were done at 25°C on a Varian INOVA instrument operating at a ¹H frequency of 600 MHz. Samples at sorption conditions 1 to 4 (Table 4.1) were analyzed using a room-temperature XYZ-PFG triple-resonance probe. Sorption conditions 5 to 7 (Table 4.1) were analyzed using a cryogenic Z-PFG triple-resonance probe. T₂ relaxation times were measured using a Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG) sequence: 90-[tau-180-tau]_n-acquire. The ¹H spectral width was 40 kHz, the acquisition time was 204.8 ms, ¹H pulses were applied at field strength of 42.3 kHz, and a recycle delay of 4 sec was used. For the condition 1, the delay tau was 2.0 ms and relaxation delays were: 8, 16, 24, 40, 64, 96, 136, 184, 240, 304, 360 and 440 ms. For the sorption conditions 2 to 7, the delay tau was 0.1 ms and relaxation delays were: 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.4, 3.2, 4.8, 9.6, 12.8, 25.6, 51.2 and 102.4 ms (for huayruro samples the maximum relaxation delay was 51.2 ms).

The decay intensity as a function of spin-spin relaxation time (T₂) for specimens having two different moisture contents is shown in Figure 4.1. The MatLab 7.0 software was used to fit the data to:

$$Y = A \exp(-Bt) + C \exp(-Dt) + E \exp(-Ft) \quad (4.1)$$

where: A, C and E are the populations of the three T₂ values; B, D and F are the inverse of the three T₂ times for the three components.

Equation 4.1 shows an example of triexponential fitting, where three types of water in wood are distinguished. The goodness of fit was determined using the graphical analysis and the Akaike Information Criterion (AIC) (Akaike 1974), which provides a statistical means to select an adequate model with a minimal estimate of the squared error from a set of competing models. The AIC value is calculated as follows:

Table 4.1. Characteristics of the moisture sorption conditions applied for each wood species.

State of sorption	Chemical or saturated salt solution	Nominal relative humidity (%)	Sorption condition
Saturation	H ₂ O	100	1
Equilibration over saturated salt solutions at 25°C			
Desorption	K ₂ SO ₄	96	2
Desorption	ZnSO ₄	90	3
Desorption	KCl	86	4
Desorption	NaCl	76	5
Desorption	NaBr	58	6
Desorption	MgCl ₂	33	7

$$AIC = N \ln(SSE) + 2NP \quad (4.2)$$

where: N is the number of data points fit to the model, P is the number of parameters estimated by the model, SSE is the summed square of residuals. The SSE is given by:

$$SSE = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4.3)$$

where: y_i is the y value of the i^{th} observation, \hat{y}_i is the predicted y value of the i^{th} observation, and w_i are the weights (weights determine how much each response value influences the final parameter estimates).

This approach was applied in model discrimination, especially in deciding whether data are best described by a monoexponential equation, biexponential equation or a triexponential equation. The more appropriate model has the smallest AIC (the smallest sum of weighted squared deviation) (Wen et al. 1999).

4.5 Results and discussion

The desorption curves of the three species studied are shown in Figure 4.2. Since the desorption was carried out from the full saturated state, the curves obtained corresponds to the maximum EMC expected for each humidity condition. The term boundary desorption curve is therefore used to describe this feature. The species presented different boundary desorption curves, which can be principally explained by their different anatomical structure.

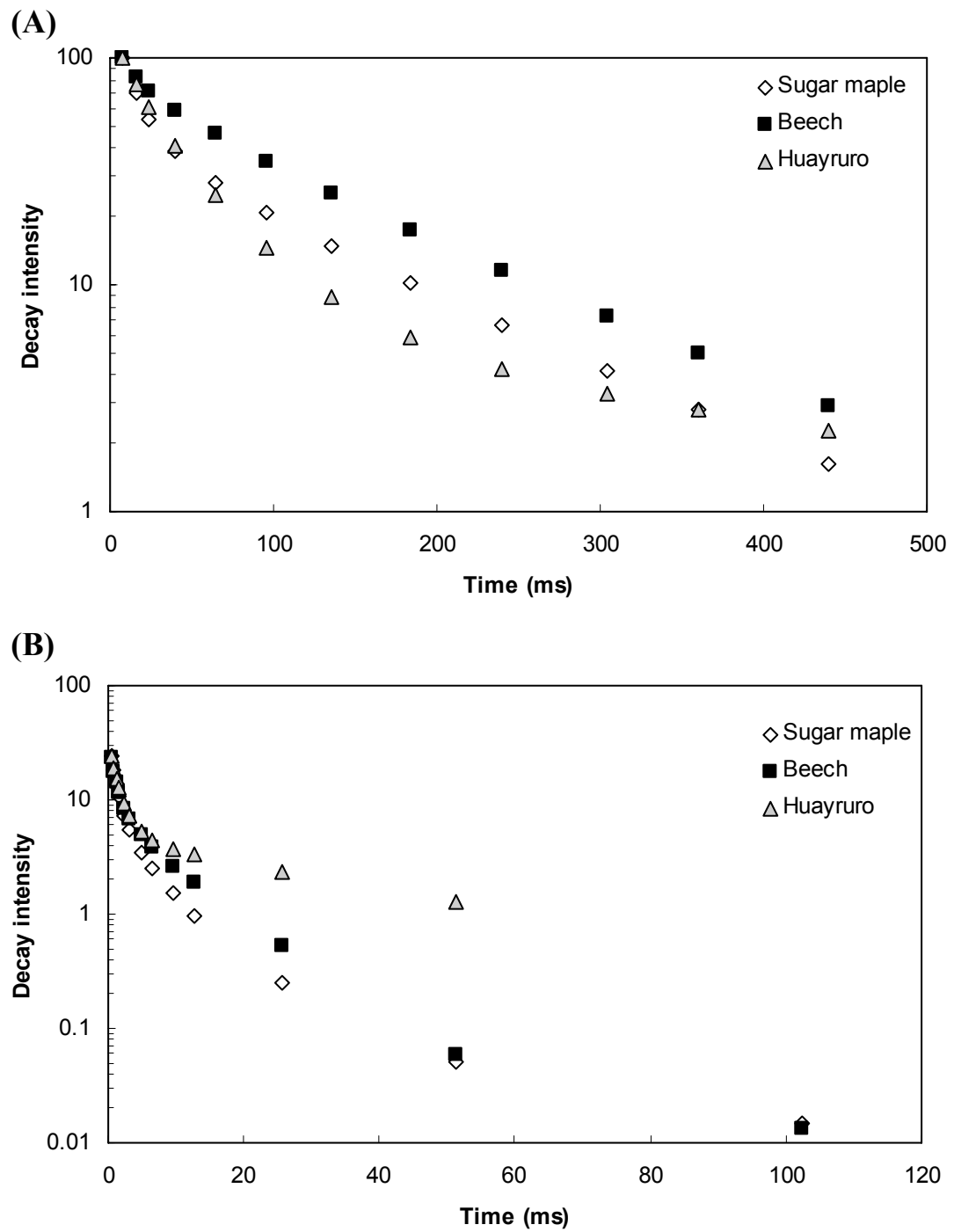


Figure 4.1. Decay intensity as a function of spin-spin relaxation time (T_2). (A) Full saturated specimens. (B) Specimens equilibrated in desorption at 96% RH and 25°C.

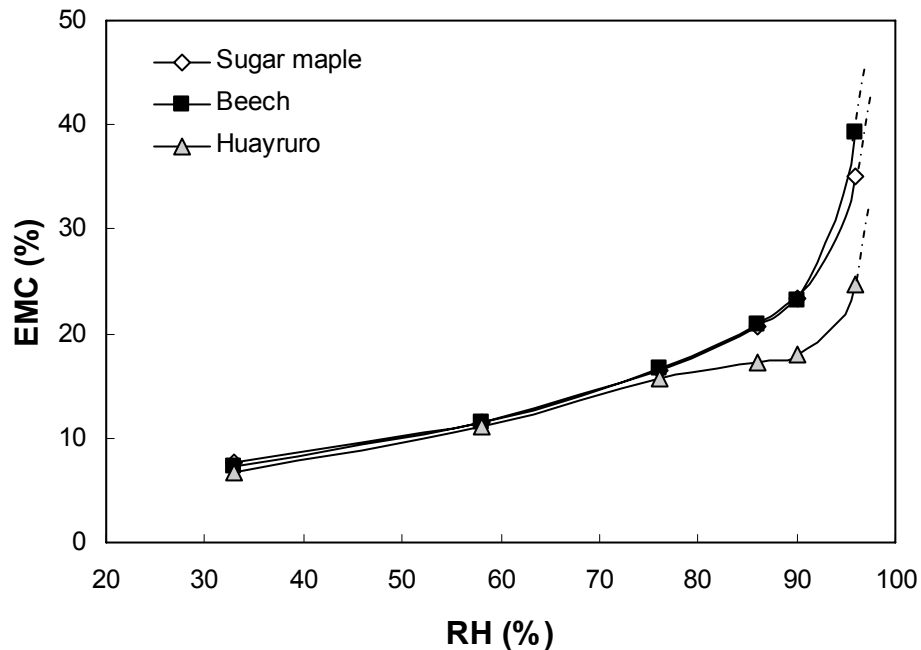


Figure 4.2. Equilibrium moisture content (EMC) obtained in desorption as a function of relative humidity at 25°C for the three hardwoods studied (standard errors did not exceed the symbol size).

The EMC values and the corresponding T_2 results for all species are shown on Tables 4.2 to 4.4 and Figures 4.3 and 4.4. In the present work, the solid wood component was not studied. The T_2 results show that the water in wood was distinctly divided on three types: “bound water” or “cell wall water” with fast relaxation times (less than 1.5 ms); “lumen or liquid water” with medium relaxation times (between 2.8 and 40 ms) and lumen water presenting slow relaxation times (more than 120 ms). As observed by Menon et al. (1987), the relaxation times are related to the wood anatomical structure, which explains the separation of liquid water on two distinct types. Menon et al. (1987) studied softwood species, which present a simpler structure than hardwoods. An important difference between softwoods and hardwoods is the vessel elements (large capillaries ensuring the sap rise in hardwood species). The slow relaxation times shown in Tables 4.2 to 4.4 represent the liquid water located in the lumina of these elements. The vessel elements of the three species studied exhibit several differences, which are reflected on slow T_2 results. Results presented on Table 6.3 and by Panshin and de Zeeuw (1980) show that huayruro vessels are

Table 4.2. Equilibrium moisture content (EMC) and T₂ results for sugar maple.

RH (%)	EMC (%)	T ₂ times (ms)			T ₂ populations (%)		
		Fast	Medium	Slow	Fast	Medium	Slow
100	103.8	-	12 (± 1) ¹	120 (± 9)	-	69	31
96	35.0	0.95 (± 0.06)	5.8 (± 0.7)	-	77	23	0
90	23.4	0.78 (± 0.05)	4.2 (± 0.8)	-	85	15	0
86	20.6	0.64 (± 0.04)	2.8 (± 0.7)	-	88	12	0
76	16.4	1.1 (± 0.2) / 0.53 (± 0.06)	-	-	33 / 67	0	0
58	11.5	0.64 (± 0.03)	-	-	100	0	0
33	7.7	0.37 (± 0.02)	-	-	100	0	0

¹ Values between parentheses indicate the confidence interval of T₂ times at 95% confidence level.

Table 4.3. Equilibrium moisture content (EMC) and T₂ results for beech.

RH (%)	EMC (%)	T ₂ times (ms)			T ₂ populations (%)		
		Fast	Medium	Slow	Fast	Medium	Slow
100	117.5	-	13 (± 3) ¹	125 (± 7)	-	40	60
96	39.2	0.97 (± 0.06)	8.3 (± 0.8)	-	73	27	0
90	23.1	0.85 (± 0.07)	5 (± 1)	-	86	14	0
86	20.8	0.71 (± 0.09)	3 (± 1)	-	84	16	0
76	16.6	1.5 (± 0.3) / 0.6 (± 0.2)	-	-	38 / 62	0	0
58	11.4	0.67 (± 0.03)	-	-	100	0	0
33	7.2	0.37 (± 0.02)	-	-	100	0	0

¹ Values between parentheses indicate the confidence interval of T₂ times at 95% confidence level.

Table 4.4. Equilibrium moisture content (EMC) and T_2 results for huayruro.

RH (%)	EMC (%)	T_2 times (ms)			T_2 populations (%)		
		Fast	Medium	Slow	Fast	Medium	Slow
100	84.7	-	11 (± 2) ¹ / 40 (± 3)	311 (± 58)	-	30 / 64	6
96	24.8	1.40 (± 0.06)	34 (± 6)	-	83	17	0
90	18.0	1.43 (± 0.06)	-	-	100	0	0
86	17.2	1.38 (± 0.05)	-	-	100	0	0
76	15.8	1.26 (± 0.04)	-	-	100	0	0
58	11.0	0.90 (± 0.03)	-	-	100	0	0
33	6.8	0.44 (± 0.02)	-	-	100	0	0

¹ Values between parentheses indicate the confidence interval of T_2 times at 95% confidence level.

4 times larger than beech and sugar maple vessels. As a result, the slow T_2 values are shorter for the temperate species, due to the higher surface effect on the water inside the lumina. On the other hand, the vessel proportion in the wood volume of beech is about 5 times higher than that of huayruro (Table 6.3). This results in a higher proportion of slow T_2 time for beech than for huayruro (Tables 4.3 and 4.4).

The medium T_2 values represent the liquid water located in the lumina of fiber and parenchyma elements. The results obtained on full saturated samples also reflect the anatomical differences among species. Huayruro has a large proportion of axial parenchyma (33% of wood volume) (Table 6.3). The cavities of this tissue are larger than those of fibers and radial parenchyma. Consequently, the T_2 exponential fit of huayruro resulted in two distinct medium times: lumen water of axial parenchyma (40 ms) and lumen water of fiber and radial parenchyma (11 ms) (Table 4.4). In contrast, sugar maple and beech presented only one medium T_2 (Tables 4.2 and 4.3) given that their proportion of axial parenchyma is very low, 0.1% and 3%, respectively (Panshin and de Zeeuw 1980). Given the precision of the measure, it was not possible to distinguish the bound water portion on the full saturated samples.

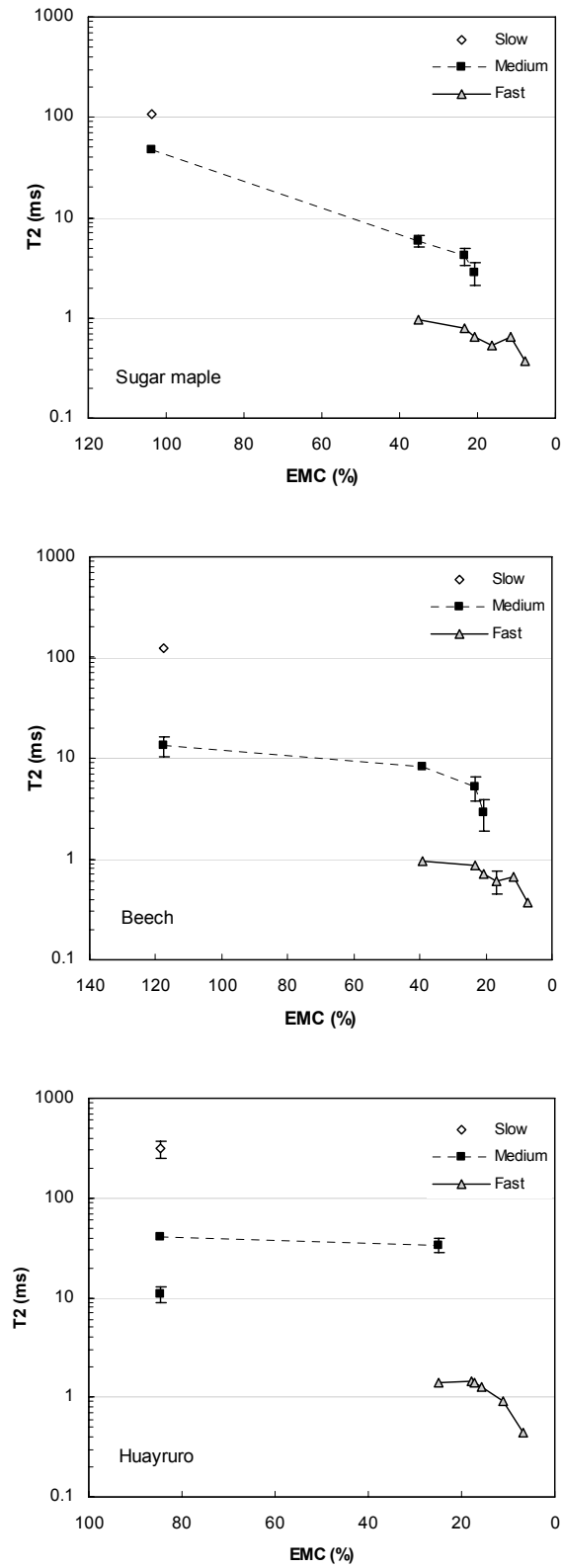


Figure 4.3. T_2 values (ms) as a function of equilibrium moisture content for the three hardwoods studied. The confidence interval (95% confidence level) of T_2 is shown only when it exceeds the symbol size.

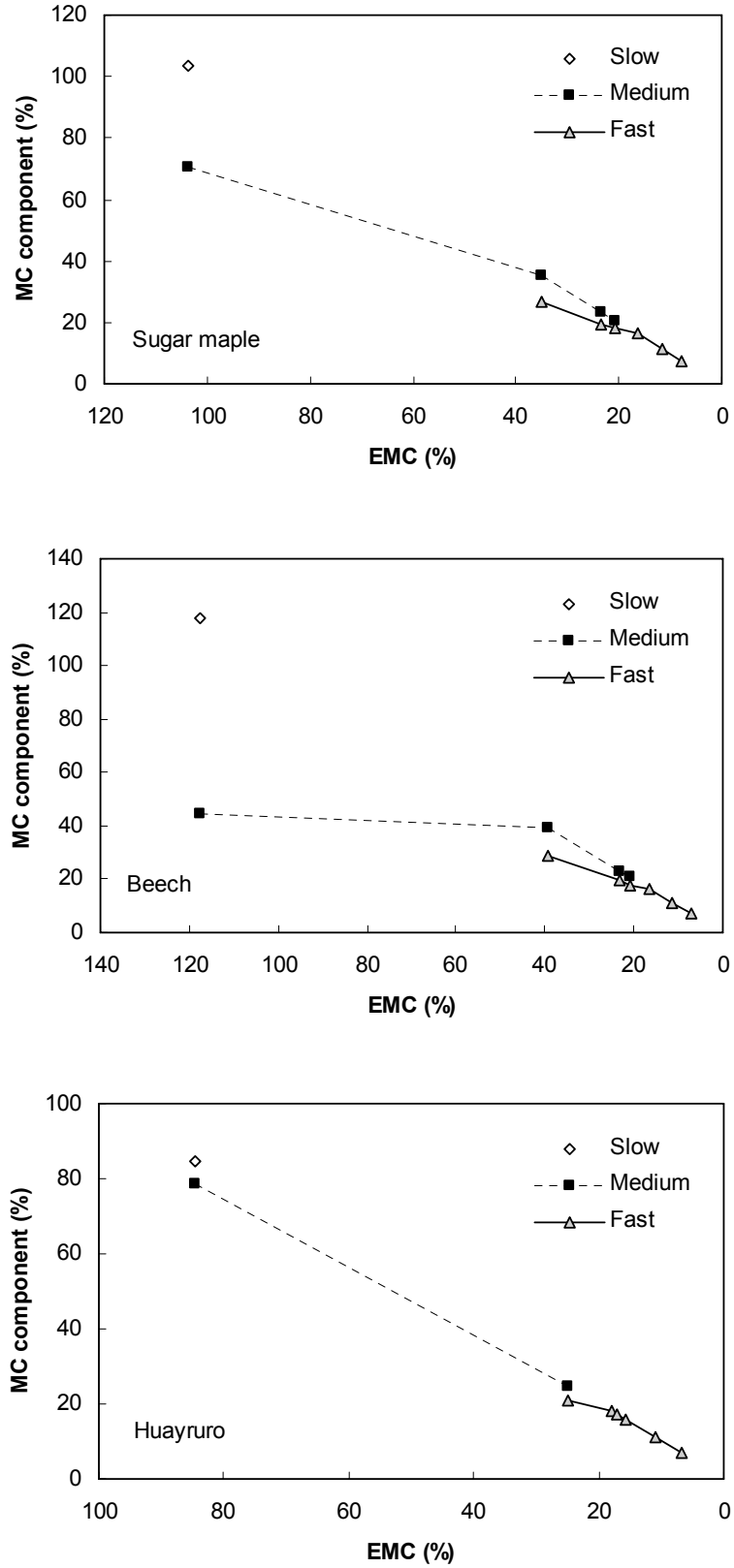


Figure 4.4. Moisture content of each water component as a function of equilibrium moisture content for the three hardwoods.

The results obtained in desorption at 96% RH (Tables 4.2 to 4.4, Figures 4.3 and 4.4) show the absence of the slow T_2 , which indicates that the vessel elements are already empty at this level of RH. A faster relaxation time becomes evident, which is related to the cell wall water component. The EMC at 96% RH was lower for huayruro than for sugar maple and beech. This results in a smaller proportion of lumen water (medium T_2) for huayruro (Table 4.4) than for the other two wood species (Tables 4.2 and 4.3). Important differences are observed between the medium relaxation time of huayruro and that of temperate hardwoods, where T_2 of the first one was more than 4 times larger than the other species. The influence of the axial parenchyma of the tropical species as mentioned above can also explain this result.

At 90% RH, the temperate hardwoods presented similar EMC and T_2 results (Tables 4.2 and 4.3). Huayruro wood still had smaller EMC values and this fact was manifested on the T_2 results, with the absence of liquid water (medium T_2 value) (Table 4.4). Several works have reported the ray parenchyma as being the least permeable tissue in the wood structure (Hart et al. 1974; Gonzalez and Siau 1978; Siau 1995). As a result, temperate species presenting rays elements surrounded by fibers could still have liquid water inside ray parenchyma. The fact that rays elements are surrounded by axial parenchyma in huayruro may explain the easier drainage of liquid water. This liquid water can be considered in a metastable state given that it could be eliminated by diffusion at a very long term.

For sugar maple and beech woods, the medium T_2 values (liquid water) were not observed anymore at RH values lower than 76% (Tables 4.2 and 4.3). This means that, at equilibrium conditions, the full drainage of liquid water had already achieved at 76% RH for these two species and at 90% RH for huayruro wood. These results corroborate early studies made on sugar maple wood by Djolani (1970). Thus, figure 4.5 shows that desorption in presence of liquid water and desorption starting from the FSP had similar values at about 76% RH, showing the absence of liquid water at this state of desorption.

At 76% RH the exponential fit of temperate woods showed two different relaxation times of bound water (Tables 4.2 and 4.3). The faster T_2 time can be assigned to the water content more strongly bonded by hydroxyl groups (monomolecular water) whereas the slower T_2 time shows the weakly bound water (polymolecular water). Figure 4.6 shows only the

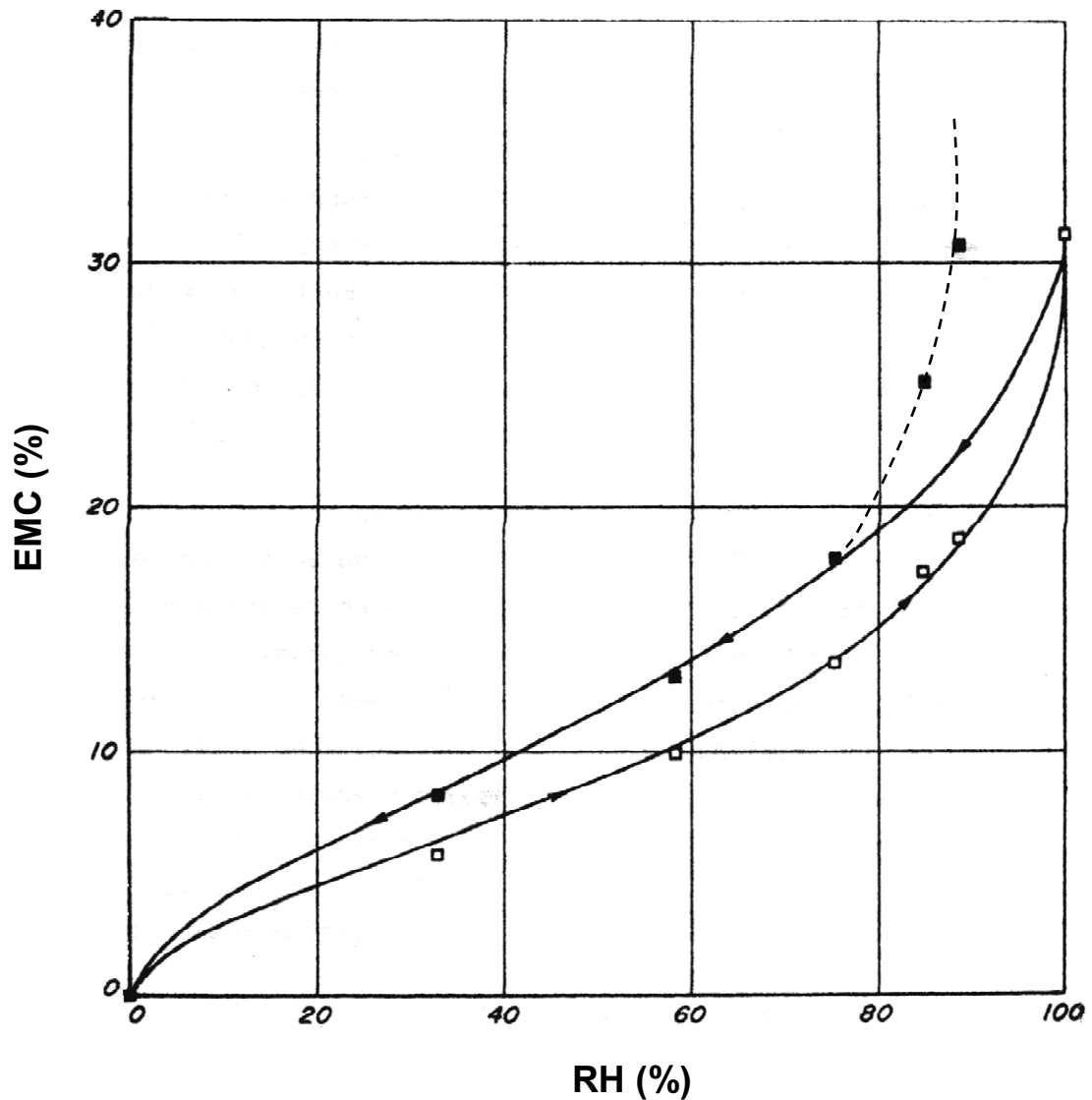


Figure 4.5. Sorption isotherms of sugar maple wood at 21°C (Djolani 1970). Discontinuous layer indicates desorption in presence of liquid water.

bound water with faster T_2 for the values of temperate woods at 76% RH.

One objective of this work was to study the liquid water distribution on the region of FSP. As cited before, the FSP is the MC at which the cell walls are saturated with bound water, with no free water in the lumens (Tiemann 1906). In the present work, the bound water content of samples equilibrated at 96% RH was considered as the FSP determined by NMR. This was the higher level of RH where the total bound water could be estimated. However, previous works have reported that a loss of bound water can occur at EMC above

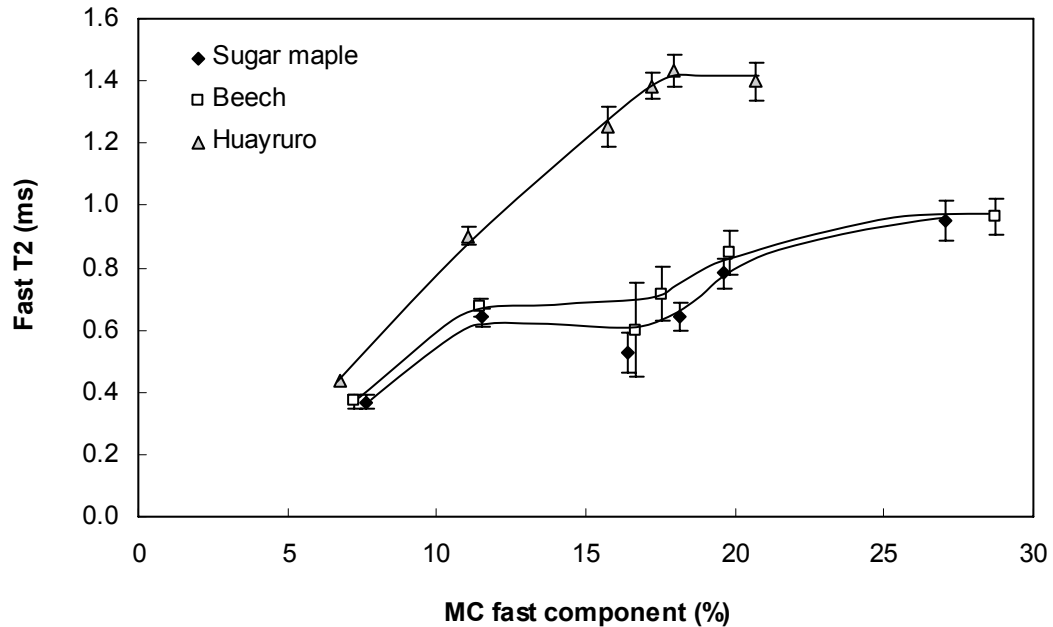


Figure 4.6. Fast T_2 relaxation times (cell wall water or bound water) as a function of equilibrium moisture content for the three hardwoods (confidence interval is shown only when it exceeds the symbol size).

the FSP: at about 42% EMC for sugar maple (Hernández and Bizoñ 1994), 40% EMC for beech (chapter 3) and 77% EMC for huayruro (Hernández and Pontin 2006). Consequently, the bound water content determined at 96% RH can not be considered as total given that a loss of this water occurs at early states of desorption. The FSP values determined by NMR were 27%, 29% and 21% for sugar maple, beech and huayruro, respectively. These values were hence lower than those of 31% EMC determined by the volumetric shrinkage intersection method for sugar maple (Hernández and Bizoñ 1994) and beech (chapter 3). However, the two methods gave a similar FSP for huayruro wood (Hernández and Pontin 2006). As a consequence of the high axial parenchyma proportion of huayruro wood, the high EMC at which the physical properties started to change was probably caused by a localized collapse on the thin cell walls of axial parenchyma rather than by a loss of bound water at early states of desorption. The results of FSP estimated by NMR tend to confirm this hypothesis.

NMR results of samples at equilibrium conditions showed that liquid water (medium T_2) was not gone from the void volume until EMC values of 21% for sugar maple and beech, respectively (Tables 4.2 and 4.3). These results confirm the hypothesis of Hernández and Bizoñ (1994) that a region exists where the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. These authors observed that, at equilibrium state, wood properties starts to change at EMC values well above the FSP and that the remaining liquid water could be entrapped within the least permeable wood tissues. In the case of huayruro wood, the EMC obtained does not allow us to confirm the above hypothesis, since liquid water was present at 25% EMC and absent at 18% EMC (Table 4.4). These results show that the range of the region where loss of bound water takes place in the presence of liquid water will depend on the size distribution of wood capillaries and, as a result, this will vary among wood species.

Araujo et al. (1994) showed that the bound water fraction (fast component) in lodgepole pine heartwood increased from about 0.2 ms to a plateau value of 1 ms as the moisture content goes above the FSP, which was determined by NMR tests as 26.7%. Figure 4.6 also shows that bound water T_2 values increase as EMC increases. This result was expected since the mobility of the bound water has a positive correlation with the EMC. The fast T_2 values of the three hardwoods become similar at lower EMCs.

As mentioned above, different bound water T_2 values were observed between the temperate and tropical species (Tables 4.2 to 4.4 and Figure 4.6). Huayruro exhibits a higher proportion of axial parenchyma (thin cell wall) which resulted in a larger relaxation time of bound water than that of the other species (Tables 4.2 to 4.4). Menon et al. (1987) also observed the influence of cell wall thickness on T_2 values, where the fir samples with higher percentage of latewood (thicker cell walls) had 60% shorter T_2 for the bound water component.

4.6 Summary and conclusions

NMR technique was used to separate different components of water in wood at equilibrium state. One tropical and two temperate hardwoods were studied during desorption at 25°C in order to determine the influence of wood structure on the wood - water relationships. The principal conclusions are listed below:

1. Three different water components were easily separated: slow T_2 (liquid water of vessel elements), medium T_2 (liquid water of fiber and parenchyma elements) and fast T_2 (bound or cell wall water).
2. The different structure of the three hardwoods was manifested on the spin-spin relaxation T_2 values. The largest difference was observed between the tropical and the temperate species.
3. Even in equilibrated conditions, a region exists where the loss of liquid water and bound water takes place simultaneously. Liquid water is present at EMC values lower than the fiber saturation point, which contradicts this concept.
4. The region where the loss of liquid water and bound water takes place simultaneously depends on the wood species.
5. At equilibrium conditions, the loss of liquid water is already accomplished at 16% EMC (76% RH), 17% EMC (76% RH) and 18% EMC (90% RH), for sugar maple, beech and huayruro, respectively.

CHAPITRE 5. Influence of the pore structure of wood on moisture desorption at high relative humidities

5.1 Résumé

L'influence de la structure poreuse du bois sur la courbe de désorption a été étudiée pour deux espèces tempérées et cinq tropicales. Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour effectuer des tests de désorption à partir de la saturation intégrale à 25°C. La première utilise des solutions salines saturées (valeurs échelonnées de 33% à 90 % d'humidité relative) tandis que la seconde utilise la membrane poreuse sous pression (au-dessus de 96% d'humidité relative). Dans ce travail, notre attention est portée plus particulièrement sur les résultats obtenus à hautes valeurs d'humidité relative, domaine dans lequel la désorption est contrôlée par les forces capillaires. La structure poreuse de ces espèces feuillues a été caractérisée par porosimétrie au mercure et par anatomie quantitative. Les résultats montrent que la désorption de l'eau liquide dépend fortement de l'espèce. La porosimétrie au mercure est une technique importante pour évaluer le cheminement du fluide dans le bois, ce qui permet de prédire le comportement en désorption pour de fortes valeurs d'humidité relative. Les résultats d'anatomie quantitative permettent de prédire le premier pic lié aux vaisseaux.

5.2 Abstract

The influence of the pore structure on moisture desorption of two temperate and five tropical hardwoods was studied. Two experimental techniques were used to perform moisture desorption tests from full saturation at 25°C. The first one was the saturated salt solutions (between 33% and 90% relative humidity) and the second one was the pressure membrane method (above 96% relative humidity). More emphasis was given to results obtained at high relative humidities, given that sorption in that case is mainly governed by the capillary forces. The porous structure of these hardwoods was characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP) and by quantitative anatomical analysis. The results showed that desorption of liquid water was very different among the hardwood species. MIP technique appeared as an important tool to evaluate the fluid paths within wood, which permitted the prediction of water behavior in wood during drainage from full saturation at

high relative humidities. Quantitative anatomical results were very useful for explaining the first steps of drainage and mercury penetration in wood.

5.3 Introduction and background

The knowledge of the capillary system is very important for studying the movement of fluids and vapors through a porous material. Wood is a material constituted by a heterogeneous porous medium. This fact influences its sorption properties, especially at high relative humidities (RH), where equilibrium is mainly controlled by the capillary forces and consequently by the microstructure of wood species.

The anatomical parameters of wood present a large variability among species. For example, vessel proportion in temperate hardwoods is approximately 30% with a range from 6.5 to 55% (Panshin and de Zeeuw 1980). The proportion of fibers may account for 20% to 70% of wood volume depending on species. Axial parenchyma makes up 1% to 18% of the volume of temperate woods, but this may reach 50% in tropical woods. Ray parenchyma may include 5% to 30% of the volume of temperate woods (Siau 1995). As a result, the porous structure of wood can vary within a wide range (from cell wall cavities as smaller as 0.0015 μm in radius to vessels larger than 100 μm). This complex structure largely affects the wood - water relationships, in particular at high RH values.

The present study uses the water potential concept (ψ) to describe the energy state of water in wood (Fortin 1979; Cloutier and Fortin 1991; Defo et al. 1999). This concept can be theoretically applied to water in wood independently of its state (liquid, vapor or bound water). An advantage in applying this concept is that when the moisture content (MC) - ψ relationship is plotted, the region between 96% and 100% RH is widely spread out. It is especially within this RH range where liquid water exists in the wood structure and the relationships obtained can be used to determine the influence of this structure on water sorption (Siau 1995; Zhang and Peralta 1999).

The “ink-bottle effect” is also an important concept that needs to be considered for the interpretation of MC - ψ curves, especially at high ψ values. The capillary system of wood consists of cavities interconnected by narrow channels. The variation in dimensions between the different types of cavities connected in series suggests that desorption tends to

be governed by a lower water potential, which is determined by the narrower sections of the pores. In contrast, adsorption tends to be governed by a higher water potential, which depends on the larger sections of the pores; thus, the desorption isotherm will depend on the size of channels connecting the lumina, whereas the adsorption isotherm will depend on the size of these lumina (Fortin 1979). As a result, several works have reported a large hysteresis between the boundary desorption and adsorption curves for different wood species (Barkas 1936; Penner 1963; Fortin 1979), which has been principally attributed to the ink-bottle effect.

The mercury intrusion porosimetry (MIP) is commonly used for determining the characteristics of a porous media. MIP is a fast technique, but its results have to be considered with care (Roels et al. 2001). The mercury porosimetry does not measure the true distribution of pore sizes, but rather the pore entrance sizes. For instance, “ink bottle” pores are not characterized by the size of the bottle but by the neck, which leads to an overestimation of the fine pore volume and an underestimation of the wide pore volume (Delage and Lefebvre 1984; Roels et al. 2001). To apply MIP technique to wood, the anisotropic characteristic of this material has to be taken into account. In particular, the dimension of the sample in the longitudinal direction affects the results obtained by the MIP analyses. If a sample thickness is several times larger than the fiber length, a large quantity of wood elements will not be sectioned and the mercury is forced to pass through the channels connecting these elements (pits), in order to reach the lumina. This fact will influence the degree of penetration of mercury and will also produce the ink-bottle effect.

Trenard (1980) applied the MIP on beech wood samples having 240 μm and 10 mm in the longitudinal direction. The impregnation in the short samples was 46% larger than that in the long samples. The penetration of mercury was not complete even for samples 1mm thick. Mercury intrusion has also been used to evaluate the wood impregnability. Schneider (1983) and Hösli and Orfila (1985) used samples longer than the fiber length in order to reproduce the ink-bottle effect and to make the mercury impregnation analogous to the normal impregnation of wood with creosote. According to Fortin (1979), the water behavior within wood during drainage can be predicted by MIP results using samples thicker than the fiber length. The ink-bottle effect present in this case will act in the same way on a receding water meniscus as on an advancing mercury meniscus.

The pore size distribution can also be determined from sorption experiments obtained at high relative humidities. This method of determination has been applied for wood by several authors (Cloutier et Fortin 1991; Tremblay et al. 1996; Defo et al. 1999; Zhang and Peralta 1999); however, a comparison between the pore size distribution obtained by MIP and by sorption techniques has not been made before. The results obtained by these two techniques should be similar whether differences between them, for example, dimensions and MC of samples, are taken into account.

The purpose of this investigation was to evaluate the relationships between the wood porous structure and the EMC obtained in desorption at high values of RH. The EMC - ψ relationships of seven hardwood species were determined using two complementary sorption techniques. The results obtained were combined with a characterization of the wood structure by quantitative anatomical analyses, MIP essays and SEM images for all wood species.

5.4 Material and methods

Experiments were carried out with two temperate hardwoods: beech (*Fagus grandifolia* Ehrhart) and yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton); and five tropical hardwoods: cachimbo (*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers), congona (*Brosimum alicastrum* Swartz), huayruro (*Robinia coccinea* Aublet), pumaquiro (*Aspidosperma macrocarpon* C. Martius) and tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke). Twenty defect-free flat sawn boards of each wood species were carefully selected and stored in a conditioning room at 20°C and 60% RH. After conditioning, specimens were cut with a cross-section of 20 mm (R) by 20 mm (L) and a height of 60 mm (T). Matched samples were chosen from each board to make sorption tests, mercury porosimetry, and quantitative anatomical analyses. The average basic wood density (oven-dry mass to green volume) was 490 kg m⁻³ for tornillo (coefficient of variation (CV) of 3%); 533 kg m⁻³ for yellow birch (CV of 4 %); 540 kg m⁻³ for congona (CV of 4%); 543 kg m⁻³ for beech (CV of 3%); 550 kg m⁻³ for cachimbo (CV of 5%); 585 kg m⁻³ for pumaquiro (CV of 3%); and 639 kg m⁻³ for huayruro (CV of 3%).

For the mercury porosimetry tests, three of the twenty specimens for each species were chosen. For this, the lighter, the average and the denser specimen of each species were selected, which totaled 21 samples for this analysis. Wood blocks having a transverse

section of 1 cm by 1 cm were crosscut to 3.5 mm of thickness (L). The transverse faces of these blocks were then cut with a new microtome blade to a final thickness of 3 mm. This thickness was higher than the average fiber length of the woods studied, in such a way the ink-bottle effect could occur. Preliminary tests showed that samples with this thickness were almost fully mercury impregnated even though the ink-bottle effect was present. Such samples were put in a desiccator containing P_2O_5 and kept in anhydrous conditions until the tests.

For the quantitative anatomical analysis, twenty specimens of each wood species were used. Given the refractory character of some of the tropical woods used, wood blocks of 1 cm³ were softened according to a method suggested by Kukachka (1977). After this treatment, microtome samples of transverse (20 μ m thick) and tangential (30 μ m thick) sections were prepared using a sliding microtome. The sections were then double stained with safranin and fast green, and mounted permanently.

EXPERIMENTS

Sorption tests

The sorption tests were performed in several desorption conditions for each species studied. Prior to the desorption tests, specimens were saturated in three steps (over KCl, over distilled water, and immersed in distilled water) until the full moisture content was reached. This was done in order to avoid internal defects caused by a rapid moisture adsorption (Naderi and Hernández 1997). A matched group of specimens was also tested at the full saturation condition. Item 2.4 gives a detailed description of the sorption procedure.

The sorption experiments were performed using two experimental techniques. The saturated salt solutions technique was applied between 33% and 90% RH. The pressure membrane procedure was used between 96.431% and 99.989% RH to determine points of longitudinal desorption. Table 3.1 gives details about the sorption tests. The pressure membrane technique is suitable for high RH conditions where equilibrium is mainly controlled by the capillary forces and consequently by the porous structure of wood. For this reason, the results of the second procedure will be discussed with more detail. The

relationship between water potential (ψ) and RH are shown in Table 3.1. The water potential of moist air may be calculated from equation 2.1.

The radius of curvature of the air-water meniscus (r) is also presented in Table 3.1. This radius can be calculated from the relationship existing between the pressure applied on the sample side of a pressure membrane apparatus and the capillary structure of wood (Eq. 2.2).

According to Siau (1995), equation 2.2 is not applicable under about 92% RH, given that the radii becomes in the range or smaller than the water's molecular radius. Also, the mechanism of sorption appears to shift from a capillary sorption up to $\psi = -10^3 \text{ Jkg}^{-1}$ to a chemisorption, as ψ becomes lower than this ψ value.

For each point of desorption, twenty fully-saturated specimens were placed into a pressure extractor on a saturated cellulose acetate membrane. The time required to reach the equilibrium condition varied between seven and seventy days of desorption, depending on the ψ considered and the wood species tested.

As soon as each sorption test was completed, the mass of the sample was measured to the nearest 0.001g. This mass and that measured after oven drying were used to calculate the EMC, expressed as a percentage of oven-dry mass.

Mercury porosimetry analysis

According to Washburn (1921), the pressure required to force a non-wetting liquid (mercury) into a capillary pore is inversely proportional to the diameter of the capillary and directly proportional to the liquid surface tension and the contact angle between the porous material and the liquid. If it is assumed that the capillary is cylindrical and the opening of the transverse section is circular, the relationship between the applied pressure (P) and the pore size into which the mercury can penetrate is:

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r} \quad (5.1)$$

where: P is the applied pressure (Pa); γ is the surface tension of mercury (0.485 N m^{-1} at 20°C); θ is the contact angle between the mercury and the surface of the capillary (130°); r is the pore radius (m).

As discussed later, the ink-bottle effect affects the pore size distribution obtained by the MIP technique. The results obtained from equation 5.1 are only an estimation of the pore size distribution of wood because of the assumption that pores are circular.

The MIP tests were carried out using a Micromeritics AutoPore IV. Low-pressure measurements were made from 0 to 345 kPa (pore radius from 180 μm to 1.8 μm) and high-pressure measurements were made from atmospheric pressure to 414 MPa (pore radius until 0.0015 μm). At the intrusion phase, about 80 cumulative pressure steps were applied, each of 10 seconds duration, for each specimen studied. Measurements of volume were kept within the range of 30% to 80% of the stem volume in order to remain within the maximum accuracy of the porosimeter.

Values of MIP were used to determine the pore volume distribution by pore size. This method also generates the envelope density (anhydrous density) and the skeletal density (cell wall density). The former is determined at the beginning of the test, when the mercury surrounds the sample. The skeletal volume of the sample is determined by increasing pressure and causing the mercury to invade all the open pore space. If, at the maximum pressure, all open pores in the sample are filled, then the volume of mercury intruded is equal to the pore volume. This value subtracted from the envelope volume of the sample yields its skeletal volume (Webb 2001).

Quantitative anatomical analysis

Two images of each sample were randomly taken using a Pixelink camera, for a total of 40 transverse images for the determination of vessels, fibers, and axial parenchyma parameters and 40 tangential images for determination of ray parameters of each wood species. Image treatments, based on objective criteria, were made using Micromorph 1.3 and Adobe Photoshop Elements 2.0. A Regent Instruments WinCell 2004 image analyzer was used to measure the quantitative anatomical parameters.

Several anatomical parameters were defined in order to evaluate their relationships with the boundary desorption curve of the seven wood species. The more important anatomical characteristics were as follows: vessel proportion (VP), tangential vessel diameter (VTD), smaller vessel diameter (VSD), larger vessel diameter (VLD), rays proportion (RP), rays

height (RH), rays width (RW), axial parenchyma proportion (APP), fiber proportion (FP), smaller diameter of fiber lumen (FSD) and larger diameter of fiber lumen (FLD). The axial parenchyma of tornillo was very difficult to be differentiated from the fibers in such a way that this parameter was determined on five samples only for this wood (instead of twenty).

5.5 Results and discussion

Mercury porosimetry results

The main results of the MIP tests are presented in Table 5.1. Cell wall anhydrous density values between $1\,300\text{ kg m}^{-3}$ and $1\,438\text{ kg m}^{-3}$ were obtained. Stayton and Hart (1965) also determined the cell wall density of three softwood species by the MIP method. To ensure the total penetration of mercury, a sample thickness of $320\text{ }\mu\text{m}$ was used and cell wall densities within the range of $1\,440\text{ kg m}^{-3}$ to $1\,450\text{ kg m}^{-3}$ were determined. In the present study, the sample thickness was 3 mm in order to have the presence of the bottle-ink effect. The lower values of cell wall densities obtained in the present work indicate that the overall penetration of mercury was not achieved for all wood species. This was probably the case for yellow birch, cachimbo, and tornillo woods (Table 5.1). As a result, the pore size distribution of these species was affected since a portion of the pore space remained unfilled by mercury. The results of anhydrous porosity (ϵ_0) confirm these findings. Thus, table 5.1 shows that the differences between ϵ_0 obtained by the MIP technique and that calculated according to Siau (1995) were highest in the case of these three species.

The mean values of anhydrous density (G_0) from samples used for the MIP tests and for the sorption experiments are also shown in Table 5.1. In general, the mean of G_0 from the three MIP samples was similar to that obtained from the twenty samples used in sorption tests. The highest differences were observed in congona and beech (27 kg m^{-3} and 17 kg m^{-3} , respectively). The differences in density can affect the comparison between the MIP results and those of sorption for such woods.

A typical cumulative pore size distribution for huayruro is shown in Figure 5.1. A large hysteresis between the intrusion and extrusion curves exists. This phenomenon has been

Table 5.1. Results of the mercury intrusion porosimetry for the seven hardwoods studied.

Wood species	Anhydrous density (kg m ⁻³)		Cell wall density (kg m ⁻³) ³	Anhydrous porosity (%)		Pore radius (µm) ⁵
	G _o MIP ¹	G _o sorption ²		ε _o MIP	ε _o calc ⁴	
Tornillo	554 (6.3) ⁶	547	1 365 (2.3)	59.5 (3.1)	61.6	0.18; 0.04 ⁷
Cachimbo	617 ⁸	621	1 334	53.9	57.2	0.75
Yellow birch	632 (5.7)	624	1 300 (0.6)	51.4 (5.0)	56.2	0.44
Congona	640 (6.9)	613	1 409 (1.1)	54.6 (4.8)	55.7	0.32
Beech	672 (1.5)	655	1 414 (2.5)	52.4 (3.1)	53.4	20.30
Pumaquiro	672 (2.2)	668	1 399 (0.8)	51.9 (2.8)	53.4	30.51
Huayruro	727 (8.2)	732	1 438 (1.9)	47.8 (6.7)	49.6	0.04

¹ Density based on anhydrous mass and volume, determined during the test at 0.003 MPa.

² Density calculated from the average basic density (BD) of samples used on sorption tests.

³ Cell wall density determined at maximum pressure (414 MPa), where all open pores with a pore radius larger than 0.0015 µm are filled.

⁴ Anhydrous porosity to nonpolar liquids calculated by $\epsilon_{o\text{calc}} = 1 - (0.693 \times G_o)$ (Siau 1995).

⁵ Pore radius where the volume of mercury penetrated into the sample was maximum (determined in the incremental intrusion curve).

⁶ Values between parentheses represent the coefficient of variation, en percentage.

⁷ Tornillo presented two pore radii with similar maximum volume of mercury penetrated into the samples.

⁸ Results of cachimbo were based on two samples (lighter and denser samples).

ascribed to the ink-bottle effect and to the fact that the intrusion and withdrawal of mercury will be in general associated with a different group of pores. Thus, the threads of mercury tend to break and to leave globules trapped in many of the cavities. Another cause of hysteresis is that the contact angle may be different as the mercury is advancing over or receding from a solid surface (Gregg and Sing 1982). The large volume of mercury trapped within the wood sample after the mercury extrusion cycle confirms that the pore structure of wood is very complex, where a large amount of cavities are interconnected by narrow channels.

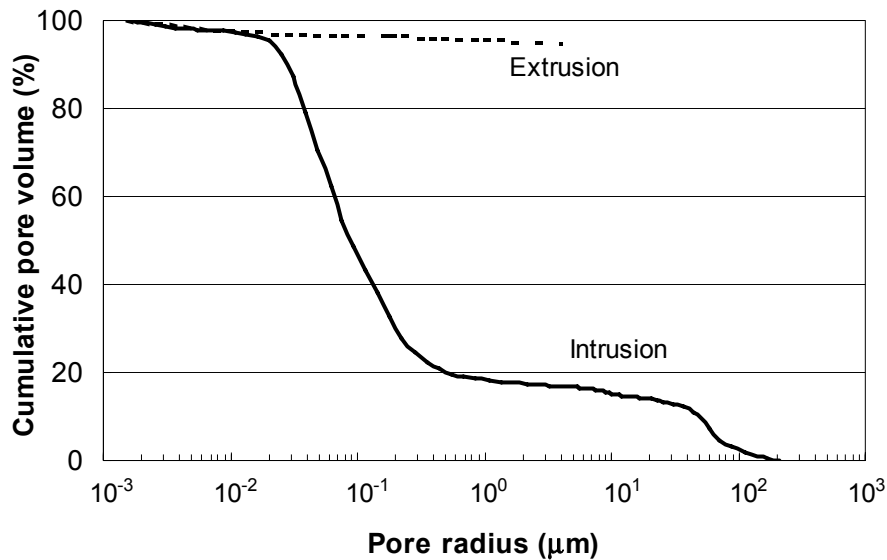


Figure 5.1. Cumulative pore size (intrusion and extrusion curves) for huayruro.

The results of the incremental mercury intrusion for the seven hardwoods studied are depicted in Figures 5.2A, 5.2C, 5.2E and 5.2G. This parameter represents the amount of mercury filled into each pore radius range, such that the peaks in the curves indicate the range of higher proportions of pore radius. These figures show a large pore structure variation among the wood species. The woods studied were grouped in these figures according to a similar pore structure. The largest mercury intrusion occurred at pore radius larger than 10 μm for beech and pumaquiro (Figure 5.2A); between 0.2 μm and 1 μm for cachimbo and congona (Figure 5.2C); and between 0.02 μm and 0.4 μm for tornillo and huayruro (Figure 5.2E). Finally, yellow birch wood showed various intrusion peaks in pore radius larger than 0.3 μm (Figure 5.2G). Such differences in the pore structure will markedly affect the sorption curves of these hardwoods.

The intrusion of mercury in beech wood (Figure 5.2A) is a good example of the similarities between MIP and anatomical results. This intrusion seems to start at a pore radius smaller than for the other wood species, with a maximum pore opening of 36.6 μm in diameter. This agrees with the quantitative anatomical analysis, which shows that beech wood presents the smallest tangential diameter of vessels among the species studied (40.3 μm , Table 5.2). Trenard (1980) studied MIP intrusion in beech (*Fagus* sp.) and also observed a population of pore diameters around 40 μm .

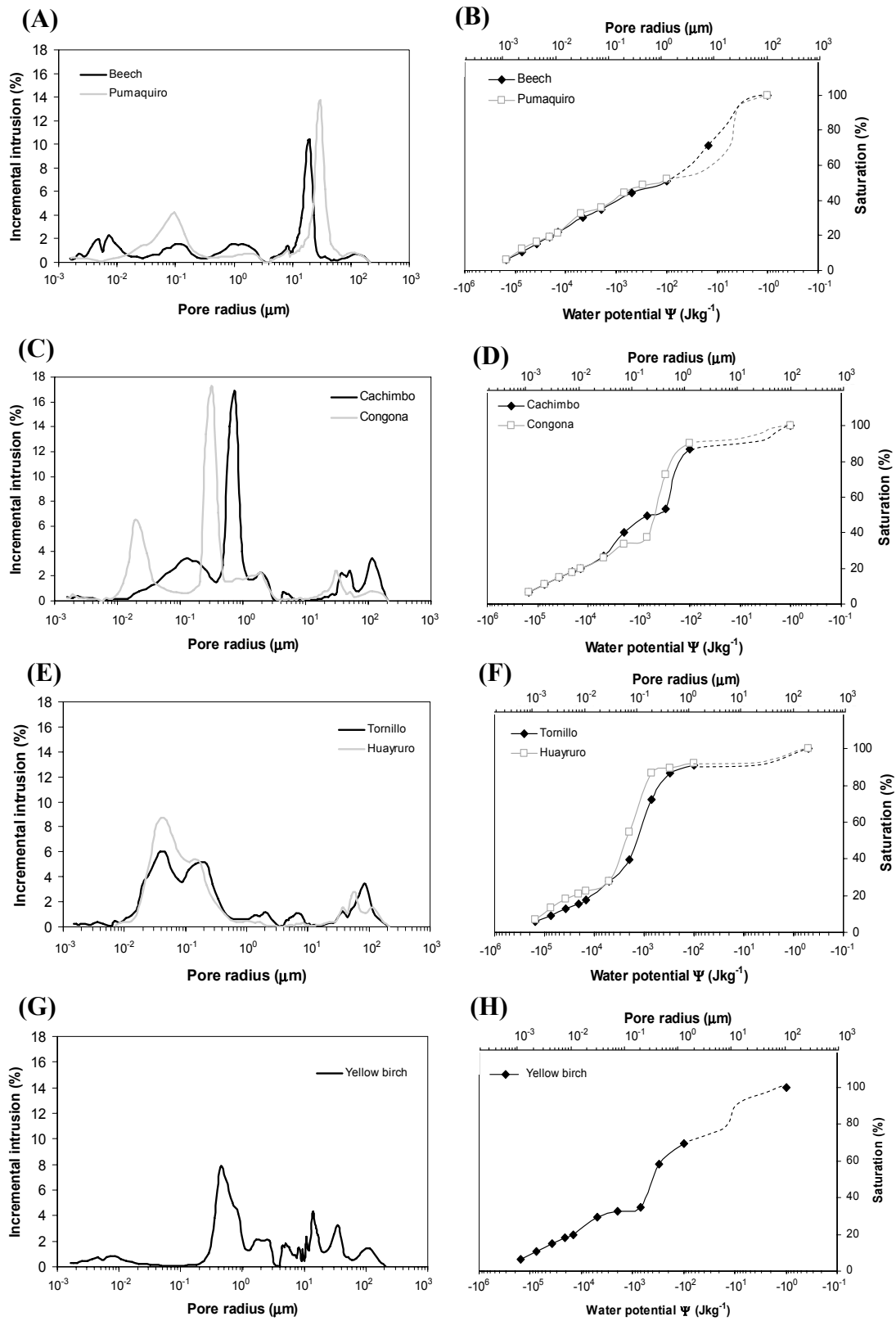


Figure 5.2. Incremental intrusion obtained by mercury porosimetry (A,C,E,G). Percent of moisture saturation-water potential relationship obtained by sorption tests (B,D,F,H). The discontinuous line between full saturation and $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ was adapted from mercury porosimetry measurements.

Interpretation of sorption curves using mercury porosimetry and anatomical analyses

The relationship between percent of moisture saturation and ψ of the seven wood species are shown in Figures 5.2B, 5.2D, 5.2F and 5.2H. The percent of saturation was used to eliminate differences in full saturation values among the wood species. This parameter is calculated as the ratio of water in wood ($M_m - M_o$) to the maximum water in wood ($M_s - M_o$), where M_m is the mass at a given moisture content, M_o is the oven-dry mass and M_s is the maximum mass at the full saturated condition, in percent (Choong and Tesoro 1989). Since the desorption was carried out beginning from full saturation, the term “boundary desorption curve” is used to describe this feature. The range between 96% and 100% RH is spread-out when using the water potential concept to represent sorption isotherms. This region is very important in the study of the wood-liquid water interactions, given that it is mainly controlled by the capillary forces and consequently by the structure of wood species. The results obtained by the saturated salt solution method are also shown for information purposes in Figure 5.2 only. These results, given that the capillary forces appear least important within the range of RH covered by this technique, are discussed in chapter 3. The same species grouped in the graphs presenting MIP results were also grouped in the sorption figures. Thus, a great similarity between the trends of these two experiments is observed. In particular, there is good agreement between the zones of higher porosity measured by the MIP technique and the range of ψ where an important loss of liquid water occurred. The great variation in drainage curves among the wood species can also be clearly observed (Figures 5.2B, 5.2D, 5.2F and 5.2H).

Concerning the similarities between MIP and sorption curves, one can observe the loss of liquid water in the first step of drainage (between full saturation and $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$) and the amount of mercury penetration into pore radius larger than $1.44 \mu\text{m}$ (Table 3.1 indicates that pore radii larger than $1.44 \mu\text{m}$ are already empty at this stage of desorption). Figure 5.2B shows that beech and pumaquiro presented the higher loss of percent of saturation in the first step of drainage (from 100% to 51% for beech and from 100% to 52% for pumaquiro). MIP results (Figure 5.2A) show that these species present the higher volume of pores with radius larger than $1.44 \mu\text{m}$. The quantitative anatomical analyses of these species also corroborate these results. Beech and pumaquiro had the largest amount of

vessels (Table 5.2), which are the first drainage paths present in wood. Cachimbo and congona have a small proportion of vessels (Table 5.2), which explains the low loss of liquid water above $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ and the small mercury penetration at pores radius larger than $1.44 \mu\text{m}$ (Figures 5.2C and 5.2D). Table 5.2 shows that tornillo and huayruro also have a small quantity of vessels, which was reflected on the drainage curve of these species by a small loss of moisture in the beginning of the desorption (Figure 5.2F). The small proportion of mercury penetration at pores radius larger than $1.44 \mu\text{m}$ corroborate these results (Figure 5.2G).

Between full saturation and $-300 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ for cachimbo and between full saturation and $-700 \text{ Jkg}^{-1} \psi$ for congona, the percent of saturation dropped from 100% to 54% for cachimbo and from 100% to 37% for congona (Figure 5.2D). In terms of mass units within a specimen, this corresponds to a loss of liquid water of 7.51 g for cachimbo and 10.28 g for congona. This water would have occupied a volume within the wood specimen of about 31% for cachimbo and 43% for congona (mean volume of the specimen at 12% EMC was 24 cm^3). The MIP results show that the proportion of wood pores larger than $0.48 \mu\text{m}$ (cachimbo) and $0.21 \mu\text{m}$ (congona) was of 36% for cachimbo and 37% for congona. The sum of the proportions of vessels, fiber lumina and axial parenchyma of cachimbo and congona were 35% and 38%, respectively. Thus, the proportion of the more permeable elements estimated by mercury porosimetry is very similar to the proportion of the vessels, fiber lumina and axial parenchyma obtained by the quantitative anatomical analysis. This fact corroborates the results obtained by Gonzalez and Siau (1978), who observed the impermeability of ray elements.

The boundary desorption curves depicted in Figure 5.2D indicate that the more important pore radius in desorption were in the range of $0.48 \mu\text{m}$ and $1.44 \mu\text{m}$ for cachimbo and between $0.21 \mu\text{m}$ and $1.44 \mu\text{m}$ for congona. The results of mercury intrusion are in agreement with such drainage curves. Figure 5.2C shows that the larger mercury intrusion was in the pore radius of $0.76 \mu\text{m}$ for cachimbo and $0.32 \mu\text{m}$ for congona. As stated earlier, the ink bottle effect is present in both curves (Figures 5.2C and 5.2D), which means that the drainage of fibers, axial and radial parenchyma is determined by the size of the pits connecting these elements. A typical SEM image of a fiber of congona (Figure 5.3A) shows

Table 5.2. Results of the quantitative anatomical analyses for the seven hardwoods studied.

Wood species	Volume of elements in wood (%)				Vessel tangential diameter (μm)	Larger diameter of fiber lumen (μm)	Smaller diameter of fiber lumen (μm)
	Vessel (VP)	Fiber (FP)	Axial parenchyma (APP)	Radial parenchyma (RP)			
Tornillo	8.4 (32.5) ¹	65.3 (6.4)	12.3 ² (21.4)	14.0 (17.0)	255.3 (14.8)	15.9 (18.0)	10.3 (18.4)
Cachimbo	8.2 (42.6)	61.2 (10.5)	9.5 (18.5)	21.1 (18.2)	137.7 (8.8)	12.4 (14.8)	7.9 (17.0)
Yellow birch	15.3 (15.8)	74.0 (3.6)	0.4 (67.8)	10.3 (10.3)	86.2 (6.9)	13.5 (12.7)	8.4 (17.2)
Congona	6.5 (15.1)	71.0 (4.9)	5.3 (29.2)	17.2 (16.1)	94.9 (6.4)	8.5 (8.9)	5.6 (11.6)
Beech	24.9 (21.9)	59.9 (9.8)	3.3 (32.2)	11.9 (21.9)	40.3 (9.6)	6.0 (18.3)	3.5 (21.3)
Pumaquiro	28.3 (13.6)	59.3 (7.7)	3.2 (47.2)	9.2 (18.5)	90.3 (8.0)	9.7 (17.3)	5.3 (17.1)
Huayruro	5.2 (32.0)	41.2 (12.7)	33.5 (14.1)	20.1 (13.9)	171.9 (8.5)	4.2 (15.7)	2.6 (16.4)

¹ Values between parentheses represent the coefficient of variation based on 20 averages.

² APP of tornillo wood is based on 5 averages.

pit pore radius in the range of 0.2 μm and 0.6 μm . Nevertheless, the presence of the pit membrane decreases the effective pit opening. Figure 5.3B shows an axial parenchyma pit of congona, where the effective pit size opening is about 0.04 μm , which explains the intrusion of mercury in small pore radius. The large variation in the size of hardwood pit openings is manifested in the mercury intrusion results and, as a result, in the drainage curves of the different species.

The incremental intrusion curves of tornillo and huayruro showed that the largest proportion of the pore openings was within a radius range of 0.02 μm and 0.35 μm for tornillo and between 0.02 μm and 0.28 μm for huayruro (Figure 5.2E). This is perceived in the saturation curves (Figure 5.2F), where the principal drop was between -300 and -5 000 $\text{Jkg}^{-1} \psi$ for tornillo and between -700 and -5 000 $\text{Jkg}^{-1} \psi$ for huayruro. The great loss of liquid water could correspond to the drainage of the fibers and parenchyma elements. Cloutier and Fortin (1991) studied the pore size distribution in aspen wood and observed

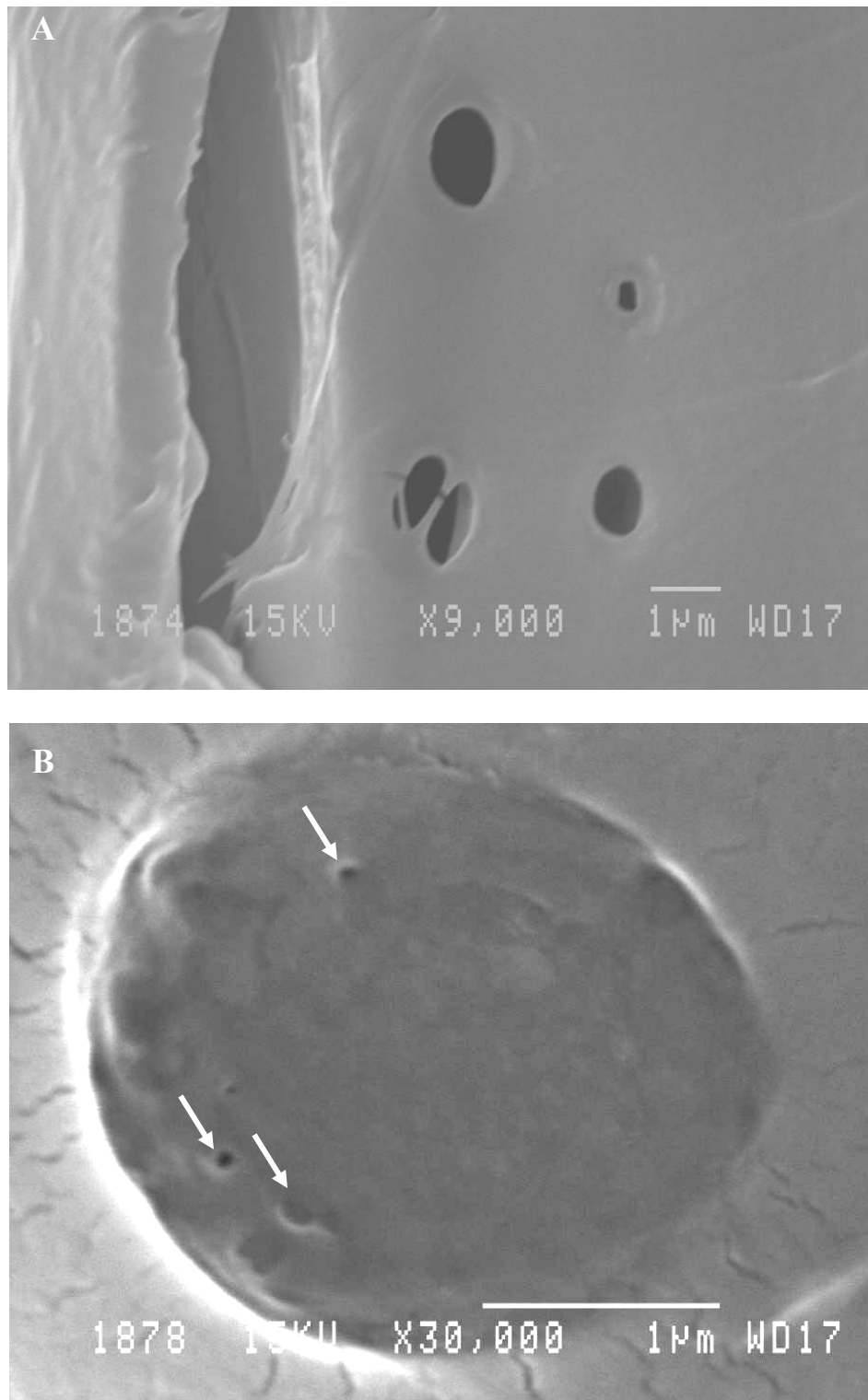


Figure 5.3. SEM images of pits. A) Fiber pits in congona. B) Axial parenchyma pit in congona showing the effective pit opening (arrows) of the pit membrane.

that a large proportion of the pore openings have a radius within 0.04 μm and 0.5 μm . The present work shows pore openings within the same magnitude and further extends the range of heterogeneity of the wood cavities.

As previously indicated, yellow birch presented a quite incomplete mercury impregnation, which affected cell wall density determination. This fact certainly affected the pore size distribution of this species. The incremental mercury intrusion curve of yellow birch can be divided in two groups of pore radius (Figure 5.2G). The first group corresponds to pore radius larger than 3 μm , which represents the vessels (average tangential radius of 43 μm , Table 5.2) and the cut fibers at the transverse faces of the specimens (average smaller radius of 4.2 μm , Table 5.2). The second group corresponds to the largest proportion of pore openings at about 0.4 μm , which is assumed to correspond to the penetration of fibers. It is also observed that 91% of mercury had already penetrated the wood in pore radius larger than 0.21 μm . Heizmann (1970) also observed for birch wood (*Betula verrucosa*) two groups of pore sizes, where the large proportion of pores had a radius of 0.7 μm and with another proportion between 2 μm and 4 μm . These zones observed by mercury porosimetry are manifest in the saturation curve (Figure 5.2H), where two drops are shown (one from full saturation to -100 $\text{Jkg}^{-1} \psi$, and another from -100 to -700 $\text{Jkg}^{-1} \psi$). The plateau observed below -700 $\text{Jkg}^{-1} \psi$ (pore radius smaller than 0.21 μm) indicates that openings controlling the retention and flow of water are scarce below this ψ value. The water remaining in wood would be localized in capillaries having a radius equal to or smaller than about 0.072 μm (Table 3.1). This plateau would correspond to the transition between the drainage of the fiber cavities and that of the cell walls and ray parenchyma lumina. This liquid water remaining below -700 $\text{Jkg}^{-1} \psi$ should be located in the least permeable wood elements, as suggested by Hart et al. (1974) and Hernández and Bizoñ (1994).

As observed by Schneider (1983) and Hösli and Orfila (1985), mercury porosimetry can also be used to evaluate the wood impregnability. The curves of mercury incremental intrusion show that beech and pumaquiro woods presented pore openings with larger radii (Figure 5.2A). In contrast, tornillo and huayruo woods were the species with smaller pore openings (Figure 5.2E). During preparation for the sorption tests, beech and pumaquiro

woods were full saturated very easily, while tornillo and huayruro were more difficult to be full saturated. These results confirm that mercury porosimetry can also be used to predict the impregnability of wood.

Comparison of boundary drainage curves determined by sorption tests and MIP

As discussed previously, the intrusion results of mercury porosimetry might be used to determine the boundary water drainage in wood (Figure 5.2). Sorption experiments normally need long periods to reach equilibrium while MIP analysis requires only few hours. MIP results were then used to estimate the desorption curves at high RH values for the seven hardwood species. For this, the void volume determined by MIP for each class of pores was considered as corresponding to the same volume of liquid water emptied during desorption. The boundary desorption curves estimated by MIP results and those obtained by sorption tests are presented together in Figure 5.4 for comparison purposes.

An important difference between sorption and MIP methods is the moisture content of the samples prior to the tests. The porosity was based on the bulk volume at the anhydrous condition for MIP test and on the full saturation condition for the sorption test. According to Heizmann (1970), the MIP technique does not describe sufficiently the pore size distribution of wood at the swollen state, in particular for the pores below 0.2 μm in diameter.

The length of the sample was also different for the two methods (3 mm and 20 mm for mercury porosimetry and sorption methods, respectively). The sorption samples were several times longer than the fiber length, which should affect the pore size distribution obtained because of the ink-bottle effect. This will result in an overestimation of the volume of smaller pores on the sorption samples. As mentioned earlier, the vessels are generally the most important path of longitudinal flow. Petty (1978) studied flow through birch wood and observed that about 20% of the vessels are short enough to possess vessel endings within a sample of 20 mm. As a result, fluid flow of these vessels to adjacent vessels is only possible by intervascular pits (decreasing the effective pore opening). It is therefore clear that the number of vessel endings within the sample were higher in sorption samples than in MIP samples. On the other hand, the length of the sample will also affect

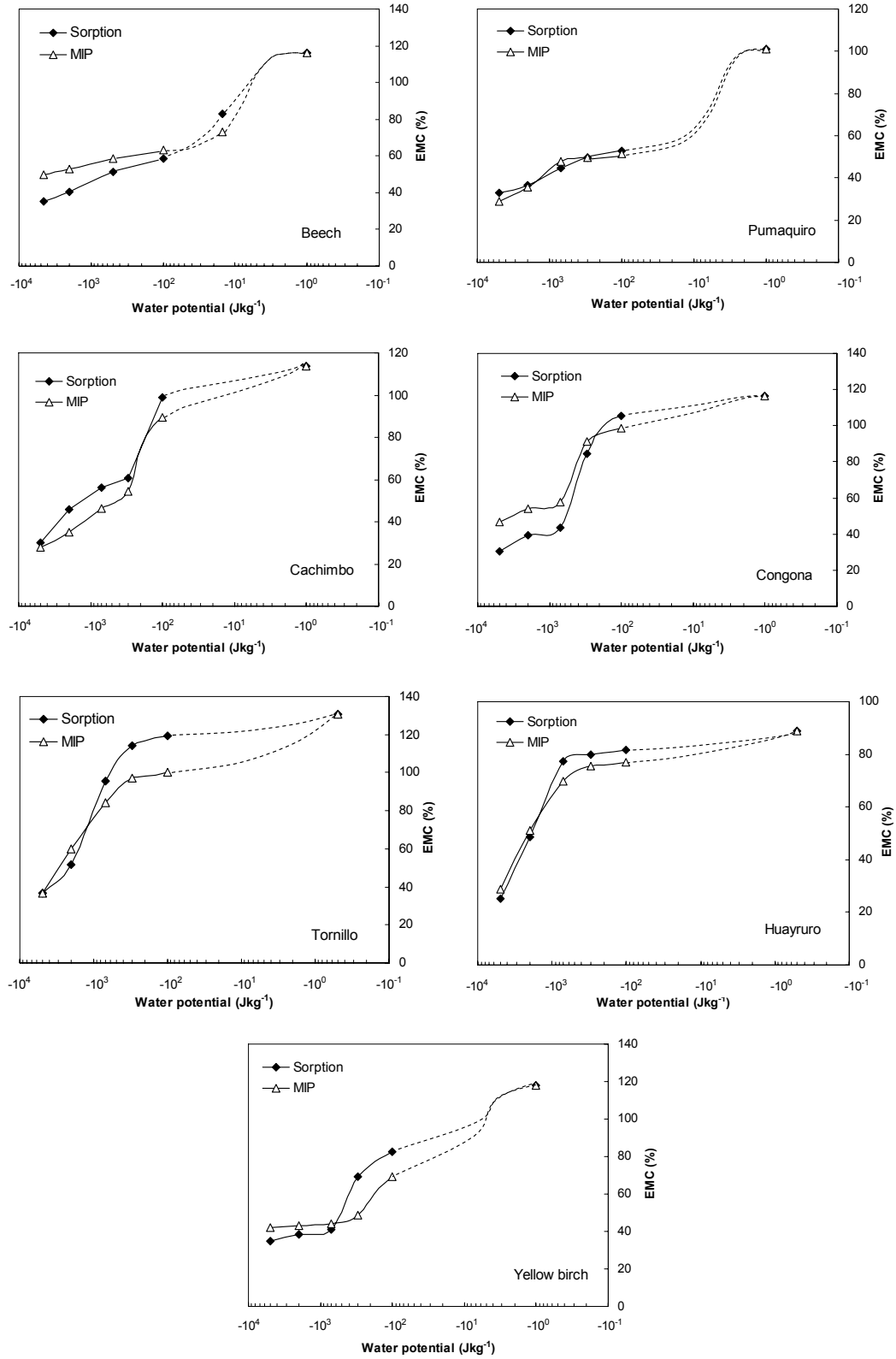


Figure 5.4. EMC - ψ relationships for the seven species studied along the boundary desorption curve obtained by sorption tests (25°C) and MIP analyses.

the proportion of open-cut elements on the sample surface. Thus, the proportion of cut elements was higher in MIP samples than in sorption samples.

Given that boundary curves deduced from MIP results only indicate the loss of liquid water; this fact must be considered in the comparison of the curves depicted in Figure 5.4. Thus, items 2.5 and 3.5 show that loss of bound water occurs at EMC values higher than the FSP. The proportion of volumetric shrinkage observed at early states of desorption (Hernández and Pontin 2006, and chapters 2-3) was used to estimate this loss of bound water. In order to compare MIP and sorption curves showed in Figure 5.4, this amount of bound water was corrected on the drainage curves estimated by MIP results.

The efficiency in the use of MIP results to the prediction of the boundary desorption curves varied among species (Figure 5.4). A very good agreement was obtained for pumaquiro and huayruro. The differences observed for the yellow birch, cachimbo and tornillo woods could be explained in part by the incomplete mercury intrusion reported for these species previously. For beech and congona, the differences in wood anhydrous density between MIP and sorption samples may also explain some deviations between the two curves. Thus, taking into account these considerations, it can be concluded that the boundary desorption curves estimated by the two methods had similar trends.

According to this discussion, it is evident that some important differences between sorption and MIP methods must be considered when analyzing the results, for example the moisture content and the size of the samples used. Also, the quantity of mercury penetrated into the wood sample will affect the accuracy of the results obtained. However, the MIP technique appears as a useful tool for the evaluation of the wood impregnability and for the prediction drainage behavior of wood in the region mainly governed by the capillary forces.

5.6 Conclusions

Sorption tests were performed in two temperate and five tropical hardwoods. Special attention was paid to the high relative humidity range where sorption is mainly governed by the capillary forces. The pore characteristics of these hardwoods were determined by mercury intrusion porosimetry (MIP) and by quantitative anatomical analyses in order to study the influence of the wood structure on its boundary drainage. MIP and quantitative

anatomical analyses gave similar results, principally for the vessel parameters. MIP was an important way to determine the pore size distribution of wood, permitting the prediction of the liquid water behavior in wood during boundary drainage. However, mercury porosimetry remains such a complex technique that several aspects must be considered in order to obtain useful information. The efficiency of mercury porosimetry to reproduce boundary drainage curves varied among species. Nevertheless, boundary drainage curves obtained by sorption tests and MIP showed similar trends for the species studied.

CHAPITRE 6. Effect of the anatomical parameters on the sorption behavior of some temperate and tropical hardwoods

6.1 Résumé

L'influence des éléments anatomiques sur le comportement en sorption a été étudiée sur des feuillus, deux espèces tempérées et cinq espèces tropicales. Deux techniques expérimentales (solutions salines saturées et membrane poreuse sous pression) ont été utilisées pour la réalisation des essais de sorption à 25°C. Des coupes transversales et tangentielles de ces sept espèces ont été préparées pour quantifier les éléments anatomiques. Une analyse statistique a permis de quantifier le rôle des éléments anatomiques sur le comportement du bois en sorption. De fortes différences de paramètres anatomiques ont été constatées selon les espèces. L'effet des éléments anatomiques sur la teneur en humidité d'équilibre pour de fortes valeurs d'humidité relative diffère fortement d'une espèce à l'autre. La masse volumique du bois et les paramètres des vaisseaux sont corrélés négativement avec la valeur d'humidité d'équilibre du bois. Les paramètres relatifs aux rayons sont aussi corrélés au drainage de liquide pour certaines espèces, notamment pour des valeurs de RH au voisinage de 96%, valeur pour laquelle l'eau liquide est plus fortement retenue par les forces capillaires. Les résultats indiquent que, à des valeurs d'humidité relative au-dessous de 90%, l'humidité d'équilibre augmente avec la masse volumique du bois. Le rapport de sorption (s) dépend de la masse volumique du bois, les espèces plus denses ayant une meilleure stabilité hygroscopique. Le PSF décroît également quand la masse volumique augmente. Cependant, une comparaison entre espèces tempérées et tropicales montre que d'autres paramètres, non étudiés dans ce travail, ont une influence sur le comportement en sorption.

6.2 Abstract

The influence of the anatomical elements on the sorption behavior was studied on two temperate and five tropical hardwoods. Two experimental techniques were used to perform moisture sorption tests at 25°C. The first one was the saturated salt solutions (from 33% to 90% relative humidity) and the second one used the pressure membrane method (above 96% relative humidity). Transverse and tangential sections of the seven species were

analyzed in order to measure quantitative anatomical parameters. Statistical analyses were made to evaluate the role of the anatomical elements on the sorption behavior. Special attention was paid to the region of high humidities (above 96% RH), where capillary forces dominate. It was observed a large variation of anatomical parameters among species, which was reflected on the liquid water drainage. At high humidities, the equilibrium moisture content (EMC) results indicated that the effect of the anatomical elements varied among wood species. The wood density and vessel parameters had a negative correlation with EMC values. The ray parameters were also correlated to water drainage in some wood species, especially at RH values close to 96% RH where the liquid water is more strongly retained by the capillary forces. At RH values below 90%, the EMC increased as wood density decreased. The ratio of sorption (s) was affected by wood density, showing that woods presenting high densities had more hygroscopic stability. The FSP also increased as wood density decreased. Nevertheless, a comparison between results of temperate and tropical hardwoods showed that other parameters not studied in the present work have an important influence on the sorption parameters.

6.3 Introduction and background

The knowledge of the structure of a material is very important to improve its utilization. The high variability of the wood structure makes the study of the water-wood relationships more complex. Compared to softwoods, the anatomical structure of the hardwoods is more complex and variable. In temperate hardwood species, the vessel tissue can represent approximately 30% of the wood volume, with a range within 6.5 and 55% (Panshin and de Zeeuw 1980). Fibers may account for 20% to 70% of the wood volume. Axial parenchyma makes up 1% to 18% of the volume of temperate woods, but this may reach 50% in tropical woods. Ray parenchyma may include 5% to 30% of the volume of temperate woods (Siau 1995). The vessels, when not occluded, are the principal flow paths in hardwoods. Liquids then flow from vessels to vasicentric tracheids (when present), axial parenchyma, fibers and rays (Siau 1995).

Several works have studied the influence of the wood structure on the fluid paths within wood. In order to improve its use (wood treatment or drying) most of these works were focused on wood permeability and on water movements through this material (Stamm

1967; Behr et al. 1969; Tesoro et al. 1974; Thomas 1976; Gonzalez and Siau 1978; Murmanis and Chudnoff 1979; Choong and Tesoro 1989; Choong et al. 2001). The importance of the vessel tissue on the longitudinal permeability and the negative effect of tyloses and gum deposits were largely observed by the works cited above. Choong and Tesoro (1989) submitted hardwoods to centrifugal force and observed that the majority of the water removed came from the larger capillaries (lower capillary resistance). The loss of liquid water from fibers and parenchyma cells takes place by the pits, which make the drainage of these elements more difficult. Similar results were observed by Gonzalez and Siau (1978). These researchers observed three distinct zones of absorption of oil in beech. They concluded that the first zone impregnated corresponded to the earlywood and latewood vessels, since these are probably the most permeable cells. The second zone may represent relatively permeable parenchyma tissue, while the third zone may represent a portion of the fiber tissue. Finally, the untreated fraction would correspond to the wide rays.

In contrast, the effect of the wood structure on its equilibrium moisture content (EMC) was subject of a small number of studies. The most important factor controlling the EMC is the relative humidity of air (RH) but it is also affected by temperature, state of sorption (adsorption or desorption), mechanical stress, wood species, specific gravity and extractive content (Siau 1995). A single example of work studying the effect of the anatomical parameters on the EMC is given by Arévalo (2002). In this work, regression models indicated a significant influence of vessels and rays as well as wood density on the sorption behavior of mahogany wood. The EMC decreased as the vessels diameter decreased and as the number of rays per mm increased. However, the influence of the wood extractives on EMC was greater than that of the anatomical parameters. These observations were restricted to the hygroscopic range.

The principal objective of the present work was to determine the effect of the anatomical structure on the sorption behavior (capillary and hygroscopic domains). In order to enlarge the wood variability, two temperate and five tropical hardwoods presenting different wood structure were analyzed. EMC values between 33% and $\approx 100\%$ RH were obtained using two experimental techniques.

6.4 Material and methods

Experiments were carried out on two temperate hardwoods: yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton) and beech (*Fagus grandifolia* Ehrhart), and five tropical hardwoods: tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke), congona (*Brosimum alicastrum* Swartz), cachimbo (*Cariniana domestica* (C. Martius) Miers), pumaquiro (*Aspidosperma macrocarpon* C. Martius) and huayruro (*Robinia coccinea* Aublet). All these seven species are diffuse porous woods. Twenty defect-free flatsawn boards of each wood species were carefully selected and stored in a conditioning room at 20°C and 60% RH. After conditioning, specimens were cut with a cross-section of 20 mm (R) by 20 mm (L) and a height of 60 mm (T). Matched samples were chosen from each board to make sorption tests and quantitative anatomical analyses. The average basic wood density (oven-dry mass to green volume) was 490 kg m⁻³ for tornillo (coefficient of variation (CV) of 3%); 533 kg m⁻³ for yellow birch (CV of 4 %); 540 kg m⁻³ for congona (CV of 4%); 543 kg m⁻³ for beech (CV of 3%); 550 kg m⁻³ for cachimbo (CV of 5%); 585 kg m⁻³ for pumaquiro (CV of 3%) and 639 kg m⁻³ for huayruro (CV of 3%).

For the quantitative anatomical analysis, twenty specimens of each wood species were used. Given the refractory character of some of the tropical woods used, wood blocks of 1 cm³ were softened according to a method suggested by Kukachka (1977). After this treatment, microtome samples of transverse (20 µm thick) and tangential (30 µm thick) sections were prepared using a sliding microtome. The sections were then double stained with safranin and fast-green, and mounted permanently.

EXPERIMENTS

Sorption tests

Twenty samples per species were tested for each sorption condition. The sorption tests required two experimental techniques. The first technique involved the use of saturated salt solutions (from 33% to 90% relative humidity). In the second one, specimens were conditioned following a pressure membrane procedure (above 96% relative humidity). Table 6.1 shows some characteristics of the sorption tests. A complete description of these two methods and the conditioning time were reported in items 2.4 and 5.4.

In the present study, the concept of water potential (ψ) was used, where the water in a medium is characterized in term of its energy state (Iwata et al. 1994). The use of the ψ as the independent variable in the sorption isotherm gives the important advantage of spreading out the region of high RH (between 96% and 100% RH), where the MC is highly affected by the wood structure.

As soon as each sorption test was completed, the sample mass was measured to the nearest 0.001g. These masses were used to calculate the equilibrium moisture content (EMC), expressed as a percentage of oven-dry mass.

Quantitative anatomical analysis

Two images of each sample were randomly taken using a Pixelink camera, generating 40 transversal images for the determination of vessel parameters, 40 transversal images for the determination of fibers and axial parenchyma parameters and 40 tangential-longitudinal images for determination of ray parameters by wood species. Image treatments were made using Micromorph 1.3 and Adobe Photoshop Elements 2.0. A Regent Instruments WinCell 2004 image analyzer was used to measure the quantitative anatomical parameters.

Nineteen quantitative anatomical parameters were defined to evaluate their relationships with the physical properties of the seven wood species. Thus, transverse section slides were used for the measurement of vessel proportion (VP), individual vessel surface (VS), number of vessels per square millimeter (VSM), tangential vessel diameter (VTD), larger vessel diameter (VLD) and smaller vessel diameter (VSD). The fiber parameters were also determined on transverse sections: fiber proportion (FP), smaller diameter of fiber lumen (FSD) and larger diameter of fiber lumen (FLD). The ray parameters as the proportion of rays (RP), individual ray surface (RS), number of rays per square millimeter (RSM), rays height (RH), rays maximum height (RHMA), rays width (RW) and rays maximum width (RWMA) were measured on the tangential section slides. Finally, the proportion of axial parenchyma (APP) was also determined. As suggested by Ifju (1983), the shape factors of vessels (VSF) and rays (RSF) were determined by the ratio between VLD and VSD, and between RH and RW, respectively. To evaluate the proportion of different elements, vessels, rays and axial parenchyma were distinguished from fibers using Micromorph 1.3 or Adobe Photoshop Elements 2.0. Their area relative to the whole section was then calculated

using WinCell software. The proportion of fiber was obtained by subtracting the proportion of vessels, rays and axial parenchyma from unity (100%). For huayruro wood, the proportion of axial parenchyma was obtained by subtracting the proportion of vessels, rays and fibers from unity (100%). The axial parenchyma of tornillo was very difficult to differentiate in the majority of the samples. For this reason, the APP for this wood is a result of measurements made on five samples. The APP of tornillo was not included on the statistical analysis.

Statistical analysis

All data was analyzed using the SAS software (SAS Institute 2002-2003). Pearson correlation was used to determine the relationships between the anatomical parameters and the sorption characteristics. In the high values of EMC (above 96% RH) the results of each species were analyzed separately.

Concerning the sorption characteristics, two more dependent variables were determined: the ratio of sorption (s) and the fiber saturation point (FSP). The ratio of sorption indicates the amount of change in EMC with a change of RH of 1%, where the range between 33% and 76% RH was studied. The FSP was determined using the volumetric shrinkage intersection point method (moisture content at which the extended linear portion of shrinkage-moisture curve intersects the line of zero shrinkage). For this estimation, only volumetric shrinkage values obtained between 33% and 76% RH were used (between 58% and 76% RH for pumaquiro and huayruro). This was done because of the non-linearity of the shrinkage-moisture curve at low moisture contents (Kelsey 1956) and the effect of the hysteresis at saturation on shrinkage at high moisture contents (Hernández and Bizoň 1994).

The results of the seven species were combined in the analysis of the influence of anatomical parameters on the EMC values (obtained at RH lower than 90%), the ratio of sorption and the FSP. Only the average values were used. All data was analyzed by stepwise regression techniques with the SAS software. The independent variables were added or removed to the model when the F-value became significant or not significant at 0.10 probability level.

6.5 Results and discussion

Wood hygroscopicity

The full saturated and EMC values obtained on each sorption condition for the seven species studied are given in Table 6.1. The coefficient of variation of EMC values generally increased as relative humidity increased. Sorption at high humidities is mainly affected by capillary forces. Thus, the higher variation in EMC at high humidities could be principally due to variations in the capillary structure among the twenty samples used. The samples of some tropical species (congona, cachimbo, pumaquiro and huayruro) conditioned over distilled water did not reach the equilibrium state, which explains the higher coefficient of variation compared to the other species.

The EMC as a function of RH for the seven species studied is depicted in Figure 6.1. This figure only displays the desorption values obtained by the saturated salt solution method. Given to a problem on the desorption at 33% RH for pumaquiro and huayruro woods, this figure does not show the EMC values at 33% RH for these two species. The boundary desorption curves of the two temperate hardwoods almost join below 76% RH (Figure 6.1). It is recognized that bound water desorption is quite similar among different temperate neutral woods. Despite the important effect of the extractives substances on EMC (Wangaard and Granados 1967; Choong and Achmadi 1991), the fact that the EMC values of all seven species becomes more similar as RH decreases is expected given that desorption of liquid water at lower levels of RH is almost achieved. More precisely, item 4.5 shows the distribution of liquid and bound water on three hardwood species using nuclear magnetic resonance and it is observed that, at equilibrium conditions, the drainage of liquid water had already achieved at 76% RH for all species studied.

The EMC - ψ relationships of the seven wood species are shown in Figure 6.2. This figure only displays the desorption curve obtained by using either the pressure membrane or the saturated salt solution method. Desorption was carried out beginning from the full saturated state and the term boundary desorption curve is therefore used to describe this feature. By

Table 6.1. Characteristics of the moisture sorption conditions and results of the equilibrium moisture content (EMC) for the seven species studied.

Nominal relative humidity (%)	Water potential (Jkg ⁻¹)	EMC (%)						
		Tornillo	Yellow birch	Congona	Beech	Cachimbo	Pumaquiuro	Huayruro
Full saturation under distilled water								
100	0	130.56 (5.2) ²	118.18 (4.3)	116.64 (5.7)	115.97 (4.1)	113.58 (9.1)	101.15 (4.3)	89.00 (6.2)
Equilibrium under a pressure membrane at 25°C (longitudinal desorption)								
99.989	-15	-	-	-	82.78 (11.2)	-	-	-
99.927	-100	119.54 (4.2)	82.70 (6.2)	105.51 (4.5)	58.53 (5.5)	99.05 (12.7)	52.87 (5.1)	81.65 (4.7)
99.782	-300	114.11 (5.9)	69.20 (12.4)	84.46 (19.9)	-	60.74 (4.7)	49.72 (4.2)	79.69 (5.1)
99.637	-500	-	-	-	51.44 (2.71)	-	-	-
99.492	-700	95.63 (5.2)	41.18 (3.6)	43.39 (13.8)	-	56.04 (5.4)	44.80 (6.4)	77.29 (5.2)
98.557	-2 000	51.50 (11.4)	38.58 (3.0)	39.36 (3.5)	40.19 (2.4)	45.71 (7.7)	36.35 (9.0)	48.55 (7.8)
96.782	-4 500	-	-	-	35.16 (2.3)	-	-	-
96.431	-5 000	36.48 (5.9)	34.62 (1.7)	30.29 (3.0)	-	30.24 (5.7)	33.07 (9.3)	25.01 (8.4)
Equilibration over distilled water at 25°C (adsorption)								
≈ 100	-	30.91 (2.1)	34.56 (3.6)	36.37 (23.5)	30.78 (4.2)	32.49 (6.3)	27.52 (7.4)	27.19 (15.0)
Equilibration over saturated salt solutions at 25°C (desorption)								
90 (ZnSO ₄) ¹	-14 495	23.22 (1.6)	23.66 (1.0)	23.13 (2.2)	25.23 (1.8)	22.26 (1.7)	21.80 (1.4)	19.97 (3.1)
86 (KCl)	-20 750	20.44 (1.8)	21.40 (1.4)	20.75 (1.3)	21.87 (1.4)	20.40 (1.4)	19.20 (0.6)	18.37 (2.6)
76 (NaCl)	-37 756	16.73 (1.9)	17.51 (0.9)	17.06 (2.7)	17.37 (0.8)	16.92 (1.8)	16.55 (0.6)	16.02 (2.1)
58 (NaBr)	-74 941	12.11 (1.9)	12.36 (1.1)	12.57 (1.2)	12.37 (0.4)	12.25 (1.9)	12.37 (0.5)	12.09 (1.4)
33 (MgCl ₂)	-152 526	7.59 (1.6)	7.46 (0.5)	7.75 (0.9)	7.40 (0.8)	7.40 (2.0)	6.51 ³ (0.8)	6.31 ³ (1.3)

¹ Saturated salt solution.

² Values between parentheses represent the coefficient of variation of EMC based on 20 specimens.

³ An intermediate desorption step in a climate room (20°C, 40% RH) generated this result.

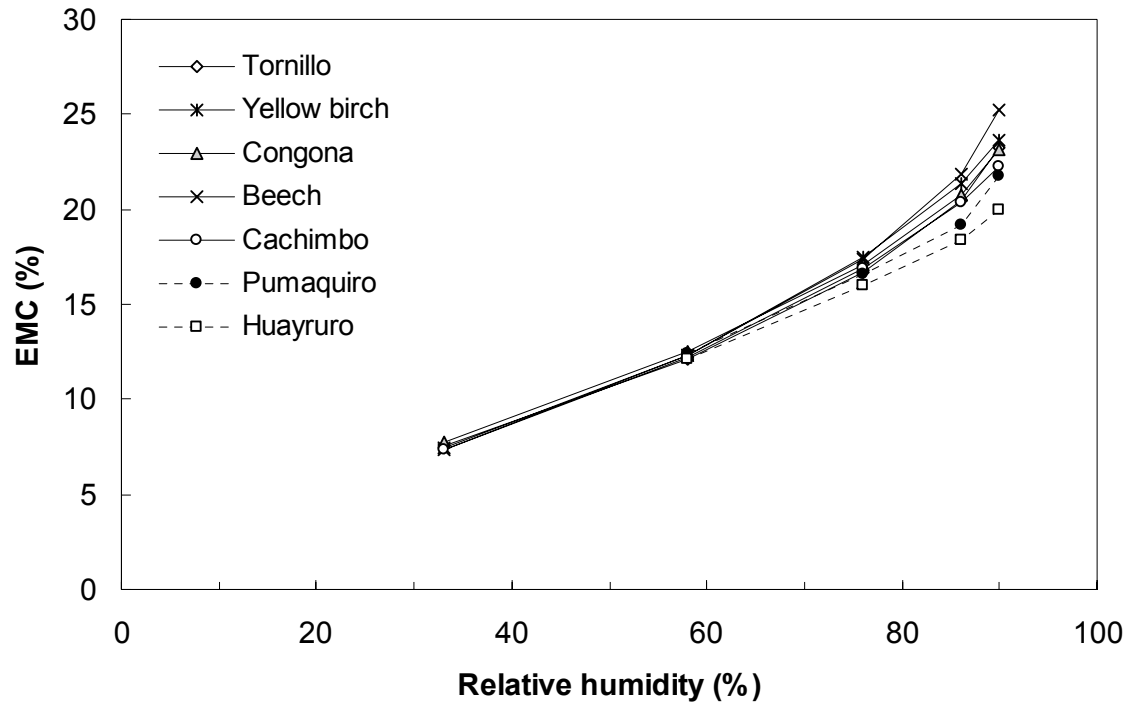


Figure 6.1. Equilibrium moisture content (EMC) as a function of relative humidity at 25°C for the seven species studied (EMC values obtained on boundary desorption by the saturated salt solution method). (Due to problems on desorption method, the values obtained at 33% RH for pumaquiro and huayruro woods were not added on this figure).

comparing the Figures 6.1 and 6.2, it can be observed that the region between 96% and 100% RH is spread-out when using the water potential concept to represent sorption isotherms (Figure 6.2). This region is very important in the study of the wood-water interactions, given that it is mainly controlled by the capillary forces and consequently by the structure of wood species. Indeed, the seven species clearly presented different trends at high water potential values (Figure 6.2). Figure 6.2 also shows the linearity of the EMC - ψ relationship at RH values below 86%. This fact corroborates the Anderson-McCarthy theory, which predicts a linear relationship between $\ln \ln (1/h)$ and EMC within the hygroscopic range (Siau 1995).

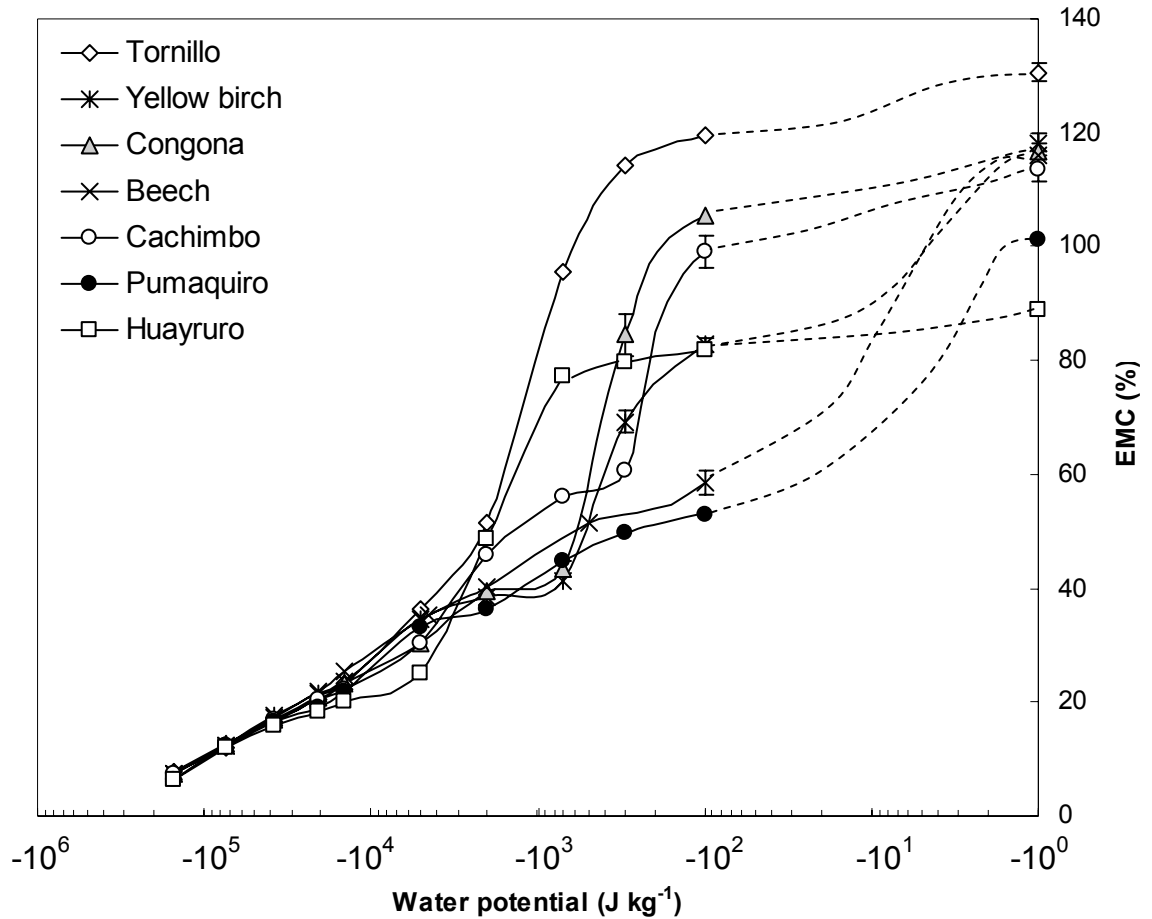


Figure 6.2. EMC-water potential relationship obtained by boundary desorption tests at 25°C for the seven hardwoods (standard errors are shown only when they exceed the symbol size).

The sorption ratio (s) was also calculated for all species studied. This ratio indicates the amount of change in EMC with a change of RH of 1%. S ratio represents the slope of a sorption isotherm within a RH range considered. The sorption ratio depends on the chemical composition of the wood, on their internal surface, on the amount and nature of wood extractives (Noack et al. 1973). In the present work, different s ratios within the range between 33% and 76% RH were calculated (Table 6.2). For all species, lower values of s were obtained for low humidities (58% to 33% RH) than for high humidities (76% to 58% RH). This fact was also observed on mahogany wood by Arévalo (2002). The s values also

Table 6.2. Sorption ratio (s) of the seven species as a function of different ranges of RH changes at 25°C.

Wood species	Sorption ratio s		
	58% - 33%	76% - 33%	76% - 58%
Tornillo	0.181 (3.8) ¹	0.213 (2.7)	0.257 (3.0)
Yellow birch	0.196 (2.5)	0.234 (1.4)	0.286 (2.3)
Congona	0.193 (3.2)	0.217 (4.7)	0.250 (9.5)
Beech	0.199 (1.5)	0.232 (1.3)	0.278 (2.9)
Cachimbo	0.194 (2.4)	0.222 (2.1)	0.260 (2.7)
Pumaquiro	n.a. ²	n.a.	0.232 (2.1)
Huayruro	n.a.	n.a.	0.218 (5.4)

¹ Values between parentheses represent the coefficient of variation based on 20 specimens.

² n.a - not available.

varied among species. Noack et al. (1973) calculated s values for 28 species, on a range of relative humidities between ≈ 35 and $\approx 85\%$, and classified values of s smaller than 0.16 as very favorable sorption behavior, between 0.16 and 0.18 as favorable, between 0.18 and 0.22 as normal and larger than 0.22 as unfavorable. According to this classification, the s values (Table 6.2) indicate that the species have normal and unfavorable sorption behavior. Temperate hardwoods presented higher values of s, indicating that these species are more sensitive to changes in RH. Hernández (1989) studying tropical and temperate hardwoods observed that sugar maple had the higher s value and that species presenting high amount of extractives had higher hygroscopic stability. Even if in the present work desorption started from the full saturated state, the s value for *Robinia spp.* (0.22) obtained by Noack et al. (1973) agrees with the values of Table 6.2 for huayruro (*Robinia coccinea*).

Quantitative anatomical results

Table 6.3 shows the results of some quantitative anatomical properties for the seven species studied. A large variation of these properties among the twenty boards of each species was observed. The anatomical parameters with higher variability were the proportion of vessels (VP) for cachimbo (CV of 43%), the surface of individual rays (RS) for beech (CV of 44%)

and the proportion of axial parenchyma (APP) for yellow birch (CV of 68%) and for pumaquiro (CV of 47%). Thus, VP for cachimbo ranged from 4% to 16% with a mean of 8%, the RS for beech ranged from 2 474 μm^2 to 13 841 μm^2 , the APP for yellow birch ranged from 0.12% to 1.09% and this same proportion for pumaquiro ranged from 1.27% to 6.43%. Beech wood is composed by rays of two distinct sizes and this fact contributed to the high variation of this parameter. This species presented 7% of rays with height larger than 500 μm .

An even higher variation was observed among wood species, which was expected since the species were chosen in function of their anatomical differences. For example, the proportion of vessels ranged from 5% to 28%, for huayruro and pumaquiro, respectively. According to the classification given by Richter and Dallwitz (2000), the number of vessels per mm^2 was very low (less than 5 vessels per mm^2), low (between 5 and 20 vessels per mm^2), moderately high (between 20 and 40 vessels per mm^2) and very high (more than 100 vessels per mm^2). Concerning the tangential diameter of vessels, the classification of the different species is small (beech), medium (yellow birch, pumaquiro and congona) and large (cachimbo, huayruro and tornillo). The large variability of the vessel dimension among the species can also be observed in Figure 6.3, where the frequency curves for the tangential vessel diameter of the seven species are presented. This figure also shows the Gaussian fit and it can be observed that the tangential vessel diameter follows a normal distribution for yellow birch, congona, beech, cachimbo, pumaquiro and huayruro, with a coefficient of determination (R^2) higher than 0.9. The normal distribution of the tangential vessel diameter was also observed by Kollmann (1987) for beech and boxwood. Figure 6.3 shows that tornillo was one exception from the normal distributions of the tangential vessel diameter; some samples of this species had multiple vessels with a distinct smaller diameter than the single vessels.

In general, the results of the anatomical parameters were in agreement with those of Acevedo and Kikata (1994) for the tropical hardwoods and with those of Panshin and de Zeeuw (1980) for the temperate hardwoods. Nevertheless, the basic density given by Acevedo and Kikata (1994) for pumaquiro (670 kg m^{-3}) and congona (680 kg m^{-3}) presented important differences in relation to the values obtained in the present study.

Table 6.3. Quantitative anatomical results.

Anatomical parameters ¹	Wood species						
	Tornillo	Yellow birch	Congona	Beech	Cachimbo	Pumaquiro	Huayruro
Vessel parameters							
VP (%)	8.4 (32.5) ²	15.3 (15.8)	6.5 (15.1)	24.9 (21.9)	8.2 (42.6)	28.3 (13.6)	5.2 (32.0)
VS (μm^2)	42 228 (20.8)	7 281 (11.8)	7 361 (13.6)	1 710 (21.1)	15 773 (20.4)	8 419 (17.4)	24 653 (18.6)
VSM (number/mm ²)	2 (37.2)	21 (11.8)	9 (11.3)	147 (13.7)	5 (30.1)	34 (11.7)	2 (24.0)
VTD (μm)	255.3 (14.8)	86.2 (6.9)	94.9 (6.4)	40.3 (9.6)	137.7 (8.8)	90.3 (8.0)	171.9 (8.5)
VLD (μm)	288.75 (13.0)	127.5 (5.9)	121.7 (7.0)	58.9 (11.0)	182.1 (7.3)	134.5 (10.0)	213.8 (9.6)
VSD (μm)	207.1 (14.7)	82.8 (6.6)	85.1 (6.6)	37.9 (8.7)	122.9 (7.4)	84.6 (8.4)	152.7 (9.6)
VSF	1.39 (11.2)	1.54 (13.3)	1.43 (11.7)	1.55 (13.5)	1.48 (12.5)	1.59 (13.9)	1.40 (11.2)
Fiber parameters							
FP (%)	65.3 (6.4)	74.0 (3.6)	71.0 (4.9)	59.9 (9.8)	61.2 (10.5)	59.3 (7.7)	41.2 (12.7)
FLD (μm)	15.9 (18.0)	13.5 (12.7)	8.45 (8.9)	6.0 (18.3)	12.4 (14.8)	9.7 (17.3)	4.2 (15.7)
FSD (μm)	10.3 (18.4)	8.4 (17.2)	5.6 (11.6)	3.5 (21.3)	7.9 (17.0)	5.25 (17.1)	2.6 (16.4)
Ray parameters							
RP (%)	14.0 (17.0)	10.3 (10.3)	17.2 (16.1)	11.9 (21.9)	21.1 (18.2)	9.2 (18.5)	20.1 (13.9)
RS (μm^2)	2 854 (22.6)	2 551 (20.4)	10 482 (11.5)	6 812 (43.5)	6 826 (21.7)	2 293 (20.9)	11 702 (19.6)
RH (μm)	149.8 (8.4)	167.9 (13.8)	412.6 (12.9)	225.55 (22.8)	286.5 (12.4)	166.5 (12.0)	328.9 (10.0)
RW (μm)	25.3 (14.1)	15.8 (11.4)	36.3 (9.4)	26.4 (23.7)	29.4 (18.9)	17.2 (12.2)	46.7 (12.8)
RSF	5.92 (22.3)	10.61 (22.7)	11.36 (22.8)	8.53 (22.6)	9.74 (22.7)	9.69 (22.7)	7.05 (22.5)
Axial parenchyma parameter							
APP (%)	12.3 ³ (21.4)	0.4 (67.8)	5.3 (29.2)	3.3 (32.2)	9.5 (18.5)	3.2 (47.2)	33.5 (14.1)

¹ VP: vessel proportion; VS: individual vessel surface; VSM: number of vessel per mm²; VTD: tangential vessel diameter; VLD: larger vessel diameter; VSD: smaller vessel diameter; VSF: vessel shape factor; FP: fiber proportion; FLD: larger diameter of fiber lumen; FSD: smaller diameter of fiber lumen; RP: ray proportion; RS: individual ray surface; RH: ray height; RW: ray width; RSF: ray shape factor; APP: axial parenchyma proportion.

² Values between parentheses represent the coefficient of variation based on 20 averages.

³ APP of tornillo wood is based on 5 averages.

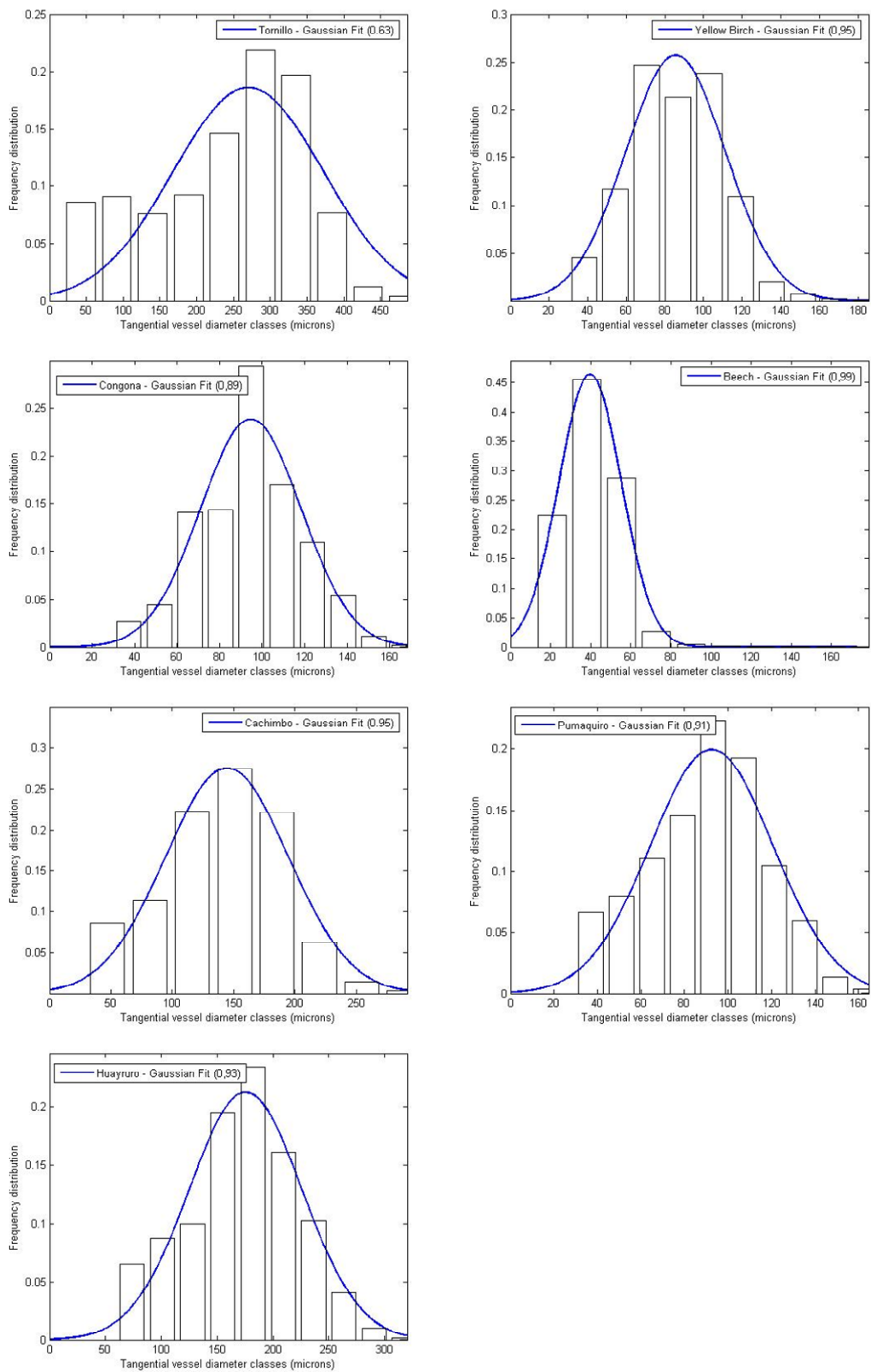


Figure 6.3. Frequency distribution of the tangential vessel diameter for the seven species studied.

Statistical analyses

Correlations between basic density and anatomical parameters

The correlations undertaken among the anatomical parameters showed that the seven species had different trends. For example, the ray parameters (surface of individual rays, ray height and width) were the most important elements affecting the basic density (BD) of beech. Specimens presenting higher quantity of small rays had higher density. It must be noticed that beech wood present two distinct types of ray elements, where the larger ones can attain a height of more than 1 mm. Keller and Thiercelin (1975) observed the positive correlation between the proportion of larger rays and wood density on beech. The vessel parameters (vessel surface, vessel proportion and vessel tangential diameter) were the most important elements affecting the BD of yellow birch, huayruro and pumaquiuro, these elements having a negative correlation with the BD. A positive correlation between fiber proportion and BD was observed for congona, pumaquiuro and huayruro. Smaller diameter of fiber lumen and BD had a negative correlation for congona and cachimbo woods. In the case of tornillo, no significant correlation was observed between BD and anatomical parameters.

When the values of all species are analyzed together, BD decreased as vessel parameters increased and as ray proportion decreased. The positive correlation between ray proportion and specific gravity in hardwoods was also reported by other researchers (Boyce et al. 1970; Taylor 1975; Rahman et al. 2005). Special attention must be taken in the interpretation of the results of the seven species together, for example, huayruro wood presents the highest density, smallest fiber proportion and highest axial parenchyma proportion among the seven species. However, the higher density of this species is due to the high thickness of its fiber walls.

Table 6.3 also shows that species presenting very similar basic density values (yellow birch, congona, beech and cachimbo) had variable proportions of anatomical elements. These differences will affect the EMC x anatomical relationships in different ways, depending on the wood species.

Relationships between sorption and anatomical parameters

The Pearson correlation results between EMC and anatomical parameters for the seven species are shown in Table 6.4. This table presents the full saturation and the EMC values obtained at RH higher than 96%, which were obtained by the pressure membrane method. In this procedure, the water potential values were in some way arbitrary fixed and, thus, the same ψ levels were used for the seven species. Ideally, these ψ levels should be selected based on the porous structure of each wood species in order to better determine the critical ψ values, where EMC changes abruptly. This would make easier the analysis of the influence of the different anatomical parameters on the sorption behavior of wood.

The influence of basic density and anatomical parameters on the full saturation and EMC values varied among species (Table 6.4). As expected, the full saturation moisture content was highly correlated with the BD, meaning that this MC state was achieved for all seven species. Wood density remains the principal variable explaining EMC obtained at $-100 \text{ Jkg}^{-1} \psi$. For tornillo and huayruro, the BD had even negative correlation until -700 Jkg^{-1} . The vessels are the most permeable wood elements and the influence of this anatomical parameter is observed since the first step of drainage (-100 Jkg^{-1}), where porous presenting lower capillary resistance are already empty. Table 6.4 shows that EMC decreases as the vessel amount increases. Ray parameters were also correlated with the EMC values, this effect was combined with that of the vessel and wood density. For some wood species (beech, pumaquiro and huayruro) the effect of ray parameters is more marked at lower ψ values.

For RH values below 90%, it was observed that BD was the most important variable explaining the EMC variation. Figure 6.4 shows that BD negatively affects the EMC at 90%, 86% and 76% RH. The EMCs at 58% and 33% RH were not correlated with BD. The variable effect of BD on EMC can be explained by separating the bound water on two different components: the monomolecular water which is more strongly bonded by hydroxyl groups (taken as constant) and the weakly bound water (polymolecular water). This latter bound water component is a function of the amount of cell wall area exposed to the cell cavity (Čudinov 1981). As a result, the polymolecular water would

Table 6.4. Pearson correlation coefficients between the equilibrium moisture content (for each sorption condition) and anatomical parameters for the seven species studied.

Wood species	Sorption condition							
	Full saturation	-100 Jkg ⁻¹	-300 Jkg ⁻¹	-500 Jkg ⁻¹	-700 Jkg ⁻¹	-2 000 Jkg ⁻¹	-4 500 Jkg ⁻¹	-5 000 Jkg ⁻¹
Tornillo	BD ¹ -0.985 ** ²	BD -0.824 **	BD -0.915 **	-	BD -0.645 **	ns	-	ns
Yellow birch	BD -0.984 **	BD VSM -0.897 ** -0.581 **	BD -0.834 **	-	VSM -0.505 *	VSM -0.541 *	-	VP -0.502 *
Congona	BD -0.793 **	BD VSD -0.938 ** 0.459 *	RSF 0.696 **	VTD -0.546 *	RW VTD -0.743 ** -0.482 *	VSM -0.446 *	-	RW -0.743 **
Beech	BD -0.997 **	RSF VP 0.515 * -0.445 *	-	VTD -0.623 **	-	VS -0.466 *	RH VSF 0.551 * -0.470 *	-
Cachimbo	BD -0.989 **	BD VP -0.874 ** -0.776 **	ns	-	Ns	ns	-	ns
Pumaquiro	BD -0.996 **	BD RH -0.670 ** 0.586 **	RH 0.509 *	BD -0.483 *	APP 0.476 *	RW -0.586 **	-	RS -0.546 *
Huayruro	BD -0.971 **	BD -0.977 **	BD -0.935 **	-	BD -0.928 **	RW 0.516 *	-	ns

¹ BD: basic density. Wood anatomy parameter: VP: vessel proportion; VS: vessel proportion; VS: individual vessel surface; VSM: number of vessel per mm²; VTD: tangential vessel diameter; VSD: smaller vessel diameter; VSF: vessel shape factor; RS: individual ray surface; RH: ray height; RW: ray width; RSF: ray shape factor; APP: axial parenchyma proportion.

² n = 20; ** = significant at the 1% probability level; * = significant at 5% probability level; ns = non significant.

be associated to wood density. Consequently, one species with less density value would present a large quantity of available spaces and a higher EMC. The fact that at RH values higher than 76% liquid water is still present in wood can also explain the inverse relationship between EMC and wood density. Hernández (1989) observed that with the decrease of the EMC the effect of wood density decreases, which may explain the fact that in present work lower EMC values were not correlated with wood density. Arévalo (2002) noticed the negative effect of the wood density on the EMC values in the hygroscopic range for mahogany wood. Nevertheless, this author also observed that in the hygroscopic range the influence of the wood density and anatomical parameters was slight compared to that associated to the extractives substances. Figure 6.4 also shows that tornillo wood presents a different behavior compared to the other six species, which suggest that other facts than wood density should be considered in the study of EMC.

The influence of the anatomical parameters on the ratio of sorption (s) and FSP is showed in Figure 6.5. As discussed before, pumaquiro and huayruro results at 33% RH were not included in this work due to experimental problems. As earlier explained, the ratio of sorption represents how the wood is affected by the changes in RH and this ratio changed according to the RH range studied (Table 6.2). Figure 6.5 shows that vessel parameters and basic density influenced this ratio. The tangential diameter of vessels was negatively correlated with vessel shape factor, which explains the trends observed on Figures 6.5A and 6.5B. The negative influence of wood density on ratio of sorption is presented on Figures 6.5C and 6.5D, where species with higher density presents more hygroscopic stability. This effect was also observed by other researchers for tropical and temperate wood species (Hernández 1989; Arévalo 2002). Nevertheless, Hernández (1989) and Arévalo (2002) also observed that the wood extractives located in the cell walls presented a high influence on the hygroscopic stability. This effect may explain the differences observed between Figures 6.5C (tropical and temperate species) and 6.5D (only tropical species). Figure 6.5C shows that temperate species present a smaller hygroscopic stability (higher s ratio) compared to its basic density values.

The effect of anatomical parameters on FSP can be observed in Figure 6.6. This figure shows that the FSP decreases as basic density increases. This could be explained by the

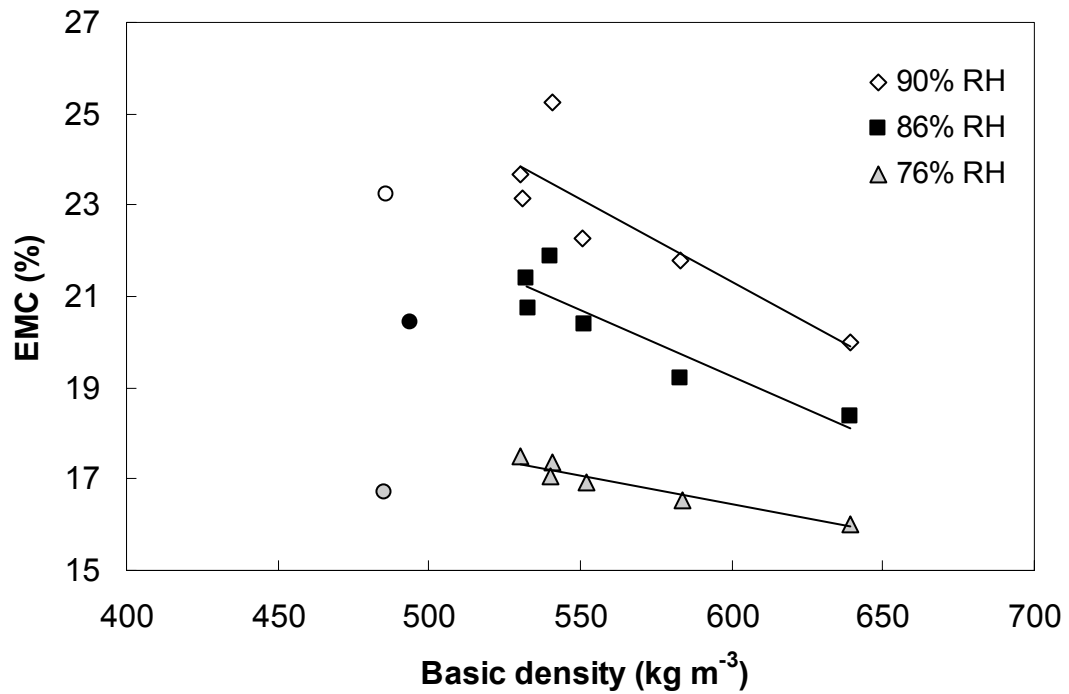


Figure 6.4. Relationship between basic density and EMC for the seven species studied. Linear regressions: $EMC_{90\%RH} = -0.036BD + 42.8$ ($R^2 = 0.73$); $EMC_{86\%RH} = -0.029BD + 36.7$ ($R^2 = 0.84$) and $EMC_{76\%RH} = -0.013BD + 24.2$ ($R^2 = 0.92$) (tornillo wood is not included in these regressions). Symbols \circ , \bullet and \circ indicate tornillo EMC values determined on boundary desorption at 90% RH, 86% RH and 76% RH, respectively.

separation of the bound water in two components (monomolecular and polymolecular water). This latter bound water component increases, in relative value, as wood density decreases (Čudinov 1981). According to Feist and Tarkow (1967), lack of restraint can also explain the high FSP for low-density wood. Hernández (1989) and Arévalo (2002) also observed that wood density had a negative effect on FSP. Nevertheless, these researchers observed that wood extractives, especially the extractives soluble in acetone, have a large influence on the FSP. The differences observed between Figures 6.6A (tropical and temperate species) and 6.6B (only tropical species) show that wood density is not the only fact affecting the FSP. Figure 6.6A shows that temperate species present a higher FSP than that of tropical hardwoods at a similar basic density value.

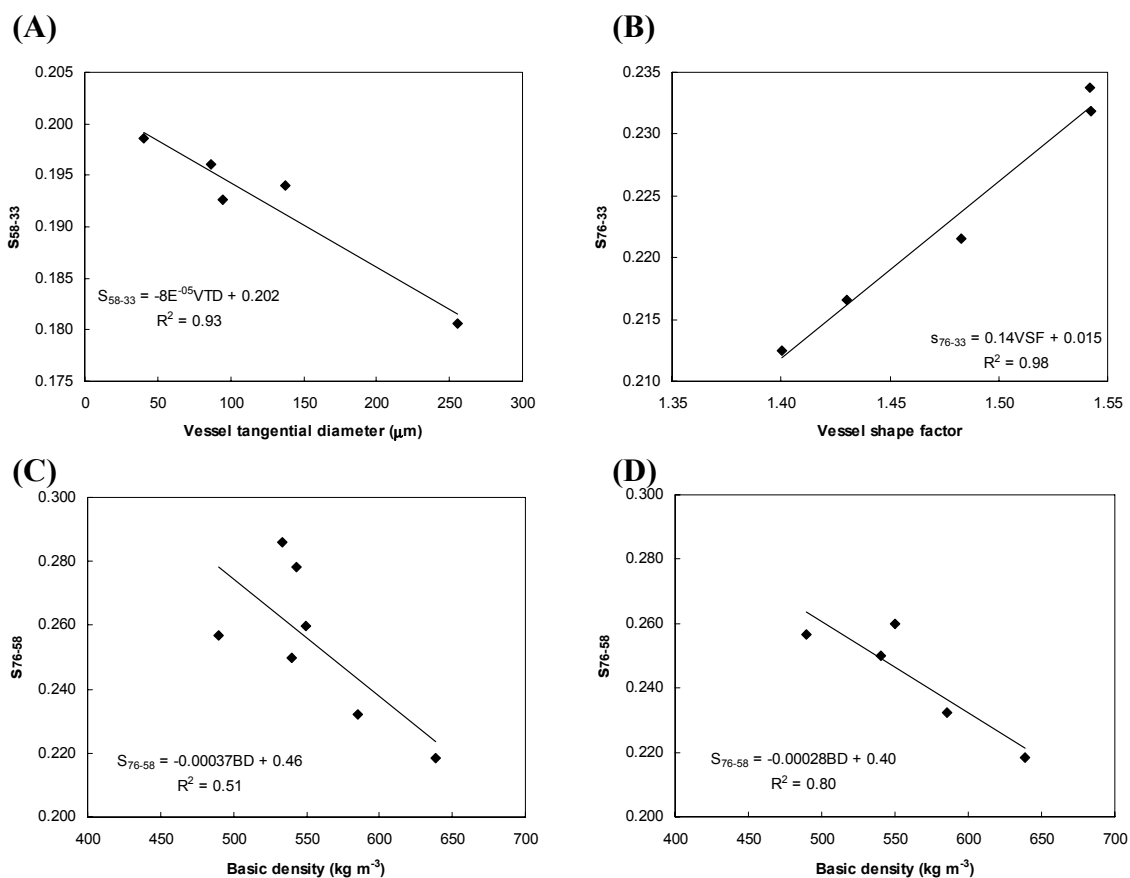


Figure 6.5. Relationship between anatomical parameters, basic density and the sorption ratio (s) using average values of the species studied. A: s_{58-33} x vessel tangential diameter (VTD). B: s_{76-33} x vessel shape factor (VSF). C: s_{76-58} x basic density (BD) for temperate and tropical hardwoods. D: s_{76-58} x basic density (BD) for tropical hardwoods. (Pumaquiro and huayruro results at 33% RH were not included in figures A and B due to experimental problems).

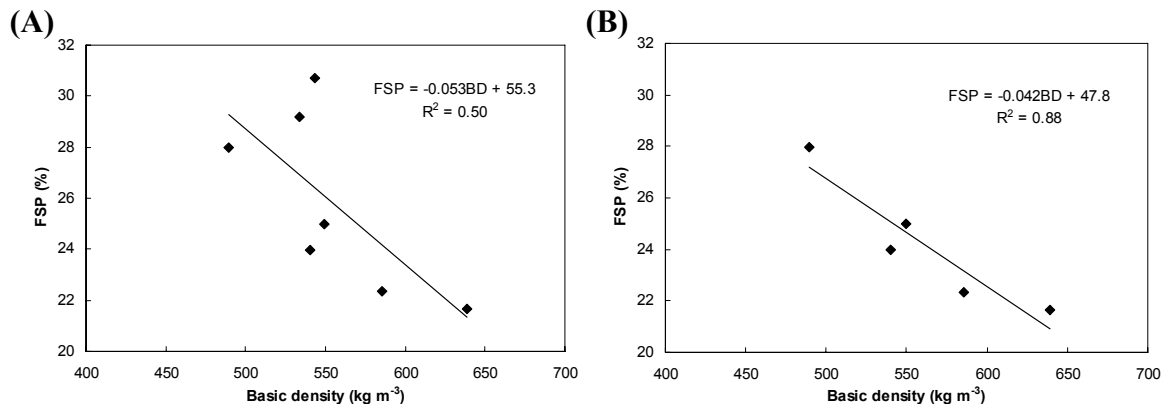


Figure 6.6. Relationship between basic density (BD) and the fiber saturation point (FSP). A: average values of tropical and temperate hardwoods. B: average values of tropical hardwoods.

6.6 Conclusions

The influence of the anatomical elements on the sorption behavior was studied on two temperate and five tropical hardwoods. Two experimental techniques were used to perform moisture sorption tests at 25°C (between 33% and \cong 100% RH). The results were associated with wood density and quantitative anatomical parameters. The analysis of these results led to the following conclusions:

1. In the region of high RH (above 96% RH), the anatomical structure affected differently the drainage curve of each species. Wood density negatively affected the EMC of all species studied. The vessel parameters also played an important role in the water drainage in the majority of the wood species, specimens with larger quantity of vessels had a lower EMC.
2. At RH values lower than 90%, wood density was negatively correlated with the EMC. The effect of wood density was not observed at low RH values (33% and 58% RH).
3. The vessel parameters and wood density also affected the ratio of sorption (s). Denser woods had more hygroscopic stability.
4. Wood species of higher densities had lower FSP values.
5. The comparison between temperate and tropical hardwoods results demonstrates that other factors than wood density and anatomical parameters play an important role on its sorption characteristics.

CHAPITRE 7. Effect of the anatomical parameters on the dimensional stability of some temperate and tropical hardwoods

7.1 Résumé

L'influence des éléments anatomiques sur la stabilité dimensionnelle du bois a été étudiée sur deux feuillus tempérés et cinq feuillus tropicaux. Des essais de désorption à 25°C ont été effectués à l'aide de solutions salines saturées (valeurs entre 33% et 90% d'humidité relative) et de la membrane poreuse sous pression (au-dessus de 96% d'humidité relative). Des mesures dimensionnelles ont accompagné ces essais. Des coupes transversales et tangentielles de ces sept espèces ont été préparées pour quantifier les éléments anatomiques. Une analyse statistique a permis de préciser leur rôle sur la stabilité dimensionnelle du bois. Les résultats ont montré des différences importantes du retrait entre les espèces étudiées. À masses volumiques similaires, le retrait des espèces tempérées fut largement supérieur à celui des espèces tropicales. Le retrait du bois a débuté à des valeurs d'humidité d'équilibre plus élevées que le point de saturation des fibres, ce qui indique que la perte de l'eau liée a lieu en présence d'eau liquide. Des analyses de corrélation ont montré que la teneur en humidité d'équilibre à laquelle le retrait a débuté est positivement corrélée à la proportion des rayons. Cela corrobore l'hypothèse selon laquelle l'eau liquide la plus réfractaire à quitter le bois serait logée dans les tissus de rayon. Le retrait différentiel (Δ) est inversement proportionnel au plus petit diamètre des lumens des fibres (FSD), ce qui indique que les espèces ayant une faible épaisseur de paroi sont plus stables. Les paramètres anatomiques qui expliquent le mieux le facteur de retrait (m) sont reliés aux éléments des vaisseaux. Les espèces à grands vaisseaux (tornillo, cachimbo and huayruro) ont de facteurs m plus faibles que l'unité, ce qui indique qu'il y a eu une augmentation des cavités cellulaires.

7.2 Abstract

The influence of the anatomical elements on the dimensional stability was studied on two temperate and five tropical hardwoods. Desorption essays at 25°C were made using saturated salt solutions (from 33% to 90% relative humidity) and pressure membrane procedures (above 96% relative humidity). These essays were combined with dimensional

measurements. Transverse and tangential sections of the seven species were obtained in order to evaluate quantitative anatomical parameters. Statistical analyses were made to evaluate the role played by the anatomical elements on the dimensional stability of wood. The results showed a large variation in the shrinkage values among the species studied. At similar basic densities, temperate species had larger shrinkage than tropical species. At equilibrium conditions, shrinkage starts at EMC values higher than the fiber saturation point for the seven wood species, meaning that bound water starts to be removed in presence of liquid water. The EMC value at which shrinkage starts increase as ray proportion increase, indicating that this entrapped liquid water must be principally located in the ray cells. The dimensional stability parameters, differential shrinkage (q) was inversely proportional to the smaller diameter of fiber lumen (FSD), showing that species with thin fiber wall (small density) have more dimensional stability. The anatomical parameters that more influenced shrinkage factor (R) were related to vessel elements. Species presenting large vessel dimensions (tornillo, cachimbo and huayruro) presented more variation of the cell cavities (smaller shrinkage factor).

7.3 Introduction and background

In the use of the wood material, hygroscopic and anisotropic, the knowledge of the dimensional properties is very important. The biological nature of wood makes its study even more complex. Concerning the wood anatomical characteristics, the structure of the hardwoods is more complex and variable compared to that of softwoods. In temperate hardwood species, the vessel proportion is approximately 30% with a range from 6.5 to 55% (Panshin and de Zeeuw 1980). Fibers may account for 20% to 70% of wood volume depending on the species. Axial parenchyma makes up 1% to 18% of the volume of temperate woods, but this may reach 50% in tropical woods. Ray parenchyma may include 5% to 30% of the volume of temperate woods (Siau 1995). The large variability of anatomical parameters among species gives different dimensional properties.

The influence of the anatomical elements on the dimensional properties of wood was studied by several works. Trenard and Guéneau (1977) studied shrinkage, morphological and density characteristics of five firs and three beeches. It was observed that the shrinkage phenomenon is presented in the macroscopic level on a complex form and for this reason it

was difficult to establish simple relations between the anatomical structure and the shrinkage of wood. They also observed that the lumina dimensions and wall thickness better explained the wood shrinkage than the macroscopic parameters (as growth ring). Another work studied the influence of the large wood rays on the shrinkage of beech wood (*Fagus sylvatica*) (Keller and Thiercelin 1975). It was observed that the number of large rays per square centimeter was positively correlated with the radial and tangential shrinkage. Also, the radial shrinkage decreased as the large ray dimension increased. The effect of wood structure and extractives on swelling of mahogany wood was studied by Arévalo (2002). The shape of rays and vessels were the most important anatomical parameters affecting tangential and radial swellings. However, their effect on wood swelling was quite lower than that related to extractives.

Several works also reported the proportionality between shrinkage and wood density in woods with low extractives (Stamm 1964; Noack et al. 1973). For instance, it has been observed that the presence of extractives in cell walls enhances dimensional stability of wood and limit shrinkage (Hernández 1989; Mantanis et al. 1995; Arévalo 2002).

Early works, as Barkas (1941), reported that the rays are responsible for asymmetrical shrinkage across the grain, which will partially inhibit the free shrinkage of the wood in the radial direction. Boyd (1974) studying softwoods found that the ray-restraint mechanism is not an important factor of the transverse dimensional anisotropy while it is for hardwoods.

It is normally assumed that between about 20% and 7% equilibrium moisture content (EMC) the slope of relationship between shrinkage and EMC is constant and that the shrinkage starts at the fiber saturation point (FSP). The FSP is defined as the moisture content (MC) at which the cell walls are saturated with bound water with no free water in the cell cavities (Tiemann 1906). Below this point, bound water is removed from the cell wall and appreciable shrinkage will occur. However, a study focusing on high humidities (above 96% RH) demonstrated that at the EMC, changes in transverse and volumetric shrinkage, as well as changes in transverse strength, occur above the nominal FSP (Hernández and Bizoň 1994). The results of this study and those observed in items 2.5 and 3.5 were made on temperate and tropical hardwood species and it was observed that bound water is removed in the presence of liquid water within the wood structure. This remaining

liquid water would be located in the regions less permeable of the wood structure. During desorption, a region exists where the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. This range will depend on the size distribution of wood capillaries and, as a result, this will vary among wood species.

The stability of wood is one important factor in its utilization. A stable wood is one that exhibits small dimensional changes in conditions of oscillating relative humidity (RH) and a small distortional tendency (Torelli and Gorisek 1995; Choong et al. 1998). Noack et al. (1973) proposed the differential shrinkage (ratio of shrinkage) q to quantify the dimensional stability of wood. This parameter indicates the percentage change of tangential and radial dimensions when the moisture content (MC) changes by 1%. According to this researcher, q can be considered to be constant in the range of MCs between 7% and 20%, a range that is important for the practical application of wood. Another useful parameter for describing dimensional stability is the shrinkage factor R . Various expressions have been used for the shrinkage factor, including R ratio (Chafe 1987) and specific moisture expansion coefficient MX (Skaar 1988). According to Chafe (1987), this factor represents the change in the external volume of wood during shrinkage or swelling per change in the weight of an equivalent volume of water. R equals 1 if the cell cavity remains constant in size and if the swelling or shrinkage of the cell wall is equal to the volume of water added or removed (Stamm 1964; Skaar 1988).

The principal objective of the present work was to improve the knowledge about the effect of the different anatomical elements on the dimensional properties of wood. In order to account with a large variation of wood structure, two temperate and five tropical hardwoods were analyzed. The dimensional properties were evaluated at EMC under desorption conditions at 25°C. Matched samples of the sorption tests were used to determine the anatomical parameters.

7.4 Material and methods

Experiments were carried out on two temperate hardwoods [yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton) and beech (*Fagus grandifolia* Ehrhart)] and five tropical hardwoods [tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke), congona (*Brosimum alicastrum* Swartz), cachimbo (*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers), pumaquiro (*Aspidosperma*

macrocarpon C. Martius) and huayruro (*Robinia coccinea* Aublet)]. All these seven species are diffuse porous woods. Twenty defect-free flatsawn boards of each wood species were carefully selected and stored in a conditioning room at 20°C and 60% relative humidity (RH). After conditioning, specimens were cut with a cross-section of 20 mm (R) by 20 mm (L) and a height of 60 mm (T). Matched samples were chosen from each board to make physical, mechanical and anatomical analyses. Twenty specimens of each wood species were used for the quantitative anatomical analysis.

In the preparation of the anatomical samples, several species were very difficult to be softened and, in order to improve the quality of the microtome sections, a method based on Kukachka (1977) was applied on wood blocks of 1 cm³. After this treatment, microtome samples of transversal (20 µm) and tangential-longitudinal (30 µm) sections were prepared. The sections were double stained with safranin and fast-green, and permanently mounted on glass slides.

EXPERIMENTS

Sorption tests

Twenty samples per species were tested on each desorption condition. Prior to the desorption tests, specimens were saturated in three steps until their full moisture content was reached. This was done in order to avoid internal defects caused by a rapid moisture adsorption (Naderi and Hernández 1997). Thus, specimens were conditioned over a KCl saturated salt solution for 30 days, then over distilled water for at least 60 days and finally they were immersed in distilled water until full saturation by cycles of vacuum and pressure. At this state, their full saturated masses were measured to the nearest 0.001 g with a digital balance and dimensions in all principal directions were taken to the nearest 0.001 mm with a digital micrometer.

The sorption tests were conducted at 25°C and required two experimental techniques. The first technique was the saturated salt solutions (from 33% to 90% RH). In the second one, specimens were conditioned following a pressure membrane procedure (above 96% RH). Table 7.1 shows some characteristics of the sorption tests. In the present work, just three conditions per species obtained by the pressure membrane procedure will be presented

(lower than 99.492% RH). A complete description of these two methods and the conditioning time were reported in items 2.4 and 5.4.

The saturated salt solutions use sorption vats described in detail by Goulet (1968). These vats provide a temperature control of $\pm 0.01^\circ\text{C}$ during extended periods, thus allowing for precise RH control in the various desiccators serving as small sorption chambers. For each point of sorption, one desiccator containing twenty samples was used. All five desorption conditions were over saturated salt solutions in a single step procedure, excepting samples of pumaquiro and huayruo conditioned at 33% RH where desorption was made in two steps. For each point of sorption, control specimens were weighed periodically, without being removed from the desiccator. It was assumed that the EMC was reached when the loss (desorption) or gain (adsorption) in MC was at least less than 0.007% MC per day. As soon as each sorption test was completed, the sample mass was measured to the nearest 0.001g. Dimensions in all principal directions were taken to the nearest 0.001 mm with a micrometer.

The differences in dimensions of specimens after full moisture saturation and at EMC were used to estimate the partial percent shrinkage in the tangential (β_{TH}) and radial (β_{RH}) direction of the wood. Volumetric shrinkage was estimated to be the summation of these two directional shrinkages ($\beta_{\text{TH}} + \beta_{\text{RH}} - \beta_{\text{TH}} \times \beta_{\text{RH}}$). The mass of the specimens at the equilibrium state and their mass measured after oven-drying were used to calculate the EMC, expressed as a percentage of oven-dry mass. The results of mass and volume were also used to calculate the basic wood density (oven-dry mass to green volume) for each wood specimen.

The equations of the dimensional parameters used in this work are shown below (equations 7.1 and 7.2):

Differential shrinkage q:

$$q_{(EMC_1-EMC_2)} = \frac{\beta_{EMC_1} - \beta_{EMC_2}}{EMC_2 - EMC_1} \quad (7.1)$$

where: β_{EMC_1} is the radial, tangential or volumetric shrinkage at EMC_1 ; β_{EMC_2} is the radial, tangential or volumetric shrinkage at EMC_2 .

Shrinkage factor R:

$$R(EMC_1 - EMC_2) = \frac{q_v(EMC_1 - EMC_2)}{BD(EMC_1 - EMC_2)} = \frac{\Delta V}{\Delta M_{water}} \quad (7.2)$$

where: $q_v(EMC_1 - EMC_2)$ is the volumetric differential shrinkage between EMC_1 and EMC_2 ; BD is the basic density of two specimens equilibrated at EMC_1 and EMC_2 ($g\ cm^{-3}$); ΔV is the volumetric variation between the volumetric dimension at EMC_1 (cm^3) and that at EMC_2 (cm^3); ΔM_{water} is the weight of water variation between EMC_1 (g) and EMC_2 (g).

In the equation 7.2 is considered that weight of water (g) is equal to volume of water (cm^3) and R can be expressed in terms of change in wood volume per change in volume of water, or as a dimensionless ratio.

Quantitative anatomical analysis

Two images of each sample were randomly taken using a Pixelink camera, generating 40 transversal images for the determination of vessel parameters, 40 transversal images for the determination of fibers and axial parenchyma parameters and 40 tangential-longitudinal images for determination of ray parameters by wood species. Image treatments were made using Micromorph 1.3 and Adobe Photoshop Elements 2.0. A Regent Instruments WinCell 2004 image analyzer was used to measure the quantitative anatomical parameters.

Nineteen quantitative anatomical parameters were defined to evaluate their relationships with the dimensional properties of the seven wood species. Thus, transverse section slides were used for the measurement of vessel proportion (VP), individual vessel surface (VS), number of vessels per square millimeter (VSM), tangential vessel diameter (VTD), larger vessel diameter (VLD) and smaller vessel diameter (VSD). The fiber parameters were also determined on transverse sections: fiber proportion (FP), smaller diameter of fiber lumen (FSD) and larger diameter of fiber lumen (FLD). The ray parameters as the proportion of rays (RP), individual ray surface (RS), number of rays per square millimeter (RSM), rays height (RH), rays maximum height (RHMA), rays width (RW) and rays maximum width (RWMA) were measured on the tangential section slides. Finally it was also determined the proportion of axial parenchyma (APP). As suggested by Ifju (1983), the shape factors of vessels (VSF) and rays (RSF) were determined by the ratio between VLD and VSD, and between RH and RW, respectively. To evaluate the proportion of different elements, vessels, rays and axial parenchyma were distinguished from fibers using Micromorph 1.3 or

Adobe Photoshop Elements 2.0. Their area relative to the whole section was then calculated using WinCell software. The proportion of fiber was obtained by subtracting the proportion of vessels, rays and axial parenchyma from unity (100%). For huayruro wood, the proportion of axial parenchyma was obtained by subtracting the proportion of vessels, rays and fibers from unity (100%). The axial parenchyma of tornillo was very difficult to differentiate in the majority of the samples. For this reason the APP for this wood is a result of measurements made on five samples. The APP of tornillo was not included in the statistical analysis.

Statistical analysis

The results of the seven species were combined in the analysis of the influence of anatomical parameters on the dimensional properties. Only the average values were used. All data was analyzed using the SAS software (SAS Institute 2002-2003). Pearson correlation was used to determine the relationships between the anatomical parameters and the dimensional properties.

7.5 Results and discussion

Dimensional properties

EMC values of the seven wood species are presented in Table 7.1. The basic density values as well as the partial tangential and radial shrinkage results are presented in Table 7.2. The shrinkage values largely varied among species. Considering the values at 33% RH, tornillo results were of 2.7%, 5.1% and 7.7% for radial, tangential and volumetric shrinkage, respectively. In contrast, beech results were of 3.9%, 9.4 and 12.9% for radial, tangential and volumetric shrinkage, respectively. Beech is known for its large tangential shrinkage and high dimensional anisotropy, which is confirmed by the results presented in Table 7.2. According to Panshin and de Zeeuw (1980), the total tangential and radial shrinkage values of beech and yellow birch are 11.9%-5.5% and 9.5%-7.5%, respectively. Even if Table 7.2 shows partial shrinkage (until 33% RH), the results cited by Panshin and de Zeeuw (1980) can be considered similar to those shown in this table.

The ratio of tangential to radial shrinkage (T/R) is also presented in Table 7.2. This ratio is

Table 7.1. Characteristics of the moisture sorption conditions at 25°C and results of the equilibrium moisture content (EMC) for the seven species studied.

Nominal relative humidity (%)	EMC (%)						
	Tornillo	Yellow birch	Congona	Beech	Cachimbo	Pumaquiro	Huayruro
99.492 (-700 Jkg ⁻¹) ¹	95.63 (5.2) ³	41.18 (3.6)	43.39 (13.8)	-	56.04 (5.4)	44.80 (6.4)	77.29 (5.2)
98.557 (-2 000 Jkg ⁻¹)	51.50 (11.4)	38.58 (3.0)	39.36 (3.5)	40.19 (2.4)	45.71 (7.7)	36.35 (9.0)	48.55 (7.8)
96.782 (-4 500 Jkg ⁻¹)	-	-	-	35.16 (2.3)	-	-	-
96.431 (-5 000 Jkg ⁻¹)	36.49 (3.1)	34.62 (5.9)	30.29 (3.0)	-	30.24 (5.7)	33.07 (9.3)	25.01 (8.4)
90 (ZnSO ₄) ²	23.22 (1.6)	23.66 (1.0)	23.13 (2.2)	25.23 (1.8)	22.26 (1.7)	21.80 (1.4)	19.97 (3.1)
86 (KCl)	20.44 (1.8)	21.40 (1.4)	20.75 (1.3)	21.87 (1.4)	20.40 (1.4)	19.20 (0.6)	18.37 (2.6)
76 (NaCl)	16.73 (1.9)	17.51 (0.9)	17.06 (2.7)	17.37 (0.8)	16.92 (1.8)	16.55 (0.6)	16.02 (2.1)
58 (NaBr)	12.11 (1.9)	12.36 (1.1)	12.57 (1.2)	12.37 (0.4)	12.25 (1.9)	12.37 (0.5)	12.09 (1.4)
33 (MgCl ₂)	7.59 (1.6)	7.46 (0.5)	7.75 (0.9)	7.40 (0.8)	7.40 (2.0)	6.51 ⁴ (0.8)	6.31 ⁴ (1.3)

¹ Pressure membrane method.

² Saturated salt solution.

³ Values between parentheses represent the coefficient of variation of EMC based on 20 specimens.

⁴ An intermediate desorption step in a climate room (20°C, 40% RH) generated this result.

a parameter used to evaluate the anisotropy of shrinkage of a given wood. Beech and congona woods present the higher T/R value. Panshin and de Zeeuw (1980) reported T/R values of 2.2 and 1.3 for beech and yellow birch, respectively. Even if these values were obtained at total shrinkage, they confirm the trend observed in Table 7.2 for these two species. McIntosh (1957) observed that when the large rays are excluded from transverse sections of beech, the T/R ratio was reduced from 1.96 to 1.73. It appears, therefore, that large rays account for about 24% of the T/R ratio above unity. According to Panshin and de Zeeuw (1980), the T/R shrinkage ratio averages of some temperate and imported woods is 1.8, showing that yellow birch, cachimbo and huayruro woods can be considered as species with a good T/R ratio.

Table 7.2. Basic density and shrinkage values of the seven species studied.

Wood species	Basic density (kg m ⁻³)	Wood shrinkage											
		33% RH				58% RH				76% RH			
		T	R	T/R	T	R	T/R	T	R	T/R	T	R	T/R
Tornillo	490 (3.5) ¹	5.06 (6.7) ²	2.74 (11.3)	1.85	3.81 (8.5)	2.08 (13.6)	1.83	2.87 (7.5)	1.47 (9.7)	1.96	3.70 (10.3)	2.25 (8.3)	1.64
Yellow birch	533 (4.0)	6.51 (11.0)	4.64 (8.4)	1.40	5.11 (11.1)	3.26 (10.8)	1.57	3.70 (10.3)	2.25 (8.3)	1.64	3.70 (10.3)	2.25 (8.3)	1.64
Congona	540 (4.3)	5.50 (14.2)	2.65 (18.5)	2.07	3.94 (18.6)	1.80 (15.6)	2.19	2.43 (24.2)	1.02 (17.6)	2.39	2.43 (24.2)	1.02 (17.6)	2.39
Beech	543 (2.9)	9.37 (2.9)	3.93 (5.8)	2.38	7.45 (3.5)	2.73 (9.0)	2.73	5.58 (4.9)	1.95 (11.8)	2.86	5.58 (4.9)	1.95 (11.8)	2.86
Cachimbo	550 (5.4)	4.91 (13.5)	3.36 (16.5)	1.46	3.68 (15.1)	2.33 (20.3)	1.58	2.33 (21.1)	1.44 (23.8)	1.62	2.33 (21.1)	1.44 (23.8)	1.62
Pumaquiro	585 (2.7)	5.69 (3.8)	3.27 (8.1)	1.74	3.78 (4.8)	1.86 (12.6)	2.03	2.14 (6.4)	1.12 (14.4)	1.92	2.14 (6.4)	1.12 (14.4)	1.92
Huayruro	639 (3.5)	5.49 (8.6)	3.42 (7.6)	1.61	3.44 (11.6)	1.97 (14.8)	1.75	1.91 (12.2)	1.22 (22.5)	1.57	1.91 (12.2)	1.22 (22.5)	1.57

¹ Values between parentheses represent the coefficient of variation of basic density based on 240 specimens.

² Values between parentheses represent the coefficient of variation of wood shrinkage based on 20 specimens.

The volumetric shrinkage as a function of RH and EMC for the seven wood species is shown in Figure 7.1. The higher shrinkage values corresponded to the temperate hardwoods. The tropical hardwoods usually present a high amount of extractives, which may be located in the fine structure of the cell wall, normally occupied by water. Choong et al. (1998), studying tropical wood with high amounts of extractives, reported that the removal of these substances with hot water and organic solvents caused increased shrinkage.

The volumetric shrinkage as a function of EMC of the seven wood species are also presented in the Figure 7.2. This figure also displays EMC values obtained by porous membrane method. The FSP values for the seven species are shown on the ordinate axes of this figure. This property was determined by the volumetric shrinkage intersection point method. Thus, the FSP is defined as the MC at which the extended straight linear portion of the shrinkage-MC curve intersects the line of zero shrinkage. For this estimation, only volumetric shrinkage values obtained between 33% and 76% RH were used. It can be observed that for all wood species shrinkage starts before the FSP was reached. According to results observed in items 2.5 and 3.5, during desorption a region exists where the loss of bound water takes place in the presence of liquid water. This region will depend on the size distribution of wood capillaries and, as a result, this will vary among wood species.

The analyses of the total shrinkage alone may be of little value for wood in service, since wood is rarely used in the complete dry conditions. Thus, the differential shrinkage q is more useful to indicate the wood stability within a range of EMC variation. Table 7.3 presents the differential tangential, radial and volumetric shrinkages at 3 ranges of RH for all species studied. Generally, the values obtained for the three ranges of RH were similar, this fact confirms that for some species the hypothesis of linearity of the shrinkage between 76% and 33% RH can be used. As mentioned before, this parameter represents the slope of the shrinkage - EMC curve (Figure 7.1B). Table 7.3 and Figure 7.1B show that beech, pumaquiro and huayruro have similar q values, yet they exhibit different shrinkage values. Table 6.2 shows that beech wood presented a higher ratio of sorption (s) than pumaquiro and huayruro. This ratio indicates the amount of change in EMC with a change of RH of 1% (the slope of a sorption isotherm within the RH range considered). This fact represents that beech has more changes in EMC with a change of RH of 1% than pumaquiro and

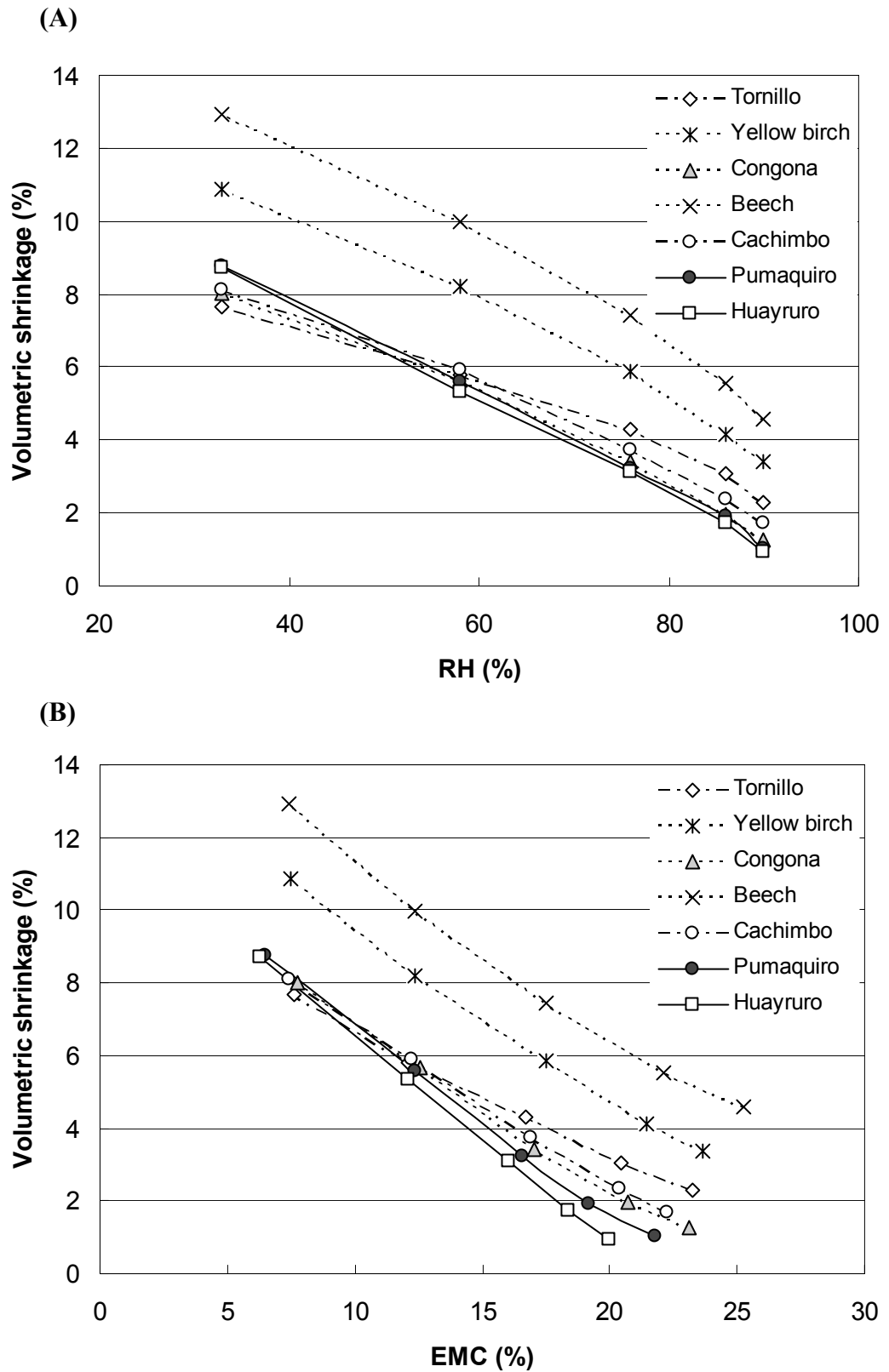


Figure 7.1. Volumetric shrinkage as a function of relative humidity (A) and equilibrium moisture content (B) for the seven species studied.

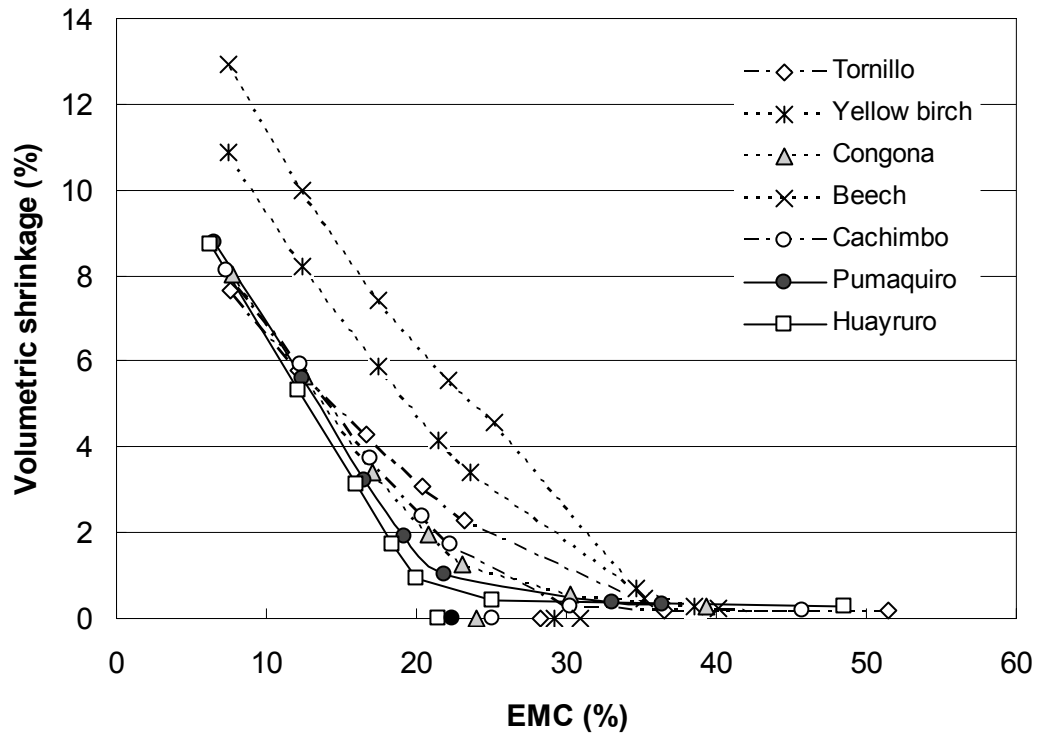


Figure 7.2. Volumetric shrinkage as a function of equilibrium moisture content for the seven species studied. Symbols at ordinate axes represent the FSP estimated by the volumetric shrinkage intersection method for each wood species.

huayruro. Thus, even if beech, pumaquiro and huayruro have similar q values, the fact that beech is more sensitive to changes on RH explains the higher shrinkage value of this species. Choong et al. (1998) also observed species presenting the same q values and different total shrinkage. These researches related that this was due to differences in FSP, which can be very low in tropical woods. Noack (1973) classified the differential shrinkage in the tangential direction, within a range of relative humidities between ≈ 35 and $\approx 85\%$, as favorable ($q_T < 0.3$), normal (q_T between 0.3 and 0.4) and unfavorable ($q_T > 0.4$). Table 7.3 shows that tornillo, yellow birch and cachimbo may be considered as favorable q values, congona a normal q value and beech, pumaquiro and huayruro as wood species close of the unfavorable shrinkage behavior.

The shrinkage factor (R) is presented in Table 7.4. According to Chafe (1986), a R value > 1 suggests decrease in lumen volume during shrinkage and a R value < 1 suggests an increase in lumen volume. The R value varied among species, but in general its value was smaller than 1, showing an increase of lumen volume during desorption. Based on Table

Table 7.3. Differential shrinkage values at three ranges of relative humidity (RH) for the seven species studied.

Wood species	Differential shrinkage (q)											
	58-33 % RH			76-33 % RH			76-58 % RH					
	R ¹	T	V	R	T	V	R	T	V	R	T	V
Tornillo	0.15 (35.9) ²	0.28 (18.1) ³	0.46 (18.6)	0.14 (17.8)	0.24 (8.5)	0.40 (10.4)	0.14 (31.05) ²	0.20 (16.8)	0.35 (21.4)			
Yellow birch	0.28 (15.2)	0.29 (14.6)	0.54 (12.1)	0.24 (13.5)	0.28 (12.4)	0.50 (10.9)	0.20 (25.1)	0.27 (13.6)	0.45 (15.5)			
Congona	0.20 (14.0) ²	0.32 (8.0)	0.49 (19.3)	0.19 (15.0) ²	0.33 (9.7)	0.49 (13.4)	0.18 (23.2)	0.34 (16.9)	0.51 (18.1)			
Beech	0.24 (20.9)	0.39 (9.6)	0.59 (10.5)	0.20 (10.8)	0.38 (6.4)	0.55 (6.2)	0.16 (35.6)	0.37 (8.8)	0.51 (11.5)			
Cachimbo	0.21 (18.8)	0.26 (12.8)	0.45 (10.7)	0.20 (12.3)	0.27 (7.6)	0.46 (7.7)	0.19 (17.0)	0.29 (7.0)	0.47 (8.4)			
Pumaquiro	0.24 (19.6)	0.32 (6.6)	0.56 (10.9)	0.21 (10.9)	0.35 (3.8)	0.56 (4.9)	0.18 (28.0)	0.39 (4.6)	0.57 (11.5)			
Huayruro	0.25 (12.8)	0.35 (4.8)	0.59 (7.5)	0.23 (12.7)	0.37 (6.6)	0.58 (8.3)	0.19 (29.7)	0.39 (10.6)	0.56 (16.8)			

¹ R: radial differential shrinkage; T: tangential differential shrinkage; V: volumetric differential shrinkage.

² Coefficient of variation based on 19 specimens.

³ Values between parentheses represent the coefficient of variation based on 20 specimens.

Table 7.4. Shrinkage factors at three ranges of relative humidity (RH) for the seven species studied.

Wood species	Shrinkage factor (R)		
	58 – 33% RH	76 – 33 % RH	76 – 58 % RH
Tornillo	0.95 (17.5) ¹	0.83 (10.0)	0.71 (22.1)
Yellow birch	1.02 (11.4)	0.93 (8.7)	0.85 (13.0)
Congona	0.90 (19.1)	0.91 (11.6)	0.93 (15.4)
Beech	1.10 (10.8)	1.02 (5.7)	0.94 (10.5)
Cachimbo	0.82 (9.2)	0.83 (6.9)	0.85 (8.8)
Pumaquiro	0.96 (10.8)	0.97 (4.9)	0.97 (11.5)
Huayruro	0.92 (7.7)	0.90 (8.0)	0.88 (16.3)

¹ Values between parentheses represent the coefficient of variation based on 20 specimens.

7.4, the lumen volume of pumaquiro wood almost did not change during desorption, which is in agreement with the assumption of Stamm (1964) and other works. Chafe (1986) also observed that R values varied from 1, with a higher proportion of values between 0.8 and 1.2. R values of tornillo, yellow birch and beech were not constant on the hygroscopic ranges studied. In order to assure the linearity of the shrinkage - EMC relationship, Hernández (1989) only determined R values in desorption on the range between 58 and 33 % RH. This author obtained R value for pumaquiro wood of 0.92, the high variation of this parameter (coefficient of variation of 10.8%) shows its large variability within the same species.

Correlations between dimensional properties and anatomical parameters

The anatomical parameters whose most influenced the dimensional properties are shown in Table 7.5. As discussed earlier, beech wood was the species presenting higher tangential and volumetric shrinkage. The presence of large rays in this species (can attain a height of more than 1 000 μm) affect its dimensional properties. McIntosh (1957) studying the effect of large rays on dimensional properties of beech and red oak reported that large rays possess a relatively large tangential shrinkage.

Table 7.5. Quantitative anatomical parameters for the seven wood species.

Anatomical parameters ¹	Wood species						
	Tornillo	Yellow birch	Congona	Beech	Cachimbo	Pumaquiro	Huayruro
Vessel parameters							
VP (%)	8.4 (32.5) ²	15.3 (15.8)	6.5 (15.1)	24.9 (21.9)	8.2 (42.6)	28.3 (13.6)	5.25 (32.0)
VS (μm^2)	42 228 (20.8)	7 281 (11.8)	7 361 (13.6)	1 710 (21.1)	15 773 (20.4)	8 419 (17.4)	24 653 (18.6)
VSD (μm)	207.05 (14.7)	82.8 (6.6)	85.1 (6.6)	37.9 (8.7)	122.9 (7.4)	84.6 (8.4)	152.7 (9.6)
Fiber parameters							
FP (%)	65.3 (6.4)	74.0 (3.6)	71.0 (4.9)	59.9 (9.8)	61.2 (10.5)	59.3 (7.7)	41.2 (12.7)
FLD (μm)	15.9 (18.0)	13.5 (12.7)	8.45 (8.9)	6.0 (18.3)	12.4 (14.8)	9.7 (17.3)	4.2 (15.7)
FSD (μm)	10.3 (18.4)	8.4 (17.2)	5.6 (11.6)	3.5 (21.3)	7.9 (17.0)	5.25 (17.1)	2.6 (16.4)
Ray parameters							
RP (%)	14.0 (17.0)	10.3 (10.3)	17.2 (16.1)	11.9 (21.9)	21.1 (18.2)	9.2 (18.5)	20.1 (13.9)
RHMA (μm)	5.92 (22.3)	10.61 (22.7)	11.36 (22.8)	8.53 (22.6)	9.74 (22.7)	9.69 (22.7)	7.05 (22.5)
RWMA (μm)	5.92 (22.3)	10.61 (22.7)	11.36 (22.8)	8.53 (22.6)	9.74 (22.7)	9.69 (22.7)	7.05 (22.5)
Axial parenchyma parameter							
APP (%)	12.3 ³ (21.4)	0.4 (67.8)	5.3 (29.2)	3.3 (32.2)	9.5 (18.5)	3.2 (47.2)	33.5 (14.1)

¹ VP: vessel proportion; VS: individual vessel surface; VSM: number of vessel per mm^2 ; VTD: tangential vessel diameter; VLD: larger vessel diameter; VSD: smaller vessel diameter; VSF: vessel shape factor; FP: fiber proportion; FLD: larger diameter of fiber lumen; FSD: smaller diameter of fiber lumen; RP: ray proportion; RS: individual ray surface; RH: ray height; RW: ray width; RSF: ray shape factor; APP: axial parenchyma proportion.

² Values between parentheses represent the coefficient of variation based on 20 averages.

³ APP of tornillo wood is based on 5 averages.

Differences in volumetric shrinkage between temperate and tropical hardwoods can be better observed on Figure 7.3. This figure shows the influence of wood density on volumetric shrinkage and the higher shrinkage behavior of temperate species compared to that of tropical species at equal density values becomes evident. As observed on earlier works (Noack 1973; Hernández 1983; Mantanis et al. 1995; Arévalo 2002), other facts than wood density affects the shrinkage behavior of wood and this affirmation becomes evident when results of tropical and temperate hardwoods are mixed.

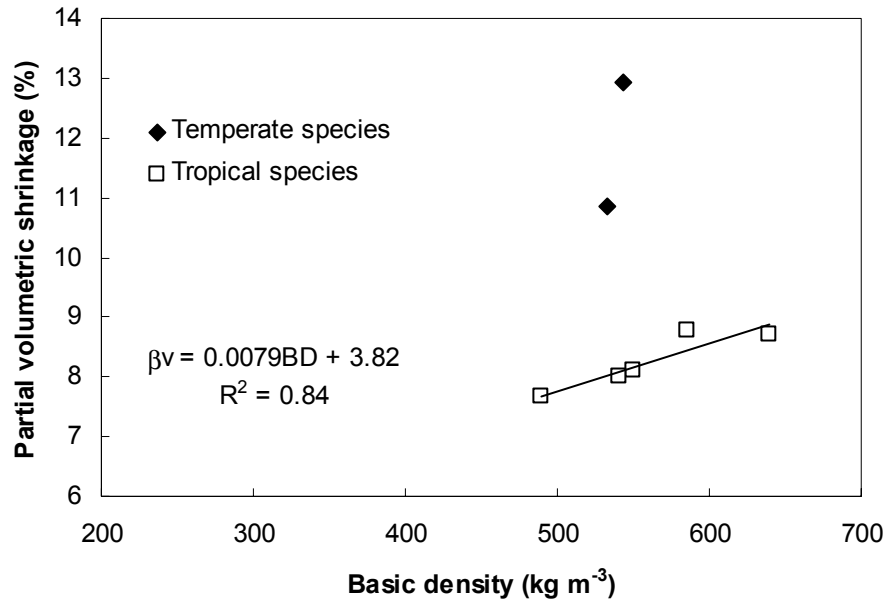


Figure 7.3. Volumetric shrinkage at 33% RH as a function of basic density.

As mentioned earlier, desorption shrinkage starts at EMC values higher than FSP for all species studied. This fact was due to a loss of bound water in the presence of liquid water. This liquid water must be entrapped on the less permeable anatomical element. Several works have reported the impermeability of the ray elements (Behr et al. 1969; Gonzalez and Siau 1978). Hart et al. (1974) observed the entrapment of liquid water in parenchyma cells for hickory wood, but their presence in either the radial or axial parenchyma could not be differentiated. Figure 7.4 shows the relationships between the EMC at which shrinkage starts and radial and axial parenchyma proportions for all species studied. Figure 7.4A shows a positive relationship between radial parenchyma proportion (RP) and the beginning of the shrinkage. This supports the hypothesis of Hernández and Bizoñ (1994) that species with a higher proportion of ray parenchyma presented a higher quantity of entrapped water. Among the seven species studied, six of them presented a volume of entrapped water closer to that of the radial parenchyma. Huayruro wood was an exception, since the shrinkage starts at very high EMC values (77% EMC). Huayruro is a particular species given its high proportion of axial parenchyma (APP) within wood volume (33%). These elements present a very thin wall and one can not reject the important role of the axial parenchyma cells of huayruro on the beginning of the shrinkage and the possibility of localized collapse on the earlier states of desorption. Figure 7.4B shows the relationship

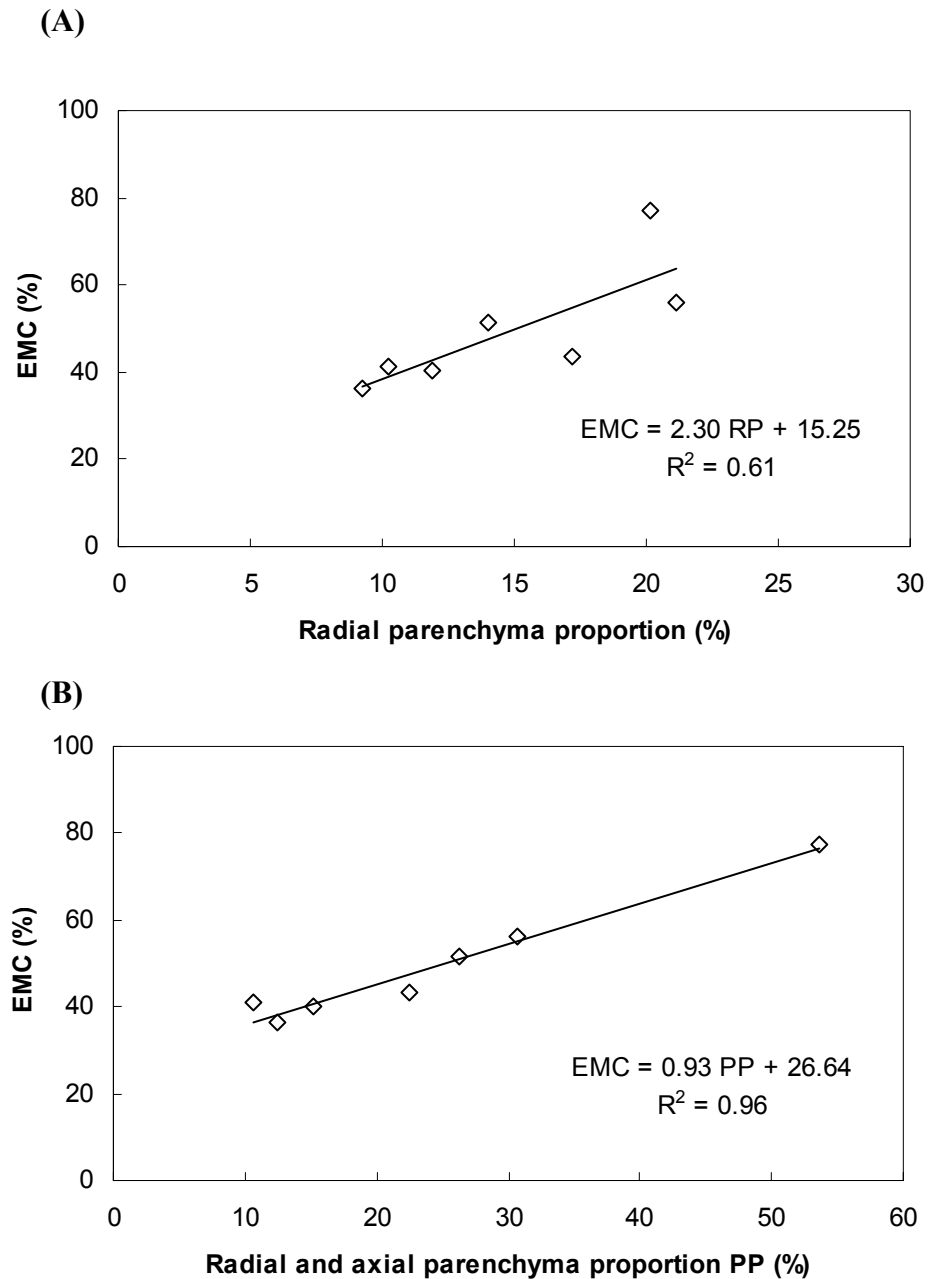


Figure 7.4. Relationships between equilibrium moisture content at which shrinkage starts to be higher than zero and anatomical parameters. A: Radial parenchyma proportion B: Radial and axial parenchyma proportion.

between radial and axial parenchyma proportion and the beginning of the shrinkage. The high coefficient of correlation obtained ($R^2 = 0.96$) was due to the effect of the axial parenchyma proportion on huayruro results.

These results show that in the study of the beginning of the shrinkage, the anatomical characteristics have to be considered, mostly when wood species presenting different

structures are studied. Figure 7.5 (A to G) shows the ray elements of the seven species studied. The high variation of ray elements properties can hence be observed, which will certainly affect the drainage of liquid water present within these elements. Figure 7.5H shows the high proportion of axial parenchyma in a cross-section of huayruro.

The Pearson correlation coefficients between anatomical parameters and dimensional properties (q and R) are presented in Table 7.6. This table only shows the anatomical parameters presenting a significant level ≥ 0.05 . In case of anatomical variables were statistically correlated between them (0.05 probability level), only the most important variable was included in Table 7.6. The differential shrinkage q was inversely proportional to the smaller diameter of fiber lumen (FSD), showing that species with thin fiber wall (small density) have more dimensional stability. Hernández (1989) and Arévalo (2002) also observed the positive relationship between wood anhydrous density on q , which was higher than the influence of wood extractives. Figure 7.6 shows the relationships between FSD and BD on q . In order to have better correlations between wood density and dimensional properties, Hernández (1989) and Arévalo (2002) made a correction of wood density based on the proportion of wood extractives. Even if in the present work this correction was not made, one can observe the influence of wood density on the volumetric q value. Figure 7.6 also shows that the FSD is a better anatomical parameter to explain wood dimensional stability (q) than basic density.

Table 7.6 also indicates that the vessel elements had a high influence on the shrinkage factor (R). The increase in the difference of R value from the unity indicates that cell cavities varied of dimension during desorption. The results show that species presenting large vessel dimensions (tornillo, cachimbo and huayruro) had more variation in the size of cell cavities. Arévalo (2002) observed that variation in R of mahogany wood can be attributed to the variation on wood anhydrous density (corrected by extractives amount), the polar and non-polar extracts and the ray and vessel anatomical parameters. Hernández (1989) did not observe the effect of wood density on R values and concluded that extractives soluble in acetone contribute to increase the dimensional stability of wood. Figure 7.7 shows the relationships between anatomical elements and shrinkage factor (R), where the influence of the ray and vessel parameters on this dimensional property can be observed.

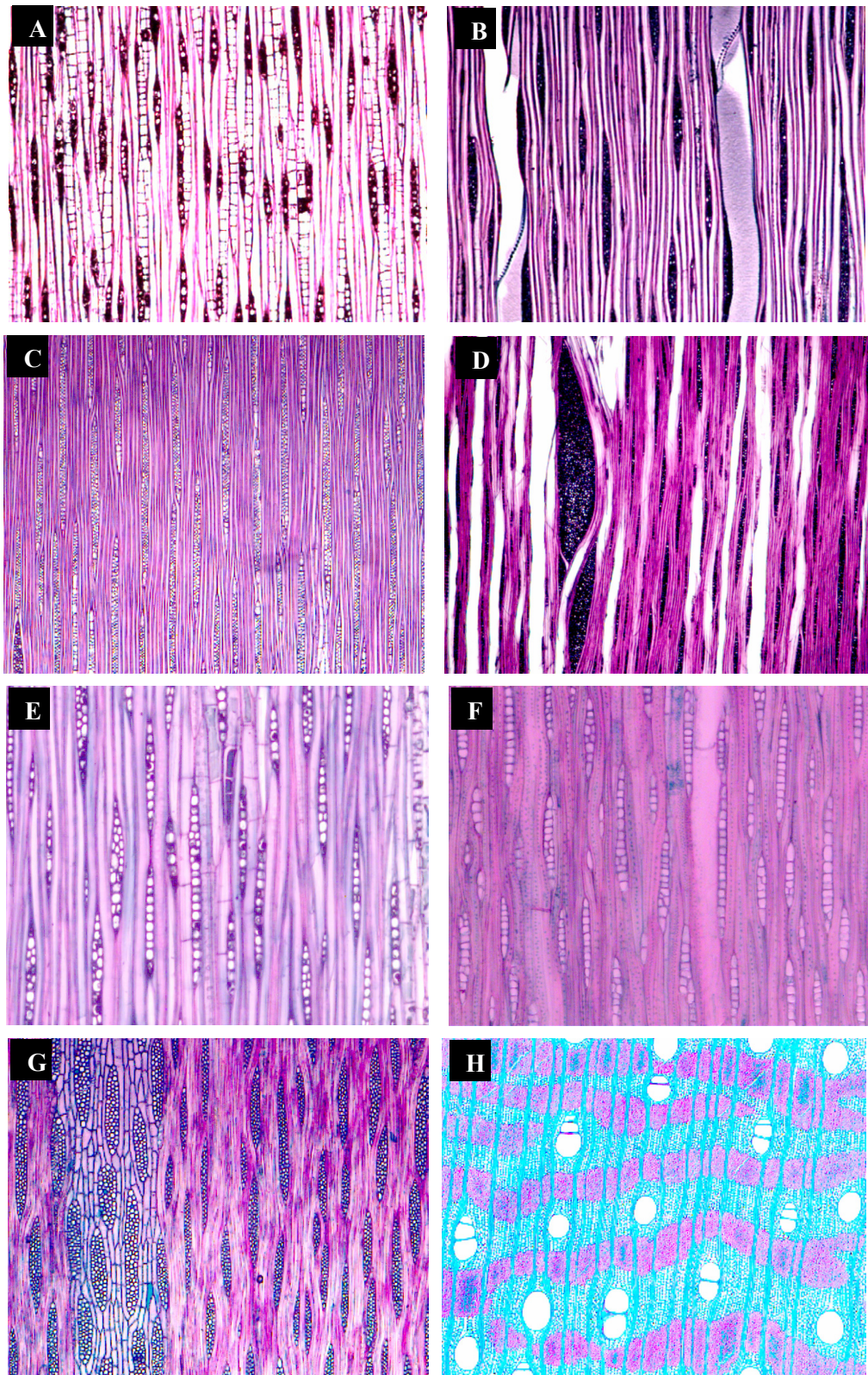


Figure 7.5. Tangential section micrographs of tornillo (A 40x), yellow birch (B 40x), congona (C 40x), beech (D 20x), cachimbo (E 40x), pumaquiro (F 40x) and huayruro (G 40x). Transversal section micrograph of huayruro (H 20x), where the green zones show the axial and radial parenchyma.

Table 7.6. Pearson correlation coefficients between dimensional properties and anatomical parameters.

Dimensional property	Pearson correlation coefficients	
Q _R (58-33% RH)	n.s.	
Q _T (58-33% RH)	FSD ¹ -0.852 (0.01) ²	
Q _V (58-33% RH)	FSD -0.796 (0.03)	
Q _R (76-33% RH)	n.s.	
Q _T (76-33% RH)	FSD -0.930 (<0.01)	
Q _V (76-33% RH)	FSD -0.881 (0.03)	
Q _R (76-58% RH)	n.s.	
Q _T (76-58% RH)	FSD -0.945 (<0.01)	
Q _V (76-58% RH)	FSD -0.876 (<0.01)	
R _(58-33% RH)	RP -0.752 (0.05)	
R _(76-33% RH)	VLD -0.847 (0.02)	VP 0.772 (0.04)
R _(76-58% RH)	VS -0.854 (0.01)	FSD -0.755 (0.05)

¹ Wood anatomy parameters: VP: vessel proportion; VS: individual vessel surface; VLD: larger vessel diameter; RP: ray proportion; FSD: smaller diameter of fiber lumen.

² Values between parentheses represent the probability level, n = 7.

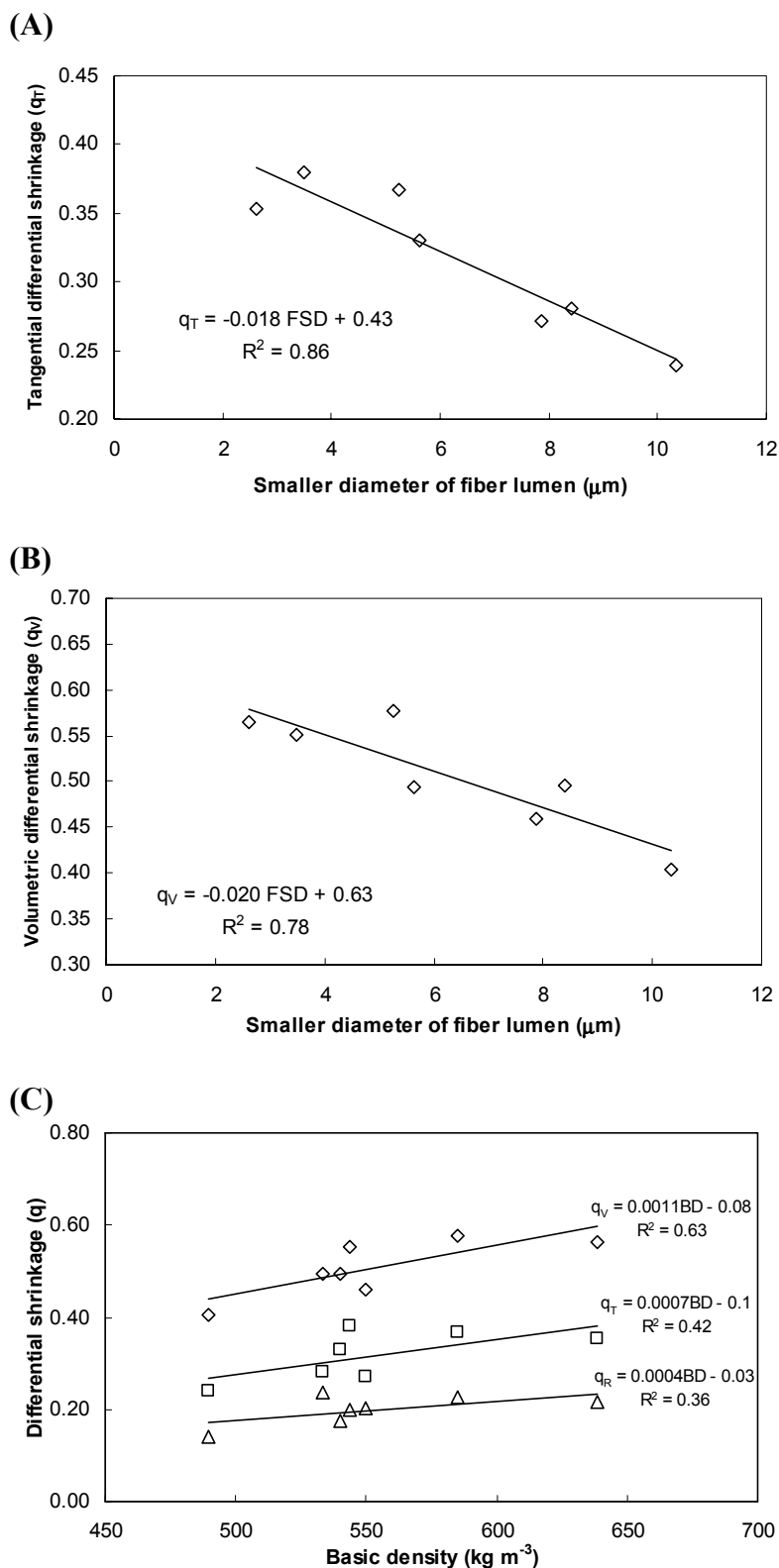


Figure 7.6. Relationships between differential shrinkage (76-33 % RH) and fiber small lumen diameter (A, B) and basic density (C). C: \diamond volumetric differential shrinkage, \square tangential differential shrinkage and Δ radial differential shrinkage.

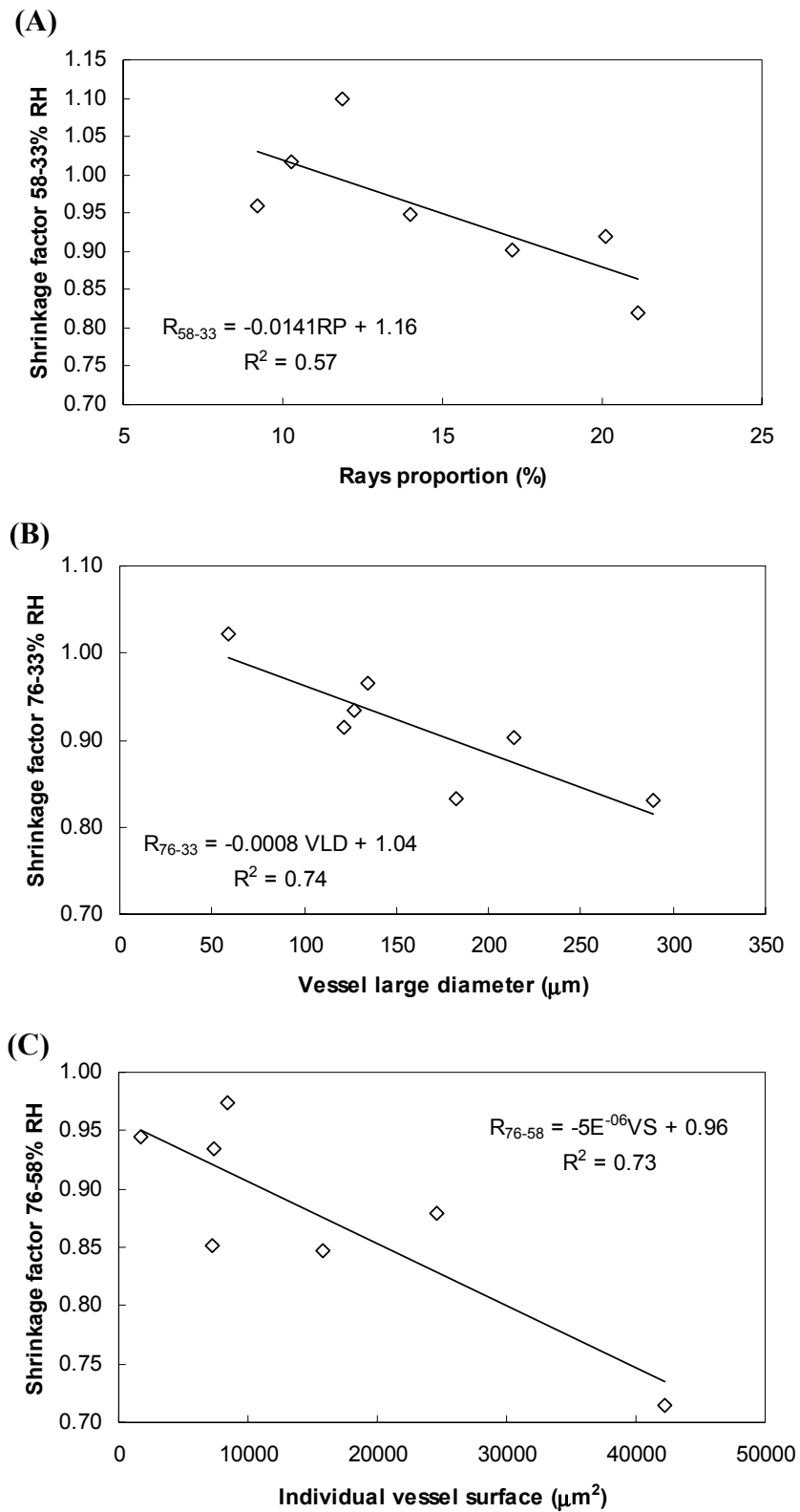


Figure 7.7. Relationships between shrinkage factor (R) and anatomical elements. (A) $R_{58-33\% \text{ RH}}$ and ray proportion. (B) $R_{76-33\% \text{ RH}}$ and vessel large diameter. (C) $R_{76-58\% \text{ RH}}$ and individual vessel surface.

7.6 Conclusions

The influence of the anatomical elements on the dimensional properties of two temperate and five tropical hardwoods was studied. Two experimental techniques were used to perform moisture sorption tests at 25°C (between 33% and \cong 100% RH). The results were associated with wood density and quantitative anatomical parameters. The analysis of these results led to the following conclusions:

1. Temperate and tropical hardwoods presented important differences on radial, tangential and volumetric shrinkages. Temperate species had larger shrinkage values and the basic density was not correlated with shrinkage when temperate and tropical values were analyzed together.
2. At equilibrium, shrinkage starts at EMC values higher than the fiber saturation point for the seven wood species. This fact was due to a lost of bound water in the presence of liquid water. Results show that the EMC at which shrinkage starts increases as ray proportion increases, showing that this entrapped liquid water must be principally located on the ray elements. Nevertheless, on huayruro wood the important role of the axial parenchyma in the beginning of shrinkage must be mentioned.
3. The T/R ratio of beech and congona woods showed that these species present a higher anisotropic behavior.
4. The differential shrinkage q was inversely proportional to the smaller diameter of fiber lumen (FSD), showing that species with thin fiber wall (small density) have more dimensional stability.
5. The anatomical parameters that mostly influenced the shrinkage factor (R) were related to vessel elements. Species presenting large vessel dimensions (tornillo, cachimbo and huayruro) presented more variation of cell cavities.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'étudier l'effet de la structure de différents bois sur leurs propriétés physico-mécaniques en mettant l'emphase sur la zone de la saturation des membranes. Des espèces feuillues provenant de régions tempérées et tropicales ont été choisies afin d'impliquer divers plans ligneux et d'élargir ainsi la variation des valeurs d'équilibre hygroscopique, surtout à des teneurs élevées d'humidité du bois. Ainsi, trois espèces nord américaines (hêtre (*Fagus grandifolia* Ehrhart), bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britton) et érable à sucre (*Acer saccharum* Marsh.)) et cinq espèces tropicales provenant de l'Amazonie péruvienne (cachimbo (*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers), congona (*Brosimum alicastrum* Swartz), huayruro (*Robinia coccinea* Aublet), pumaquiro (*Aspidosperma macrocarpon* C. Martius) et tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke)) ont été analysées.

Deux méthodes de sorption d'humidité ont été utilisées sur des éprouvettes de grandes dimensions, soit une sorption conventionnelle avec des solutions salines saturées et une sorption réalisée au moyen de la méthode de membrane poreuse sous pression. Ces essais de sorption ont été couplés avec des tests de propriétés physiques et mécaniques du bois.

L'étude des mécanismes de perte de l'eau liquide dans le bois a aussi été abordée dans le cadre de ce travail. La caractérisation de la structure du bois des espèces étudiées a été réalisée à l'aide des analyses d'anatomie quantitative et de porosimétrie au mercure. Des analyses non destructives de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été également réalisées sur quelques espèces dans le but de déterminer la distribution de l'eau liquide dans les cavités cellulaires à différentes teneurs en humidité d'équilibre du bois.

Les principales conclusions du présent travail seront alors présentées selon les trois volets principaux de celui-ci, soit:

- la détermination des changements dimensionnels et mécaniques du bois en fonction de sa teneur en humidité d'équilibre et la définition du début de ces changements pour chaque espèce étudiée;
- l'utilisation des techniques de résonance magnétique nucléaire afin de déterminer la distribution de l'eau liquide dans les cavités cellulaires;

- l'utilisation des résultats des analyses d'anatomie quantitative et de porosité au mercure pour aider à la compréhension des phénomènes hygroscopiques étudiés.

En ce qui concerne le premier volet du présent travail, deux espèces tempérées (hêtre et bouleau jaune) et deux espèces tropicales (congona et cachimbo) ont été étudiées. L'humidité d'équilibre (H_{eq}) et les retraits radial, tangential et volumique ont débuté à des teneurs en humidité plus élevées que le point de saturation des fibres (PSF) de ces espèces. Un résultat semblable a été observé pour le coefficient de déformation tangential. Durant la désorption, la perte de l'eau liée débute à environ 40% H_{eq} , 41% H_{eq} , 43% H_{eq} et 56% H_{eq} , pour le hêtre, le bouleau jaune, le congona et le cachimbo, respectivement. La valeur du PSF, estimée par la méthode d'intersection du retrait volumique, a été de 31% pour les espèces tempérées et de 24% et 25% pour congona et cachimbo, respectivement. Ces résultats démontrent que l'eau liée commence à sortir de la structure du bois en présence de l'eau liquide, ce qui va à l'encontre de la définition du PSF. L'eau liquide qui reste « piégée » dans le bois serait logée dans les endroits les moins perméables, soit dans les tissus de parenchyme radial. La région où la perte de l'eau liée a lieu en présence de l'eau liquide, a varié selon l'espèce étudiée, ce qui montre l'effet important de la structure du bois sur le mécanisme de désorption de l'eau liquide dans ce matériau.

Des analyses de RMN ont été faites sur des échantillons d'érable à sucre, de hêtre et de huayruo conditionnés à différentes teneurs d'humidité d'équilibre. Ces espèces ont été choisies soit par leurs différences structurales (hêtre et huayruo) soit par la connaissance plus approfondie de leurs propriétés hygroscopiques (érable à sucre). L'utilisation des techniques de RMN a permis de séparer les différents types d'eau présents dans le bois. À partir des études du temps de relaxation T_2 , trois types d'eau ont été distingués: T_2 lent lequel correspond à l'eau liquide présente dans les vaisseaux du bois; T_2 moyen qui indiquerait l'eau liquide logée dans les lumens des fibres et du parenchyme; et finalement T_2 rapide qui correspondrait à l'eau la moins mobile soit celle liée aux membranes cellulaires. Les résultats montrent clairement qu'à l'équilibre hygroscopique il existe une zone où la perte d'eau liée se produit en présence d'eau liquide. Cette zone a varié selon l'espèce et son structure. Les niveaux d'humidité relative testés dans le présent travail ont permis d'observer qu'aux valeurs d'humidité d'équilibre de 16% (76% RH) pour l'érable à sucre, 17% (76% RH) pour le hêtre et 18% (90% RH) pour le huayruo l'eau liquide n'est

plus présente dans ces bois. Les résultats de RMN ont aussi confirmé l'importance de la structure du bois sur les relations eau - bois. Différentes valeurs de T_2 ont été observées surtout entre l'espèce tropicale et les espèces tempérées. La structure anatomique des espèces tempérées est similaire aboutissant à des résultats semblables d'équilibre hygrosopique et de T_2 .

La caractérisation de la structure poreuse du bois à travers des essais de porosimétrie au mercure a été d'une grande utilité pour l'interprétation des courbes de désorption limitées à des teneurs en humidité d'équilibre élevées. Néanmoins, plusieurs facteurs affectent la distribution poreuse obtenue par cette technique de telle manière qu'une attention spéciale doit être donnée à cet essai pour obtenir des résultats adéquats (épaisseur et préparation de l'échantillon, imprégnation complète du mercure, etc). Les sept espèces étudiées dans le cadre de ce volet de recherche ont présenté une structure poreuse très variée générant ainsi des courbes de désorption distinctes. L'efficacité quant à l'utilisation des résultats obtenus par la porosimétrie au mercure afin de reproduire les courbes de désorption a variée selon l'espèce mais d'une façon générale les courbes obtenues par ces deux méthodes (sorption et porosimétrie au mercure) révèlent la même tendance. Ceci valide l'utilisation de la méthode de porosimétrie au mercure pour ce genre d'application.

Cette étude a également porté sur la caractérisation anatomique des espèces étudiées. Un total de dix-neuf paramètres anatomiques ont été déterminés pour chaque espèce. En ce qui concerne l'influence des éléments anatomiques sur la sorption du bois, il a été observé que l'effet de la structure anatomique sur la courbe de drainage du bois à des teneurs en humidité élevées a varié selon l'espèce. D'une façon générale, la masse volumique du bois a affecté négativement la teneur en humidité d'équilibre. Les vaisseaux ont aussi joué un rôle important sur la désorption de l'eau à des H_{eq} élevées. Les espèces présentant une grande quantité de vaisseaux ont eu des valeurs plus faibles d' H_{eq} . Les résultats d'anatomie quantitative ont été utiles lors de l'interprétation des courbes de désorption. Notamment, ces résultats ont permis de prédire la première zone de drainage de l'eau liquide et le premier pic de pénétration du mercure, tous les deux liés aux vaisseaux.

La connaissance des propriétés de stabilité dimensionnelle du bois est très importante afin d'optimiser les conditions d'utilisation. Les résultats obtenus ont montré des différences

importantes entre les retraits des espèces tropicales et tempérées. Ces dernières ont présenté des retraits plus élevés à des masses volumiques équivalentes. Tel que cité plus haut, le retrait a débuté à des valeurs d'humidité d'équilibre plus élevées que le PSF. Des analyses de corrélation ont montré que la teneur en humidité d'équilibre à laquelle le retrait a débuté est positivement corrélée à la proportion des rayons. Cela corrobore l'hypothèse selon laquelle l'eau liquide la plus réfractaire à quitter le bois serait logée dans les tissus de rayon. Les résultats ont aussi montré que pour le bois de huayruro la proportion élevée de parenchyme axial a eu une grande importance sur le début du retrait.

Finalement, la présente étude montre la grande influence de la structure du bois sur ces propriétés physico-mécaniques. La diversité inter et intra spécifique de la structure du bois le différencie des autres matériaux et rend plus complexe son adéquate utilisation. Ce travail a présenté des conclusions importantes tel que l'incorrecte définition du point de saturation des fibres, la présence de l'eau emprisonnée dans les zones les plus imperméables du bois à des teneurs en humidité d'équilibre au-dessous du PSF et la séparation de différents types de l'eau dans le bois de feuillus pendant la désorption. Ces connaissances fondamentales seront très utiles pour une utilisation adéquate de ce matériau.

RECOMMANDATIONS

Un travail comportant autant d'analyses et un grand éventail de propriétés structurales du bois ouvre plusieurs voies d'investigations.

Comme mentionné auparavant, l'essai de porosimétrie au mercure a donné des résultats prometteurs pour la compréhension du drainage d'eau dans le bois. Néanmoins, plusieurs aspects de cet essai doivent être approfondis. Une étude comportant un plus grand échantillonnage et faite sur des échantillons présentant à la fois des épaisseurs supérieures et inférieures à la dimension des fibres serait intéressante.

Même si plusieurs travaux ont porté une attention particulière à l'étude de l'eau dans le bois à partir de la technique de RMN, il reste encore beaucoup à faire, spécialement pour les espèces feuillues. L'analyse d'échantillons équilibrés à de plus nombreuses valeurs d'HR comprises entre 76% et 100 % HR nous donnerait plus d'informations sur la zone où il y a perte simultanée de l'eau liquide et de l'eau liée. Des essais de RMN à des températures plus élevées que 25°C seraient aussi intéressants pour mieux déterminer l'influence de la température sur les relations eau-bois. L'utilisation des techniques telle que la micro-imagerie par résonance magnétique pourrait apporter le niveau de précision nécessaire pour visualiser la localisation de l'eau liquide dans les différents tissus du bois.

Concernant les propriétés structurales des bois étudiés dans ce travail, huayruro est une espèce présentant des caractéristiques très particulières puisqu'en dépit d'une masse volumique élevée, elle possède environ 30% de parenchyme axial. Les changements des propriétés physiques de cette espèce ont débuté à une teneur d'humidité d'équilibre très élevée (77% $H_{\text{éq}}$). Une étude portant sur le drainage de l'eau liquide dans cette espèce en utilisant le microscope environnemental à balayage électronique (MEBE), ou mieux en microtomographie aux rayons X, serait fort intéressante, particulièrement à cause des caractéristiques anatomiques de cette espèce qui pourraient donner plus d'informations sur les phénomènes de collapse localisé dans les étapes initiales du séchage.

Par ailleurs, plusieurs retombées d'utilité pratique peuvent être envisagées à partir de ce travail à caractère fondamental. Quelques exemples d'application du présent travail sont énumérés ci-dessous:

- La structure anatomique du bois a une grande influence sur ses propriétés physico-mécaniques. L'utilisation d'outils informatiques qui facilitent la qualification et la quantification des principaux éléments anatomiques est de grande importance lors de l'utilisation du bois.
- La connaissance des connectivités au sein de cette structure anatomique, notamment de la caractéristique des punctuations liant les différents éléments du bois, peut expliquer la difficulté d'imprégnation et/ou de séchage de différentes espèces ligneuses.
- L'utilisation de la technique de membrane poreuse sous pression couplée à des capteurs de déformation pourrait aider à la compréhension et à la modélisation du phénomène de collapse, si important lors du séchage de certaines espèces de bois (eucalyptus, chêne).
- Finalement, le présent travail montre que même à l'équilibre hygrosopique il existe une plage d'humidité où la perte de l'eau liée et de l'eau liquide coexistent. Ce résultat suggère une réévaluation du concept de point de saturation des fibres (PSF). L'utilisation du terme « point » indiquant un changement brusque de l'eau liquide à l'eau liée serait donc déplacée pour un matériel présentant une structure capillaire aussi complexe que le bois. Ces informations doivent être prises en compte pour la détermination de modèles d'ajustement des propriétés physico-mécaniques en fonction de la teneur en humidité. De cette façon, les résultats obtenus montrent que la structure poreuse du bois joue un rôle important dans ces modèles d'ajustement.

Ces exemples montrent en fait l'importance de connaître la structure poreuse du bois (répartition de la taille des pores et surtout la connectivité de ces pores) pour mieux comprendre la migration, ou l'absence de migration, des fluides dans le bois au niveau macroscopique.

BIBLIOGRAPHIE

- Acevedo, M.M. et Y. Kikata. 1994. *Atlas de maderas del Perú*. Universidad Nacional Agraria La Molina, Pérou, Universidad de Nagoya, Japon. 202 pages.
- Ant-Wuorinen, O. et A. Visapää. 1960. The influence of relative humidity on the crystallinity of cellulose. *Papper och Trä*, 10:515-517.
- Akaike, H. 1974. A new look at the statistical model identification. *IEEE Transaction on Automatic Control*, 19:716-723.
- Araujo, C.D., A.L. MacKay, K.P. Whittall et J.R.T. Hailey. 1993. A diffusion model for spin-spin relaxation of compartmentalized water in wood. *Journal of Magnetic Resonance*, 101:248-261.
- Araujo, C.D., S. Avramidis et L. MacKay. 1994. Behaviour of solid wood and bound water as a function of moisture content. A proton magnetic resonance study. *Holzforschung*, 48(1):69-74.
- Arévalo, R.L. 2002. *Influence des composantes secondaires et de la structure anatomique sur les propriétés physico-mécaniques du bois d'acajou (Swietenia macrophylla King)*. Thèse de Ph.D., Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec. 146 pages.
- Avramidis, S. 1992. Enthalpy-entropy compensation and thermodynamic considerations in sorption phenomena. *Wood Science and Technology*, 26:329-333.
- Bariska, M. 1975. Collapse phenomena in beechwood during and after NH₃-impregnation. *Wood Science and Technology*, 9:293-306.
- Barkas, W.W. 1936. Wood-water relationships: (I) Molecular sorption and capillary retention of water by sitka spruce wood. *The Proceedings of the Physical Society*, 48, N° 264. 17 pages.
- Barkas, W.W. 1938. *Recent work on the moisture in wood in relation to strength and shrinkage*. D.S.I.R., Forest Products Research Special Report. 35 pages.
- Barkas, W.W. 1941. The influence of ray cells on the shrinkage of wood. *Transactions of the Faraday Society*, 37:535-548.
- Barkas, W.W. 1949. *The swelling of wood under stress*. His Majesty's Stationery Office. London. 99 pages.
- Behr, A.E., I.B. Sachs, B.F. Kukachka et J.O. Blew. 1969. Microscopic examination of pressure treated wood. *Forest Products Journal*, 19(8):31-40.
- Bernard, A.M., J.D. de Certaines et J.J. Le Jeune. 1988. *Résonance magnétique nucléaire: applications biomédicales*. Masson, Paris. 250 pages.

- Bodig, J. et B.A. Jayne. 1982. *Mechanics of wood and wood composites*. Ed. Van Nostrand Reinhold Company, New York. 712 pages.
- Bond, B. et P. Hamner. 2005. *Wood identification for hardwood and softwood species native to Tennessee*. Agricultural Extension Service. The University of Tennessee. PB1962.
<http://www.utextension.utk.edu/publications/pbfiles/PB1692.pdf> (Consultée le 24 Octobre 2005).
- Boyces, S.G., M. Kaeiser et C.F. Bey. 1970. Variation of some wood features in five walnut trees. *Forest Science*, 16(1):95-100.
- Boyd, J.D. 1974. Anisotropic shrinkage of wood: Identification of the dominant determinants. *Mokuzai Gakkaishi*, 20:473-482.
- Brownstein, K.R. 1980. Diffusion as an explanation of observed NMR behavior of water absorbed on wood. *Journal of Magnetic Resonance*, 40:505-510.
- Brown, H.P., A.J. Panshin et C.C. Forsaith. 1949. *Textbook of wood technology*. Vol. 1, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York. 652 pages.
- Buckingham, E. 1907. *Studies on the movement of soil moisture*. USDA Soils Bulletin (cité par Zhang et Peralta 1999).
- Cao, J. et D.P. Kamdem. 2004. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus* spp.). *Holzforschung*, 58:32-38.
- Casieri, C., L. Senni, M. Romagnoli, U. Santamaria et F. De Luca. 2004. Determination of moisture fraction in wood by mobile NMR device. *Journal of Magnetic Resonance*, 171:364-372.
- Chafe, S.C. 1986. Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in Eucalyptus and other species. Part 1: The shrinkage/specific gravity ratio. *Wood Science and Technology*, 20:293-307.
- Chafe, S.C. 1987. Collapse, volumetric shrinkage, specific gravity and extractives in Eucalyptus and other species. Part 2: The influence of wood extractives. *Wood Science and Technology*, 21:27-41.
- Choong, E.T. et F.O. Tesoro. 1989. Relationship of capillary pressure and water saturation in wood. *Wood Science and Technology*, 23:139-150.
- Choong, E.T. et S.S. Achmadi. 1991. Effect of extractives on moisture sorption and shrinkage in tropical woods. *Wood and Fiber Science*, 23(2):185-196.
- Choong, T.E., S.S. Achmadi et J. Ilic. 1998. Dimensional stability and permeability of tropical woods. Adhesive technology and bonded tropical wood products. *TFRI extension series*. N° 96:259-281.

- Cloutier, A. 1991. *Modélisation du séchage basée sur le concept de potentiel hydrique*. Thèse de Ph.D., Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec. 275 pages.
- Cloutier, A. 2002. *Notes de cours d'anatomie et structure du bois*. Université Laval, Québec. 167 pages.
- Cloutier, A. et Y. Fortin. 1991. Moisture content-water potential relationship of wood from saturated to dry conditions. *Wood Science and Technology*, 25:263-280.
- Cloutier, A., C. Tremblay et Y. Fortin. 1995. Effect of specimen structural orientation on the moisture content-water potential relationship of wood. *Wood Science and Technology*, 29(5):235-242.
- Čudinov, B.S. 1981. Zum Einfluß der Holzdichte auf den Fasersättigungspunkt. *Holztechnologie*, 8:160-164 (cité par Skaar 1988).
- Defo, M., Y. Fortin et A. Cloutier. 1999. Moisture content-water potential relationship of sugar maple and white spruce wood from green to dry conditions. *Wood and Fiber Science*, 31(1):62-70.
- Delage, P. et G. Lefebvre. 1984. Study of the structure of a sensitive Champlain clay and of its evolution during consolidation. *Canadian Geotechnical Journal*, 21:21-35.
- Demeure, R.J. 1999. Physique IRM-IRM d'aujourd'hui et de demain. *Louvain Medical*, 118:107-113.
- Djolani, B. 1970. *Hystérèse et effets de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois aux températures de 5°, 21°, 35° et 50°C*. Note de recherches N° 8, Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval, Québec. 58 pages.
- Engelhardt, E. 1979. Untersuchungen über die wasserdampfsorption durch buchenholz im temperaturbereich von 110° bis 170°. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 37:99-112 (cité par Bizoň 1995).
- Fahn, A. 1990. *Plant anatomy*. Fourth edition. Pergamon Prees, Oxford. 588 pages.
- Feist, W.C. et H. Tarkow. 1967. A new procedure for measuring fiber saturation points. *Forest Products Journal*, 17(10):65-68.
- Flibotte, S., R.S. Menon, A.L. MacKay et J.R.T. Hailey. 1990. Proton magnetic resonance of western red cedar. *Wood and Fiber Science*, 22(4):362-376.
- Fortin, Y. 1979. *Moisture content-water potential relationship and water flow properties of wood at high moisture contents*. Thèse de Ph.D. Université de British Columbia, Vancouver. 187 pages.

- Gardner, W., O.W. Israelsen, N.E. Edlefsen et H. Contad. 1922. The capillary potential function and its relation to irrigation practice. *Physics Revue*, 20:196 (cités par Iwata et al. 1994).
- Gonzalez, G.C.T. et J.F. Siau. 1978. Longitudinal liquid permeability of american beech and eucalyptus. *Wood Science*, 11(2):105-110.
- Goulet, M. 1967. *Phénomènes de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois au terme d'un conditionnement de trois mois à température normale. Première partie: Hypothèse de travail et expériences préliminaires*. Note de Recherches N° 2, Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval, Québec. 30 pages.
- Goulet, M. 1968. *Phénomènes de second ordre de la sorption d'humidité dans le bois au terme d'un conditionnement de trois mois à température normale. Seconde partie: Essais du bois d'érable à sucre en compression radiale*. Note de recherches N° 3, Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval, Québec. 29 pages.
- Goulet, M. et B. Djolani. 1968. *Mesure du degré hygrométrique de l'air en contact avec du bois soumis a des changements de température de l'ordre de 15°C*. Note de recherches N° 4, Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval, Québec. 36 pages.
- Goulet, M. et Y. Fortin. 1975. *Mesures du gonflement de l'érable à sucre au cours d'un cycle de sorption d'humidité à 21 °C*. Note de recherches N° 12, Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval, Québec. 49 pages.
- Goulet, M. et R.E. Hernández. 1991. Influence of moisture sorption on the strength of sugar maple wood in tangential tension. *Wood and Fiber Science*, 23(2):197-206.
- Graham, E.F. et P.A. Joshi. 1995. Novel fixation of plant tissue, staining through paraffin with alcian blue and hematoxylin, and improved slide preparation. *Biotechnic & Histochemistry*, 70(5):263-266.
- Gregg, S.J. et K.S.W. Sing. 1982. *Adsorption, surface area and porosity*. 2^{ème} Ed., Academic Press, New York. 303 pages.
- Griffin, D.M. 1977. Water potential and wood-decay fungi. *Annual Review of Phytopathology*, 15:319-329.
- Gu, H., A. Zink-Sharp et J. Sell. 2001. Hypothesis on the role of cell wall structure in differential transverse shrinkage of wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 59:436-442.
- Hailwood, A.J. et S. Horrobin. 1946. Absorption of water by polymers analysis in terms of a simple model. *Transactions of Faraday Society*, 42B:84-102
- Hall, L.D., S. Luck et V. Rajanayagam. 1986. Magnetic resonance image of wood. *Canadian Journal of Forest Ressources*, 16:423-426.

- Hart, C.A. 1984. Relative humidity, EMC, and collapse shrinkage in wood. *Forest Products Journal*, 34(11/12):45-54.
- Hart, C.A., P.J. Przestrzelski et F.J. Wheeler. 1974. Entrapped lumen water in Hickory during desorption. *Wood Science*, 6(4):356-362.
- Hartley, I.D., F.A. Kamke et H. Peemoeller. 1994. Absolute moisture content determination of aspen wood below the fiber saturation point using pulsed NMR. *Holzforschung*, 48(6):474-479.
- Hedlin, C.P. et F.N. Trofimenkoff. 1965. Relative humidities over standard solutions of nine salts in the temperature range from 0 to 90 F. Dans: Humidity and Moisture. *Comptes rendus du Symposium international sur l'humidité*, Washington D.C., 1963, tome III, 519-520, New York.
- Heizmann, P. 1970. Movement of liquid water in capillary porous bodies under the influence of capillary tension forces and centrifugal forces. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 28(8):295-309.
- Hernández, R.E. 1983. *Relations entre l'état de sorption et la résistance du bois d'érable à sucre en traction tangentielle*. Thèse de M.Sc., Département d'exploitation et utilisation des bois, Université Laval, Québec. 77 pages.
- Hernández, R.E. 1989. *Influence des composantes secondaires et du contrefil sur les propriétés physico-mécaniques de bois tropicaux*. Thèse de Ph.D., Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec. 186 pages.
- Hernández, R.E. 1993a. Influence of moisture sorption history on the swelling of sugar maple wood and some tropical hardwoods. *Wood Science and Technology*, 27(5):337-345.
- Hernández, R.E. 1993b. Influence of moisture sorption on the compressive properties of hardwoods. *Wood and Fiber Science*, 25(1):103-111.
- Hernández, R.E. 2006a. Influence of extraneous substances, wood density and interlocked grain on the sorption properties of some tropical hardwoods. "en preparation"
- Hernández, R.E. 2006b. Influence of extraneous substances, wood density and interlocked grain on the fiber saturation point of some tropical hardwoods. "en preparation"
- Hernández, R.E. et M. Bizoň. 1994. Changes in shrinkage and tangential compression strength of sugar maple below and above the fiber saturation point. *Wood and Fiber Science*, 26(3):360-369.
- Hernández, R.E. et M. Pontin. 2006. Shrinkage of three tropical hardwoods below and above the fiber saturation point. *Wood and Fiber Science*. "sous presse"

- Higgins, N.C. 1957. The equilibrium moisture content-relative humidity relationship of selected nativa and foreign woods. *Forest Products Journal*, 7(10):371-377.
- Hill, C.A.S. et A.N. Papadopoulos. 2001. A review of methods used to determine the size of the cell wall microvoids of wood. *Journal of the Institute of Wood Science*, 15(6):337-345.
- Homshaw, L.G. et P. Cambier. 1980. Wet and dry pore size distribution in a kaolinitic soil before and after removal of iron and quartz. *Journal of Soil Science*, 31(3):415-428.
- Hösli, J.P. et C. Orfila. 1985. Mercury porosimetric approach on the validity of Darcy's law in the axial penetration of wood. *Wood Science and Technology*, 19:347-352.
- Ifju, G. 1983. Quantitative wood anatomy certain geometrical-statistical relationships. *Wood and Fiber Science*, 15(4):326-337.
- Ilvonen, K., L. Palva, M. Perämäki, R. Joensuu et R. Sepponen. 2001. IRM-based D₂O/H₂O-contrast method to study water flow and distribution in heterogeneous system: demonstration in wood xylem. *Journal of Magnetic Resonance*, 149:36-44.
- Ishimaru, Y., K. Arai, M. Mizutani, K. Oshima et I. Iida. 2001. Physical and mechanical properties of wood after moisture conditioning. *Journal of Wood Science*, 47:185-191.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1972. Manual of symbols and terminology, Appendiz 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Applied Chemistry*, 31:578.
- Iwata, S., T. Tabuchi et B.P Warkentin. 1994. *Soil-water interactions: mechanisms and applications*. 2nd ed. Marcel Dekker. NY. 440 pages.
- Jodin, P. 1994. *Le bois matériau d'ingénierie*. Association pour la recherche sur le bois en Lorraine, Nancy, France. 433 pages.
- Junta del Acuerdo de Cartagena. 1981. *Tablas de propiedades físicas y mecánicas de la madera de 20 especies de Bolivia*. Estudio Integral de la madera para la construcción, PADT-REFORT, Junta del Acuerdo de Cartagena, Lima, Pérou. 53 pages.
- Keller, R. et F. Thiercelin. 1975. Influence des gros rayons ligneux sur quelques propriétés du bois de hêtre. *Annales des Sciences Forestières*, 32(2):113-129.
- Kelsey, K.E. 1956. The shrinkage intersection point – its significance and the method of its determination. *Forest Products Journal*, 6:411-416.
- Kollmann, F. 1987. Poren und porigkeit in hölzern. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 45:1-9.
- Koumoutsakos, A. et S. Avramidis. 1999. Enthalpy-entropy compensation in water sorption by various wood species. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57:379-382.

- Kukachka, B.F. 1977. *Sectioning refractory woods for anatomical studies*. USDA Forest Service, Research Note. FPL-0236. 9 pages.
- Labbé, N., B.D. Jéso, J-C. Lartigue, G. Daudé, M. Pétraud et M. Ratier. 2002. Moisture content and extractive materials in Maritime Pine wood by low field ^1H RMN. *Holzforschung*, 56:25-31.
- Leclercq, A. 1981. Relations entre la structure anatomique du bois de hêtre (*Fagus sylvatica* L.) et ses propriétés physiques et mécaniques. *Bulletin de Recherches Agronomiques de Gembloux*, 16(1):3-26.
- Lillie, R.D. 1969. *H.J. Conn's Biological Stains. A handbook on the Nature and Use of the Dyes Employed in the Biological Laboratory*. 8th Ed. The Williams & Wilkins Company, Baltimore. 498 pages.
- Malmquist, L. 1958. Sorption as deformation of space. *Kylteknisk Tidskrift*, (4):49-57 (cité par Djolani 1970).
- Malmquist, L. 1959. Die Wasserdampfsorption des Holzes vom Standpunkt einer neuen Sorptionstheorie. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 17(5):171-178 (cité par Djolani 1970).
- Mantanis, G.I., R.A. Young et R.M. Rowell. 1994. Swelling of wood. Part 1. Swelling in water. *Wood Science and Technology*, 28:119-134.
- Mantanis, G.I., R.A. Young et R.M. Rowell. 1995. Swelling of wood. Part III. Effect of temperature and extractives on rate and maximum swelling. *Holzforschung*, 49:239-248.
- Menon, R.S., A.L. Mackay, J.R.T. Hailey, M. Bloom, A.E. Burgess et J.S. Swanson. 1987. An NMR determination of the physiological water distribution in wood during drying. *Journal of Applied Polymer Science*, 33:1141-1155.
- Menon, R.S., A.L. Mackay, S. Flibotte et J.R.T. Hailey. 1989. Quantitative separation of NMR images of water in wood on the basis of T_2 . *Journal of Magnetic Resonance*, 82:205-210.
- Merakeb, S., F. Dubois et C. Petit. 2004. Étude thermodynamique des hysteresis de sorption dans le bois. *Actes des XXII^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil*. Marne-la-Vallée, France.
- McIntosh, D.C. 1957. Transverse shrinkage of red oak and beech. *Forest Products Journal*, 7(3):114-120.
- Naderi, N. et R.E. Hernández. 1997. Effect of a re-wetting treatment on the dimensional changes of sugar maple wood. *Wood and Fiber Science*, 29(4):340-344.

- Naderi, N. et R.E. Hernández. 1999. Effect of the planing on physical and mechanical properties of sugar maple wood. *Wood and Fiber Science*, 31(3):283-292.
- Noack, D., E. Schwab, et A. Bartz. 1973. Characteristics for a judgement of the sorption and swelling behavior of wood. *Wood Science Technology*, 7:218-236.
- Norimoto, M. et T. Yamada. 1977. Dielectric behavior of water adsorbed on MWL. *Mokuzai Gakkaishi*, 23(2):99-10.
- Panshin, A.J. et C. De Zeeuw. 1980. *Textbook of wood technology*. 4th Ed. New York: McGraw-Hill. 722 pages.
- Penner, E. 1963. Suction and its use as a measure of moisture contents and potentials in porous materials. In: *Humidity and Moisture*. Vol. 4. Reinhold Publ. Co., New York. 245-252.
- Peralta, P.N. 1995. Sorption of moisture by wood within a limited range of relative humidities. *Wood and Fiber Science*, 27(1):13-21.
- Perem, E. 1954. Determination of the fiber saturation point of wood by centrifuging. *Journal of Forest Products Research Society*, 4:77-81.
- Pérez, J-P et A-M. Romulus. 1993. *Thermodynamique: fondements et applications avec exercices et problèmes résolues*. Masson, Paris. 564 pages.
- Petty, J.A. 1978. Fluid flow through the vessels of birch wood. *Journal of Experimental Botany*, 29(113):1463-1469.
- Prost, R., T. Koutit, A. Benchara et E. Huard. 1998. State and location of water adsorbed on clay minerals : Consequences of the hydration and swelling-shrinkage phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 46(2):117-131.
- Rahman, M.M., S. Fujiwara et Y. Kanagawa. 2005. Variations in volume and dimensions of rays and their effect on wood properties of teak. *Wood and Fiber Science*, 37(3):497-504.
- Reneaud, M., M. Rueff et A.C. Rocaboy. 1996. Mechanical behavior of saturated wood under compression. Part 2: Behavior of wood at low rates of strain some effects of compression on wood structure. *Wood Science and Technology*, 30:237-243.
- Repellin, V. et R. Guyonnet. 2005. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*, 59:28-34.
- Richter, H.G. et M. J. Dallwitz. 2000. *Commercial timbers: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval*. English, French, German, and Spanish. Version: 4th May 2000. <http://biodiversity.uno.edu/delta/>
- Riggin, M.T., A.R. Sharp et R. Kaiser. 1979. Transverse NMR relaxation of water in wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 23:3147-3154.

- Robertson, A.A. 1965. Investigation of the cellulose-water relationship by the pressure plate method. *Tappi*, 48(1):68-573.
- Roels S., J. Elsen, J. Carmeliet et H. Hens. 2001. Characterisation of pore structure by combining mercury porosimetry and micrography. *Materials and Structures*, 34(236):76-82.
- Rosenkilde, A. et P. Glover. 2002. High resolution measurements of the surface layer moisture content during drying of wood using a novel magnetic resonance imaging technique. *Wood Science and Technology*, 56:312-317.
- SAS Institute. 2002-2003. SAS 9.1 Ed. SAS Institute, Inc., Cary, NC.
- Schneider, A. 1960. Diagramme zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 18(7):296-272.
- Schneider, A. 1983. Investigations on the suitability of mercury porosimetry for the evaluation of wood impregnability. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 41:101-107.
- Serra, J. 1998. *Cours de morphologie mathématique*. Centre de Morphologie Mathématique, École des Mines de Paris, France.
- Siau, J.F. 1984. *Transport processes in wood*. Springer-Verlag, New York. 245 pages.
- Siau, J.F. 1995. *Wood: Influence of moisture on physical properties*. Virginia Polytechnic Institute and State University, VA. 227 pages.
- Simpson, W.T. 1973. Prediction equilibrium moisture content of wood by mathematical models. *Wood and Fiber*, 5(1):41-49.
- Simpson, L.A. et A.F.M. Barton. 1991. Determination of the fiber saturation point in whole wood using differential scanning calorimetry. *Wood Science and Technology*, 25:301-308.
- Skaar, C. 1972. *Water in Wood*. Syracuse University Press, Syracuse, New York. 218 pages.
- Skaar, C. 1988. *Wood-water relations*. Springer-Verlag, New York. 283 pages.
- Sliker, A. 1978. Strain as a function of stress, stress rate, and time at 90° to the grain in sugar pine. *Wood Science*, 10(4):208-219.
- Spalt, H.A. 1957. The sorption of water vapour by domestic and tropical woods. *Forest Products Journal*, 7(10):331-334.
- Spolek, G.A. et O.A. Plumb. 1981. Capillary pressure in softwoods. *Wood Science and Technology*, 15:189-199.

- Stamm, A.J. 1964. *Wood and cellulose science*. Ronald Press, New York. 549 pages.
- Stamm, A.J. 1971. Review of nine methods for determining the fiber saturation points of wood and wood products. *Wood Science*, 4(2):114-128.
- Stayton, C.L. et C.A. Hart. 1965. Determining pore-size distribution in softwoods with a mercury porosimeter. *Forest Products Journal*, 15(10):435-440.
- Stevens, W.C. 1963. The transverse shrinkage of wood. *Forest Products Journal*, 13(9):386-389.
- Stone, J.E., A.M. Scallan et G.M.A. Aberson. 1966. The wall density of native cellulose fibres. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 67(5):T263-T267.
- Stone, J.E. et A.M. Scallan. 1967. The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi*, 50(10):496-501.
- Taylor, F.W. 1975. Wood property difference between two stands of sycamore and black willow. *Wood and Fiber*, 7(3):187-191.
- Techoueyers, B., N. Labbe, M. Petraud, B. De Jeso et S. Grelier. 2005. RMN domaine temps appliquée aux phénomènes de retrait/gonflement de la matrice bois. *Les cahiers scientifiques du bois*. Volume 3:61-78.
- Tesoro, F.O., E.T. Choong et O.K. Kimbler. 1974. Relative permeability and the gross pore structure of wood. *Wood and Fiber*, 6(3):226-236.
- Tiemann, H.D. 1906. *Effect of moisture upon the strength and stiffness of wood*. U.S.D.A Forest Service, Bulletin 70. 144 pages.
- Thomas, R.J. 1976. Anatomical features affecting liquid penetrability in three hardwood species. *Wood and fiber*, 7(4): 256-263.
- Torelli, N. et Ž. Gorišek. 1995. Mexican tropical hardwoods – dimensional stability. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 53:277-280.
- Tremblay, C., A. Cloutier et Y. Fortin. 1996. Moisture content-water potential relationship of red pine sapwood above the FSP and determination of the effective pore size distribution. *Wood Science and Technology*, 30:361-371.
- Tremblay, C., A. Cloutier et B. Grandjean. 1999. Experimental determination of the ratio of vapor diffusion to the total water movement in wood during drying. *Wood and Fiber Science*, 31(3):235-248.
- Trenard, Y. 1980. Comparaison et interprétation de courbes obtenues par porosimétrie au mercure sur diverses essences de bois. *Holzforchung*, 34:139-146.

- Trenard, Y. et P. Guéneau. 1977. Relation entre la structure anatomique du bois et l'amplitude du retrait du bois. *Holzforschung*, 31:194-200.
- Urquhart, A.R. et A.M. Williams. 1924. *Journal of the textile institute*. 15:T 559 (cité par Djolani 1970).
- USDA, Forest Service. 1974. *Wood handbook: Wood as an engineering material*. USDA Agriculture Handbook 72. Rev. Washington, DC. 431 pages.
- Veihmeyer, F.J. et N.E. Edlefsen. 1937. Interpretation of soil moisture problems by means of energy changes. *Transaction of American Geophysical Union, 18th Annual Meeting, Hydrology*: 302-318 (cités par Iwata et al. 1994).
- Wangaard, F.F. et L.A. Granados. 1967. The effect of extractives on water-vapor sorption by wood. *Wood Science and Technology*, 1(4):253-277.
- Washburn, E.W. 1921. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 7(4):115-116.
- Webb, P.A. 2001. *Volume and density determinations for particle technologists*. Micromeritics Instrument Corp. 16 pages.
- Weichert, L. 1963. Untersuchungen über das sorptions* und Quellungsverhalten von Fichte, Buche und Buchen*Preßvollholz bei Temperaturen zwischen 20° und 100°C. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 21(8):290-300 (cité par Djolani 1970).
- Wen, Y.H., J. Kalff et R.H. Peters. 1999. Pharmacokinetic modeling in toxicology: a critical perspective. *Environmental Reviews*, 7:1-18.
- Wheeler, E.A. 1982. Ultrastructural characteristics of red maple (*Acer rubrum* L.) wood. *Wood and Fiber*, 14(1):43-53.
- Yamamoto, H., F. Sassus et N. Ninomiya. 2001. A model of anisotropic swelling and shrinking process of wood. *Wood Science and Technology*, 35:167-181.
- Yeates, G.W., J.L. Dando et T.G. Shepherd. 2002. Pressure plate studies to determine how moisture affects access of bacterial-feeding nematodes to food in soil. *European Journal of Soil Science*, 53:355-365.
- Xu, Y., C.D. Araujo, A.L. MacKay et K.P. Whittall. 1996. Proton spin-lattice relaxation in wood - T₁ related to local specific gravity using a fast-exchange model. *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, 110:55-64.
- Zhang, J. et P. N. Peralta. 1999. Moisture content-water potential characteristic curves for red oak and loblolly pine. *Wood and Fiber Science*, 31(4):360-369.

ANNEXES

ANNEXE A : Résultats des propriétés physico-mécaniques

L'annexe A présente quelques résultats des propriétés physico-mécaniques pour les bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona. Les tableaux A.1 et A.2 présentent les données de masse volumique basale. Les résultats de retrait tangentiel, radial et volumique sont montrés au Tableau A.3, ainsi que ceux de coefficient de déformation tangentiel (s_{11}) sont présentés au Tableau A.4.

Tableau A.1. Valeurs moyennes de masse volumique basale pour chacune des planches de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona utilisées dans ce travail.

Planche	Bouleau jaune		Hêtre		Cachimbo		Congona	
	Db (kg m ⁻³)*	CV (%)	Db (kg m ⁻³)	CV (%)	Db (kg m ⁻³)	CV (%)	Db (kg m ⁻³)	CV (%)
1	506	0,5	523	1,1	491	0,7	512	2,3
2	508	0,7	528	1,1	496	0,6	512	2,0
3	511	0,5	524	1,0	506	1,1	515	2,2
4	514	0,9	528	1,0	522	1,4	516	3,0
5	514	0,7	529	1,0	529	1,2	512	2,7
6	514	1,1	536	1,0	530	1,5	527	1,2
7	520	1,0	533	1,8	531	1,2	530	0,7
8	526	1,4	540	1,1	546	0,6	529	1,0
9	527	1,0	540	1,7	557	1,0	537	0,8
10	531	1,4	537	1,0	553	1,4	536	0,7
11	528	1,0	539	1,1	559	1,6	533	0,6
12	528	1,6	544	1,0	559	1,0	535	0,8
13	530	1,0	551	1,3	570	0,5	549	1,0
14	539	1,4	548	2,2	570	1,4	551	1,3
15	556	0,7	554	0,8	572	0,8	561	1,7
16	549	1,0	550	1,0	573	0,7	562	0,7
17	567	0,4	556	0,7	581	0,9	566	1,5
18	553	1,0	561	1,4	584	0,9	567	0,7
19	575	0,8	576	0,9	589	1,2	580	0,4
20	571	0,4	571	0,9	576	0,9	577	0,7
Moyenne générale	533	4,0	543	2,9	550	5,4	540	4,3

* Db = Masse volumique moyenne de 12 échantillons composant la planche; CV = coefficient de variation.

Tableau A.2. Valeurs de masse volumique basale des bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona pour les diverses conditions de sorption.

Condition de sorption	Bouleau jaune		Hêtre		Cachimbo		Congona	
	Db (kg m ⁻³)*	CV (%)	Db (kg m ⁻³)	CV (%)	Db (kg m ⁻³)	CV (%)	Db (kg m ⁻³)	CV (%)
MgCl ₂ (33% HR)	530	4,4	540	3,0	554	5,7	540	4,9
NaBr (58% HR)	533	4,2	542	3,0	551	5,5	541	4,5
NaCl (76% HR)	530	4,2	541	3,0	552	5,5	540	5,2
KCl (86% HR)	532	4,0	540	3,0	552	5,2	533	5,0
ZnSO ₄ (90% HR)	530	4,3	541	3,0	551	5,7	531	5,0
MP (99,989% HR)	-	-	538	2,9	-	-	-	-
MP (99,927% HR)	531	4,2	549	2,8	547	5,5	542	3,9
MP (99,782% HR)	536	3,8	-	-	546	5,3	544	3,7
MP (99,637% HR)	-	-	544	3,0	-	-	-	-
MP (99,492% HR)	536	4,0	-	-	545	5,5	544	3,9
MP (98,557% HR)	535	3,9	547	3,0	549	5,4	547	3,5
MP (96,782% HR)	-	-	550	2,9	-	-	-	-
MP (96,431% HR)	536	4,0	-	-	549	5,4	543	3,4
Saturation integrale	535	4,1	542	2,8	548	5,4	542	2,8
Adsorption sur l'eau liquide	537	4,1	545	2,8	553	5,2	536	5,3
Moyenne générale	533	0,5	543	0,7	550	0,5	540	0,9

* Db = Masse volumique moyenne de 20 échantillons; MP = membrane poreuse; CV = coefficient de variation.

Tableau A.3. Valeurs de coefficients de retrait partiel des bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona.

Humidité relative (HR)	Coefficient de retrait (%)											
	Bouleau jaune			Hêtre			Cachimbo			Congona		
	β_{TH}	β_{RH}	β_{VH}	β_{TH}	β_{RH}	β_{VH}	β_{TH}	β_{RH}	β_{VH}	β_{TH}	β_{RH}	β_{VH}
99,927	0,02 (174) ²	0,02 (200)	0,04 (121)	-0,04 (109)	0,04 (183)	0,01 (1633)	0,00	0,03 (731)	0,04 (1304)	0,02 (1600)	0,01 (1344)	0,03 (1497)
99,782	0,05 (42,2)	0,02 (186)	0,07 (65,8)	-	-	-	-0,02 (196)	0,01 (542)	-0,01 (593)	0,07 (50,5)	0,03 (182)	0,10 (73,1)
99,637	-	-	-	0,04 (98,1)	0,06 (180)	0,09 (114)	-	-	-	-	-	-
99,492	0,06 (70,0)	0,07 (86,3)	0,13 (56,4)	-	-	-	0,05 (60,4)	0,03 (168)	0,09 (76,7)	0,07 (80,0)	0,08 (85,5)	0,15 (48,1)
98,557	0,16 (15,9)	0,12 (43,2)	0,27 (19,7)	0,11 (39,1)	0,13 (72,3)	0,24 (40,7)	0,10 (70,7)	0,11 (69,4)	0,21 (57,7)	0,20 (38,7)	0,07 (64,5)	0,27 (39,1)
96,782	-	-	-	0,34 (14,4)	0,13 (46,1)	0,47 (15,9)	-	-	-	-	-	-
96,431	0,45 (14,6)	0,24 (16,0)	0,69 (12,5)	-	-	-	0,12 (67,3)	0,15 (38,0)	0,27 (43,9)	0,38 (45,4)	0,17 (25,2)	0,55 (37,0)
90	2,26 (10,9)	1,15 (14,7)	3,39 (11,2)	3,56 (8,0)	1,06 (12,8)	4,59 (7,6)	1,07 (30,3)	0,65 (26,8)	1,71 (28,0)	0,89 (31,3)	0,38 (19,6)	1,27 (26,2)
86	2,75 (11,0)	1,43 (12,9)	4,14 (10,7)	4,30 (7,3)	1,29 (13,3)	5,54 (7,5)	1,48 (29,6)	0,90 (28,3)	2,36 (28,0)	1,44 (33,1)	0,55 (24,3)	1,98 (30,0)
76	3,70 (10,3)	2,25 (8,3)	5,87 (8,1)	5,58 (4,9)	1,95 (11,8)	7,67 (5,1)	2,33 (21,1)	1,44 (23,8)	3,73 (20,9)	2,43 (24,2)	1,02 (17,6)	3,42 (21,9)
58	5,11 (11,1)	3,26 (10,8)	8,21 (9,6)	7,45 (3,5)	2,73 (9,0)	10,21 (3,7)	3,68 (15,1)	2,33 (20,3)	5,92 (15,9)	3,94 (18,6)	1,80 (15,6)	5,67 (17,2)
33	6,51 (11,0)	4,64 (8,4)	10,85 (8,9)	9,37 (2,9)	3,93 (5,8)	13,23 (2,4)	4,91 (13,5)	3,36 (16,5)	8,11 (13,3)	5,50 (14,2)	2,65 (18,5)	8,01 (13,4)

¹ β_{TH} - coefficient de retrait tangentiel; β_{RH} - coefficient de retrait radial; β_{VH} - coefficient de retrait volumique.

² les valeurs entre parenthèses représentent le coefficient de variation de 20 échantillons.

Tableau A.4. Valeurs de coefficients de déformation tangentielle (s_{11}) des bois de bouleau jaune, hêtre, cachimbo et congona

Humidité relative (HR)	Coefficient de déformation s_{11} sur (GPa^{-1}):							
	Bouleau jaune		Hêtre		Cachimbo		Congona	
	40 mm	~ 60 mm	40 mm	~ 60 mm	40 mm	~ 60 mm	40 mm	~ 60 mm
<i>Désorption sur membrane poreuse</i>								
99,927	2,96 (12,1) ¹	4,12 (11,5)	2,16 (5,4)	3,03 (7,0)	1,80 (6,2)	2,19 (8,3)	2,38 (9,9)	2,77 (11,8)
99,782	3,00 (12,1)	3,85 (13,7)	-	-	1,80 (9,9)	2,18 (6,7)	2,23 (8,1)	2,79 (6,8)
99,637	-	-	2,06 (5,9)	2,76 (6,4)	-	-	-	-
99,492	3,05 (12,8)	3,96 (12,3)	-	-	1,77 (10,1)	2,15 (7,1)	2,39 (10,4)	2,73 (7,7)
98,557	3,06 (13,7)	3,97 (12,3)	2,06 (6,4)	2,82 (8,2)	1,74 (10,0)	2,11 (7,3)	2,28 (11,2)	2,81 (8,8)
96,782	-	-	2,06 (5,6)	2,82 (7,2)	-	-	-	-
96,431	2,96 (12,6)	3,94 (11,9)	-	-	1,70 (8,1)	2,08 (7,1)	2,37 (9,8)	2,78 (9,6)
<i>Désorption sur solutions salines saturées</i>								
90	2,14 (10,6)	2,75 (10,2)	1,68 (4,6)	2,30 (6,2)	1,50 (18,6)	1,80 (5,1)	2,07 (7,3)	2,35 (7,1)
86	2,00 (10,9)	2,44 (10,8)	1,61 (5,5)	2,06 (4,7)	1,34 (7,3)	1,79 (5,3)	1,83 (7,4)	2,15 (6,3)
76	1,67 (9,4)	2,13 (10,3)	1,46 (3,7)	1,89 (3,9)	1,29 (10,7)	1,42 (6,7)	1,61 (7,8)	1,72 (7,0)
58	1,35 (9,3)	1,77 (7,6)	1,21 (5,6)	1,68 (5,7)	0,95 (9,1)	1,31 (5,2)	1,22 (14,8)	1,65 (7,7)
33	1,05 (7,7)	1,46 (7,6)	0,97 (6,7)	1,47 (7,4)	0,83 (8,6)	1,16 (5,5)	1,06 (11,9)	1,45 (8,9)
<i>Adsorption au-dessus de l'eau distillée</i>								
≈ 100	3,06 (9,9)	4,01 (10,1)	2,12 (6,1)	3,02 (7,3)	1,75 (11,2)	2,09 (7,3)	2,42 (11,0)	2,82 (8,3)
<i>Saturation intégrale</i>								
100	3,12 (12,9)	3,93 (12,0)	2,20 (6,2)	2,96 (9,1)	1,95 (8,6)	2,12 (7,8)	2,62 (12,7)	2,84 (11,0)

¹ - les valeurs entre parenthèses représentent le coefficient de variation de 20 échantillons.

ANNEXE B : Programme en Visual Basic

L'annexe B présente les principales parties du programme en Visual Basic, intégré au logiciel Microsoft Excel, conçu pour déterminer les divers paramètres de l'essai mécanique (charge à la limite proportionnelle P_T^o , Module d'élasticité E, vitesse de déformation, entre autres).

B.1. Généralités

Le programme en langage « Visual Basic » présenté ci-dessous a été conçu pour l'environnement Microsoft Office Excel 2003. La configuration utilisée doit être: option régional « Anglais (Etats-Unis) », utilisation de la virgule (.) comme symbole décimal et aucun symbole de regroupement des chiffres.

B.2. Description du programme

Cette section présente les parties les plus importantes du programme utilisé pour la détermination de divers paramètres de l'essai mécanique.

Détermination de la surface de l'échantillon

```
Promptstring7 = "Entrez l'area de l'échantillon (.)"
Area = InputBox(Promptstring7)
MsgBox "Area de l'échantillon = " & Area & ""
S = Area
```

Définition des variables dans chaque colonne

```
ActiveWindow.LargeScroll ToRight:=-1
Range("I1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Temps"
Range("J1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Def 1 (total)"
Range("K1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "DL (partiel)"
Range("L1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Charge (kg)"
Range("M1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
```

```

ActiveCell.FormulaR1C1 = "Def (%)"
Range("N1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "V Def (%/min)"
Range("O1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "D.Cha/Dt"
Range("P1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "D.Def/Dt"
Range("W1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "deformation"
Range("X1").Select
Selection.Interior.ColorIndex = xlNone
ActiveCell.FormulaR1C1 = "contrainte(MPa)"
Range("I3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-8]-R3C1"
Range("J3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-8]-R3C2"
Range("K3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-7]-R3C4"
Range("L3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-9]*0.4535"
Range("M3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=(RC[-2]/80)*100"
Range("N3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=( ((RC[-3]*60)/RC[-5])/80)*100"
Range("O3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=( (RC[-3]-R3C12)/RC[-6])"
Range("P3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=(RC[-5]/RC[-7])"
Range("W3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=(RC[-12]/80)"
Range("X3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=( (RC[-12]*9.81) / " & S & ")"
Range("I3:X3").Select
Range(Selection, Selection.End(xlDown)).Select
Range("I3:X" & n).Select
Selection.FillDown
Range("I1:P" & n).Select
With Selection.Interior
    .ColorIndex = 37
    .Pattern = xlSolid
End With

```

Détermination du point à la limite proportionnelle (déviation 1%)

' critère :

'2 pts successifs déviés de plus de 1% de la courbe de régression linéaire recalculée à chaque point

```

' fonction Trend ou Tendence
'
' Ecriture des Ycalculé par Trend() grace à la boucle et Programmation du critère
  For i = NumInit To 1
    j = i + 1
    k = i + 2
    w = NumInit
    Range("Q" & k).Select
    Range("Q" & k).Formula = _
      "=Trend(K" & w & ":K" & j & ",L" & w & ":L" & j & ",L" & k & ")"
    Yyield = Range("K" & i).Value
    ycalc = Range("Q" & k).Value
    ' Procedure pour eliminer le probleme lorsque le ycal n'existe pas encore (debut du
calcul) - artifice
      If (Range("Q" & j) = Empty) Then
        ycalj = Range("K" & j).Value
      Else
        ycalj = Range("Q" & j).Value
      End If
    ' fin de la mini procedure d'ajustement
    yreelk = Range("K" & k).Value
    yreelj = Range("K" & j).Value
    diffk = Abs((yreelk - ycalc) / ycalc) * 100
    diffj = Abs((yreelj - ycalj) / ycalj) * 100
    ' Ecriture de la diff dans colonne P et de Yield(avec diff > 1%) en italique
    Range("R" & k).Value = diffk
    Range("R" & k).Select
    Selection.Font.ColorIndex = 2
    With Selection.Interior
      .ColorIndex = 1
      .Pattern = xlSolid
    End With
    Selection.Font.Italic = True
    Range("Q" & i).Select
    Selection.Font.Italic = True
    Range("Q1").Formula = "Ycalculé"
    Range("R1").Formula = "Déviation en %"
  Next
  MsgBox "Fin de la période de calcul, Activation de la procédure Regression"
  Promptstring4 = "Donner la valeur en % du critère de déviation (entrez un nombre notation
xx.xx)"
  CritDev = InputBox(Promptstring4, "Message")
  For i = NumInit To 1
    j = i + 1
    k = i + 2
    x = i + 3
    w = NumInit
    Range("S" & x).Select
    Range("S" & x).Formula = _
      "=Trend(K" & w & ":K" & k & ",L" & w & ":L" & k & ",L" & x & ")"

```

```

Selection.Font.ColorIndex = 3
Yyield = Range("K" & i).Value
ycalx = Range("Q" & x).Value
' Procedure pour eliminer le probleme lorsque on le ycal n'existe pas encore (debut du
calcul)- artifice
  If (Range("Q" & j) = Empty) Then
    ycalj = Range("K" & j).Value
  Else
    ycalj = Range("Q" & j).Value
  End If
' fin de la mini procedure d'ajustement
ycalk = Range("Q" & k).Value
yreelx = Range("K" & x).Value
yreelj = Range("K" & j).Value
yreelk = Range("K" & k).Value
diffx = Abs((yreelx - ycalx) / ycalx) * 100
diffj = Abs((yreelj - ycalj) / ycalj) * 100
diffk = Abs((yreelk - ycalk) / ycalk) * 100
' Critère de la limite proportionnelle
If diffj > CritDev And diffk > CritDev Then MsgBox "Deux points successifs hors
limite"
If diffj > CritDev And diffk > CritDev And diffx > CritDev Then
  Range("K" & x).Select
  Selection.Font.Italic = True
  Range("K" & i).Select
  Selection.Font.Bold = True
  MsgBox " point de la limite proportionnelle atteint. Yyield = " & Yyield & ""
  Range("T" & i).Value = Yyield
  Range("T" & i).Select
  Selection.Font.ColorIndex = 3
  With Selection.Interior
    .ColorIndex = 6
    .Pattern = xlSolid
  End With
  ans = MsgBox("Construire régression? Si NON (Fin du programme): alors
continue", vbYesNo + vbQuestion, "Question")
  If ans = vbNo Then GoTo 1
  If ans = vbYes Then
    Promptstring1 = "Entrez le numero de la cellule du Yyield point choisi"
    RegNum = InputBox(Promptstring1, "Fin de la boucle, limite inferieur des
selections")
    MsgBox "Numero cellule Choisi pour le Yyield point = " & RegNum & ""
    Range("L" & RegNum).Select
    Selection.Font.ColorIndex = 3

```


ANNEXE C : Détails de l'analyse anatomique

L'annexe C présente des détails sur la méthode de double coloration et le traitement d'image réalisé en utilisant le logiciel de morphologie mathématique Micromorph 1.3.

C.1 Coloration des coupes microscopiques

La double coloration a été réalisée dans le but de faciliter la différenciation des éléments anatomiques du bois. Les parois cellulaires sont composées de divers polysaccharides et de quelques protéines structurales. Elles peuvent être colorées par des colorants anioniques, comme l'aniline bleue et le vert lumière (fast green), et par des colorants cationiques, comme le bleu alcian (Graham et Joshi 1995). Les substances colorantes peuvent être utilisées pour différencier les structures primaires et secondaires, montrer la présence de lignine dans les parois cellulaires, etc. Le choix du colorant à utiliser dépend de la structure à analyser et du contraste souhaité entre les éléments du bois. Le tableau C.1 montre la substance à colorer et une série de produits recommandés pour réaliser la coloration.

Tableau C.1. Principaux colorants utilisés pour la coloration des éléments du bois (d'après Lillie 1969).

Substance à colorer	Colorant utilisé	Résultat
Lignine	Phloroglucinol	Lignine couleur rouge-violet
Polyphenol (lignine, tanin)	Toluidine Blue O	Vert, bleu-vert (Amidon et cellulose – pas de coloration)
Tanin	Sulfate ferrique	Bleu
Pectine et pectique	Bleu de toluidine O	Rose, pourpre
	Ruthénium rouge	Rose à rouge
Amidon (polysaccharides)	IKI	Bleu à noir
Callose	Bleu d'aniline	Bleu
Cellulose	IKI/H ₂ SO ₄	Cellulose – bleu; lignine - orange à jaune; lamelle moyenne - vert
	Bleu méthylène	Bleu – plus foncé le bleu, plus pure la cellulose
Plusieurs éléments	Safranine/vert lumière	Safranine (rouge) – cutine, chromatine, lignine, tanin et chloroplaste; Vert lumière (vert) – cellulose (polysaccharides)

La combinaison de plusieurs colorants est un outil qui facilite l'identification microscopique des différents éléments anatomiques, comme par exemple la coloration quadruple. Cette dernière utilise la safranine O (qui colore les tissus lignifiés et cutinisés en rouge), le vert lumière (qui colore la cellulose des parois cellulaires en vert), le cristal violet (qui colore les grains d'amidon en pourpre) et l'orange G (qui colore les parois cellulaires de jaune à vert) (Lillie 1969). Une des combinaisons les plus utilisées est la double coloration safranine - vert lumière. Avec cette coloration nous pouvons remarquer les fibres rouges et les cellules de parenchyme vertes (dû à l'action de ce colorant avec les polysaccharides). Dans le cas du xylème lignifié, des botanistes utilisent le vert de méthyle combiné à l'acide fuchsine (Lillie 1969).

Des essais préliminaires ont été réalisés pour déterminer le temps de coloration le plus adéquat pour chaque espèce étudiée. Les étapes de double coloration sont présentées ci-dessous (Cloutier 2002) :

- a) Blanchiment des coupes
- b) Déshydratation
- c) Coloration à la safranine (temps a varié selon espèce - Tableau C.2)
- d) Déshydratation et lavage des coupes
- e) Coloration au vert lumière (temps a varié selon espèce - Tableau C.2)
- f) Éclaircissement dans l'essence de girofle
- g) Nettoyage au trichloroéthane
- h) Montage permanent

La figure C.1 montre le résultat de la méthode de double coloration pour les coupes transversales des sept espèces étudiées.

Tableau C.2. Temps de coloration utilisé pour chaque espèce.

Espèce	Temps de coloration pour la coupe :			
	Transversale		Tangentielle-longitudinale	
	Safranine	Vert lumière	Safranine	Vert lumière
Tornillo	15 min	30 min	15 min	1 min
Bouleau	15 min	1 min	90 min	20 sec
Hêtre	120 min	45 sec	5 min	2 min
Cachimbo	5 min	2 min	60 min	1 min
Huayruro	7 min	2 min	7 min	2 min
Pumaquiro	6 min	2 min	6 min	2 min
Congona	5 min	1 min	60 min	1 min

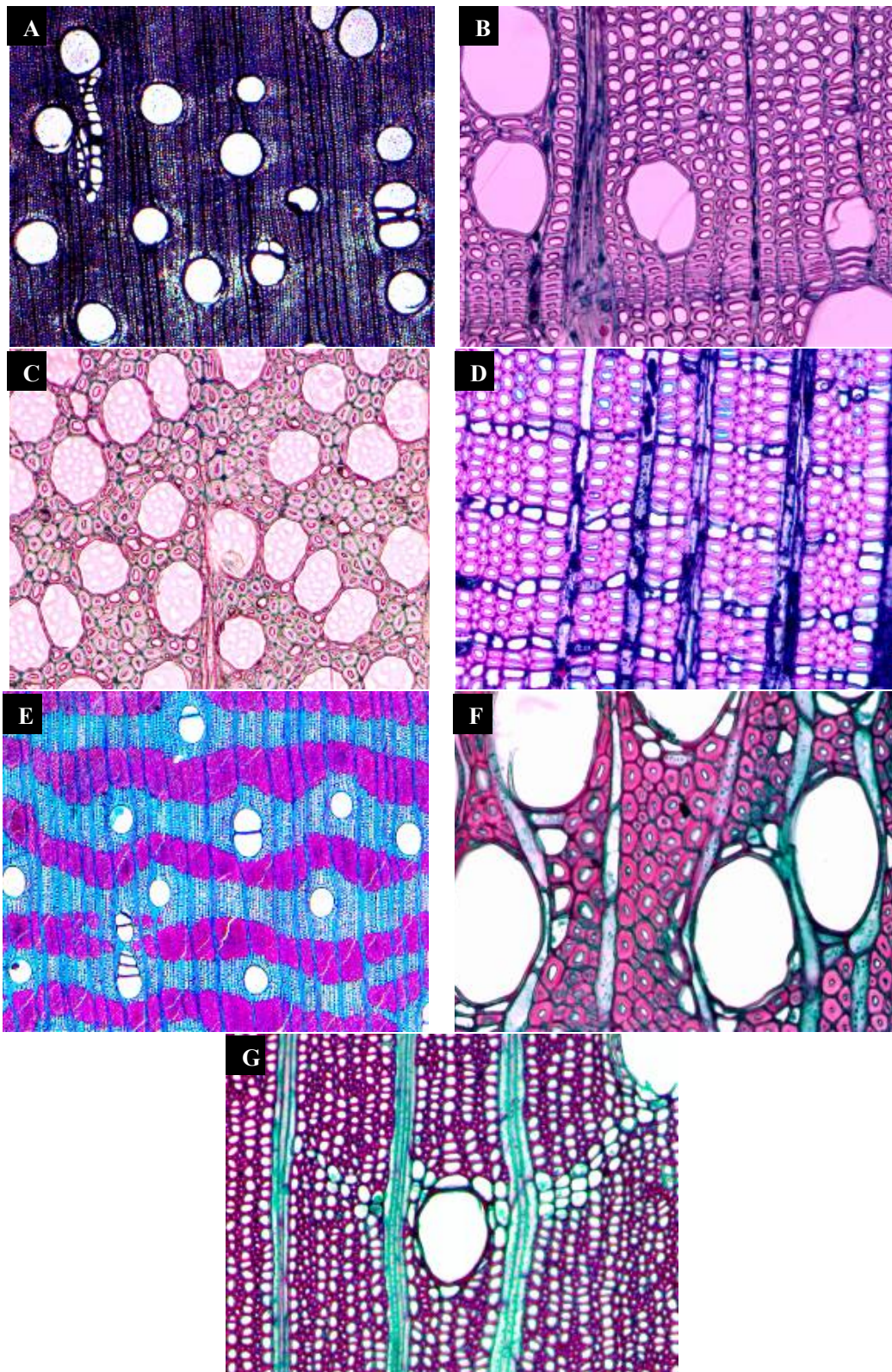


Figure C.1. Images transversales de : A) tornillo (20x), B) bouleau jaune (100x), C) hêtre (100x), D) cachimbo (100x), E) huayruro (20x), F) pumaquiro (100x) et G) congona (100x).

C.2 Caractérisation morphologique de l'anatomie du bois

C.2.1 Démarche

Compte tenu du nombre important d'images et de la présence de différents éléments anatomiques de formes similaires (formes arrondies des vaisseaux et des cellules des fibres), il est difficile d'effectuer directement une analyse systématique via le logiciel Wincell. Afin de palier à ces difficultés un traitement des images a été opéré. Ce traitement consiste à effectuer une segmentation des images, sur la base de critères objectifs, afin d'isoler les éléments anatomiques étudiés. La segmentation consiste à construire une représentation symbolique de l'image i.e. définir une carte de l'image qui décrit les régions homogènes selon un critère établi *a priori* (Serra 1998). Le logiciel Micromorph® (CMM/ARMINES/Transvalor) est un outil puissant, basé sur la morphologie mathématique, qui permet une analyse d'image efficace et contrôlée. La morphologie mathématique est une démarche de type non linéaire, fondée sur la théorie des ensembles, qui du point de vue informatique consiste en une série d'algorithmes et de programmes aboutissant au traitement, à l'analyse d'images et à la modélisation de matériaux. L'objectif du traitement d'image est de retirer un maximum d'information de l'image en évitant des altérations ou une trop grosse perte d'information. Dans ce projet, seul le traitement et une analyse simple de la porosité des images ont été mises en œuvre avec le logiciel Micromorph®. Par la suite, les images traitées ont fait l'objet de mesures précises et systématiques via le logiciel Wincell.

C.2.2 Notions sur la morphologie mathématique

La démarche de traitement de type non linéaire via l'usage des outils mis à disposition par la morphologie mathématique. Cette méthode est basée sur plusieurs notions que sont les opérations simples sur des ensembles, le filtrage, les hiérarchies, la segmentation, les ensembles aléatoires, la ligne de partage des eaux et autres opérations géodésiques. Il s'agit d'utiliser la théorie des ensembles afin de lier propriétés physiques des objets et textures des structures. La structure fondamentale est le treillis complet dont les transformations premières sont la croissance, la dilatation et l'érosion. Pour la clarté du propos, nous allons présenter brièvement deux des opérations simples qui sont à la base des traitements opérés : l'érosion et la dilatation (Figure C.2).

Erosion:

Soit B un élément structurant et Bx cet élément centré en un pixel x. L'érosion consiste à poser en chaque pixel x d'un objet X, la question : « Bx est-il contenu entièrement dans X ? ». L'ensemble des positions x correspondant à une réponse positive forme le nouvel ensemble Y, appelé érodé de X par B. En terme mathématique cet ensemble satisfait l'équation suivante:

$$Y = \{ x \text{ dans } X : Bx \text{ inclus dans } X \} \quad (C.1)$$

L'érosion est notée par EB : $Y = EB(X)$ ou $X \ominus B$

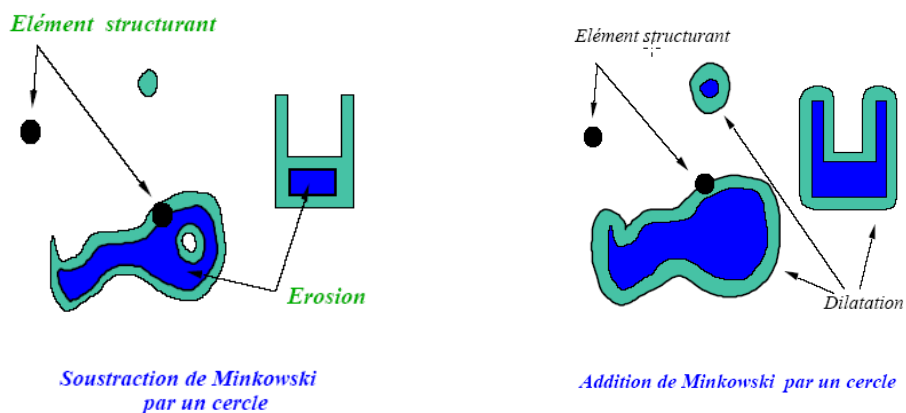


Figure C.2. Opérations morphologiques simples, érosion et dilatation (d'après Serra 1998).

Dilatation :

L'opération de dilatation se définit de manière analogue à l'érosion. En prenant le même élément structurant Bx, on pose pour chaque point x la question « Bx touche-t-il l'ensemble X ? ». C'est-à-dire, y-a-t-il une intersection non vide entre Bx et X ? L'ensemble des points de l'image correspondant aux réponses positives forme le nouvel ensemble X des dilatés de X.

$$Y = \{ x \text{ dans } I : Bx \div X \neq \emptyset \} \text{ (où } \div \text{ désigne l'opérateur intersection)} \quad (C.2)$$

La dilatation est notée par DB : $Y = DB(X)$ ou $X \oplus B$

C.2.3 Description des images à analyser

Trois types d'éléments nécessitent une segmentation des images brutes obtenues au microscope optique : les vaisseaux, les rayons ligneux et les fibres. Il s'agit donc de traiter des lots de quarante images pour 7 essences de bois (Tableau C.3). Les espèces étudiées présentent des caractéristiques anatomiques très différentes avec notamment la présence d'espèces tropicales et tempérées.

Tableau C.3. Description des images de base utilisées pour déterminer les caractéristiques des éléments anatomiques.

Essence	Élément anatomique	Taille (pixel)	Plan observé ¹
Bouleau	Vaisseaux	640 x 512	TR
	Rayons	800 x 600	TL
Hêtre	Vaisseaux	640 x 512	TR
Cachimbo	Vaisseaux	640 x 512	TR
	Rayons	800 x 600	TL
Congona	Vaisseaux	640 x 512	TR
Huayruro	Vaisseaux	640 x 512	TR
	Fibres	640 x 512	TR
	Rayons	640 x 512	TL
Pumaquiro	Vaisseaux	640 x 512	TR
Tornillo	Vaisseaux	640 x 512	TR
	Rayons	800 x 600	TL

¹ – Coupe transversale (TR); coupe tangentielle-longitudinale (TL).

Les images originales ont été prises au microscope optique et sont en couleur (double coloration). La dimension des images a fait l'objet d'un travail minutieux de calibration grâce au logiciel Wincell 2004. Une image étalon contenant une échelle microscopique a été prise dans des conditions similaires à l'ensemble des lots. Chaque pixel possède donc une dimension bien déterminée assurant ainsi la validité des analyses ou mesures effectuées ultérieurement sur les images. Pour des raisons de compatibilité avec le logiciel Micromorph® l'ensemble des images a été transformé en images à niveau de gris grâce au logiciel Adobe Photoshop.

C.2.4 Traitement des images (Segmentation)

Le traitement s'effectue par lot d'images tel que présenté à la section C.2.3. La nature des éléments anatomiques à étudier modifie le type d'opération nécessaire à la segmentation et il serait fastidieux de présenter chacun des programmes ou séquence d'opérations réalisés. Il apparaît plus raisonnable de présenter de façon claire la segmentation de l'un des lots d'images. En l'occurrence, le traitement des images des vaisseaux de l'essence huayruro présente suffisamment de difficultés, avec des éléments de tailles assez variées, pour être un bon cas d'espèce. Une fois cet exemple complété, les spécificités de chacun des lots seront discutés brièvement sous la forme d'un tableau récapitulatif.

Exemple: Segmentation des vaisseaux de l'essence huayruro (Tableau C.4)

Le point de départ consiste en un lot de 40 images en niveau de gris qui seront traitées avec une même séquence d'opération et donc un seul programme. Le but de ce traitement est d'isoler les vaisseaux qui ont une forme plutôt sphérique compte tenu des coupes microscopiques observées. Les opérations sont décrites pour une image mais chacune des images a subi la même séquence de façon automatique (boucle informatique). Voici les principales étapes du programme:

- Seuillage (fonction imthresh)

Il s'agit de transformer une image à niveau de gris en une image binaire sur laquelle seule la plupart des opérations morphologiques sont possibles. Le résultat est une image en noir et blanc. L'information sur les vaisseaux faisant désormais partie intégrante de l'un des deux ensembles définis. À ce stade l'image des vaisseaux est fortement bruitée et contient de nombreux éléments indésirables.

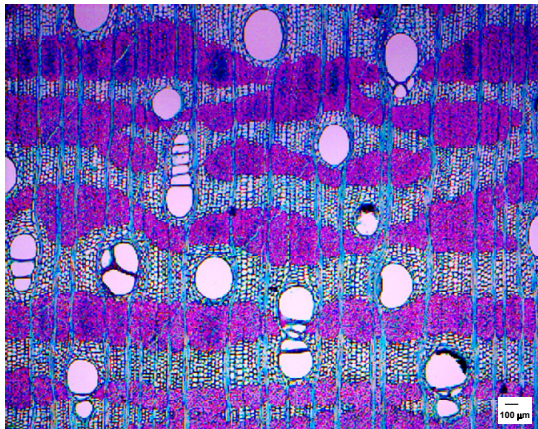
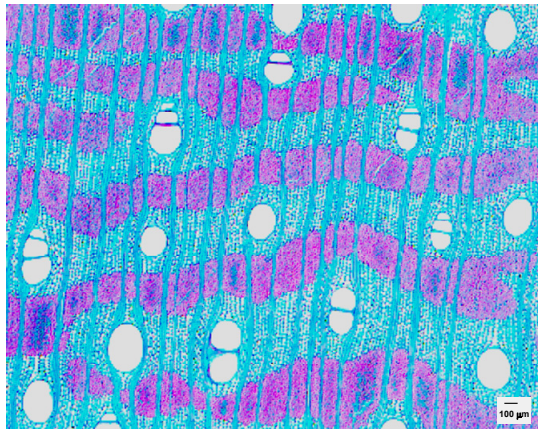
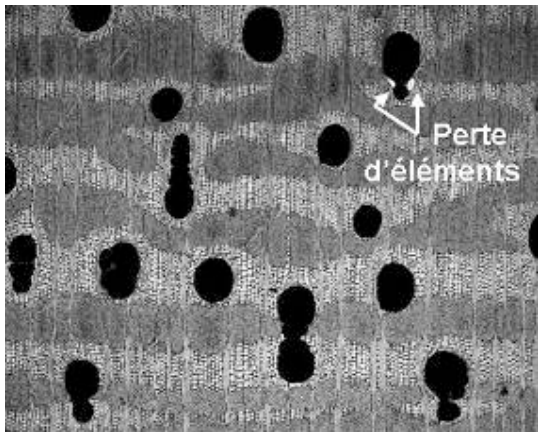
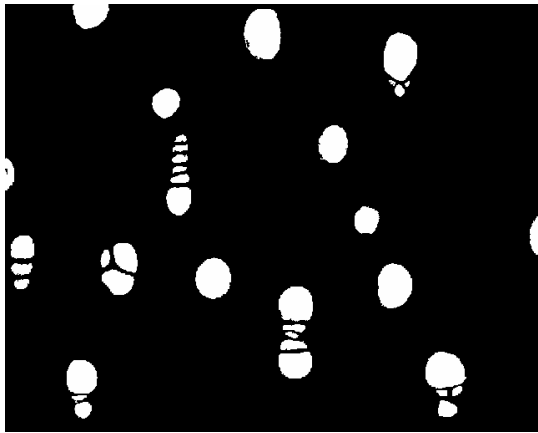
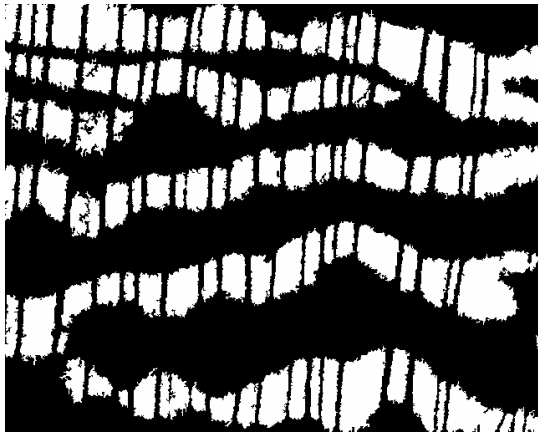
- Homogénéisation des ensembles (fonction clohole)

Cette procédure bouche les pores internes des ensembles. Il s'agit d'une application de la géodésie.

- Ouvertures (fonction open)

Cette opération est l'application d'une érosion et d'une dilatation avec un élément structurant de même taille. Pour cette fonction l'élément structurant est assimilé à un cercle (en réalité un hexagone ou un carré selon la trame choisie). Le but est d'éliminer les éléments sphériques plus petits que la taille de l'élément structurant, de supprimer certaines parties (isthmes, branches et autres éléments approchants) ou de lisser les contours des éléments de l'ensemble. Une première ouverture de petite taille permet d'éliminer le bruit dû aux petits éléments. Une ouverture de plus grande taille permet de conserver des images tampons des éléments ou vaisseaux sphériques assez grands. Ces images tampons sont la base de nos futurs marqueurs.

Tableau C.4: Exemple de la segmentation des vaisseaux et des fibres pour l'espèce Huayruro.

Images originales obtenues au microscope optique après double coloration	
Élément anatomique = Vaisseaux	Élément anatomique = Fibres
	
<i>Originale1</i>	<i>Originale2</i>
Vérification et contrôle de la qualité de la segmentation (conservation de l'information)	
	<i>Image intermédiaire permettant d'évaluer la qualité de la segmentation réalisée. On peut suite à cette observation ajuster certains paramètres des opérations morphologiques exécutées. Sur l'image ci-contre (contrôle1), de petits vaisseaux ont échappés à la segmentation qui est trop discriminante. L'ajustement des paramètres permet de récupérer cette information comme le montre l'image segmentée des vaisseaux présentée ci-dessous à gauche (segmentation1). La qualité de l'image en double coloration rend le contrôle de l'image segmentée beaucoup plus aisé concernant la nature exacte de certains éléments anatomiques dont la taille peut prêter à confusion.</i>
<i>Contrôle1</i>	
Images segmentées prêtes pour l'analyse. À gauche les vaisseaux et à droite les fibres.	
	
<i>Segmentation1</i>	<i>Segmentation2</i>

- Ouvertures directionnelles (fonction diropen)

L'ouverture directionnelle a pour élément structurant un segment orienté de taille variable. Cette étape permet d'obtenir des images tampons discriminantes qui ne contiennent plus que certains éléments de taille et d'orientation privilégiée choisies. Ce sont d'autres marqueurs des vaisseaux de forme moins sphérique.

- Création de marqueurs (fonction binultim)

Cette opération consiste en une érosion ultime de l'ensemble d'une image. Le résultat produit une image où chaque élément de l'ensemble est réduit à un point unique (pixel représentant son centre). Afin d'éviter le parasitage lors du marquage, seuls les points centraux des éléments identifiés comme des vaisseaux seront utilisés.

- Combinaison d'images (fonction imor)

Ce sont des opérations booléennes sur des images binaires. La fonction imor effectue la réunion des ensembles de deux images dans une troisième. Il s'agit de réunir l'ensemble des marqueurs (points centraux des vaisseaux) dans une même image.

- Reconstruction de l'image des vaisseaux (fonction build)

Cette étape s'effectue par reconstruction binaire à l'aide de marqueur. L'image est reconstituée sur la base de l'image binaire homogénéisée grâce aux marqueurs créés qui représentent uniquement les centres des vaisseaux. L'intérêt provient du fait que l'on récupère les éléments vaisseaux tels qu'ils étaient après le seuillage et l'homogénéisation (l'augmentation des opérations morphologiques conduit à une perte d'information systématique). L'image segmentée conserve donc au maximum l'information de départ concernant les vaisseaux. L'image obtenue est sauvée et après vérification constitue la segmentation attendue.

- Mesure de la porosité due aux vaisseaux (fonction involume)

Cette fonction mesure la somme des valeurs des pixels de l'image. L'ensemble des pixels blancs de valeur 1 représente la surface des vaisseaux sur l'image. Connaissant la dimension de l'image en pixels, on obtient aisément la porosité due aux vaisseaux.

La description détaillée du programme montre la qualité du contrôle du traitement appliqué aux images (Tableau C.5). Les résultats sont présentés par la suite pour l'ensemble des lots. Il est important de noter que certaines images présentent des difficultés particulières (luminosité, qualité et autres défauts). Dans certains cas, assez rares, les images ont été traitées individuellement.

Les Figures C.3 et C.4 montrent des exemples du résultat du traitement d'image pour les différentes espèces étudiées (directions transversale et tangentielle).

Tableau C.5. Détails sur les commandes utilisées pour chaque espèce.

Espèce	Procédure						Numéro d'images
	Seuillage		Ouverture directionnelle		Ouverture		
			Vertical	Horizontal	Nettoyage	Marqueur	
Tornillo (vaisseaux)	250	255	60	40	1	5	40
Bouleau (vaisseaux)	250	255	30	10	1	2	40
Hêtre (vaisseaux)	250	255	40	5	1	2	40
Cachimbo (vaisseaux)	250	255	70	8	2	2	40
Huayruro (vaisseaux)	250	255	30	10	1	3	40
Pumaquiro (vaisseaux)	250	255	150	40	1	4	40
Congona (vaisseaux)	250	255	40	5	1	3	40

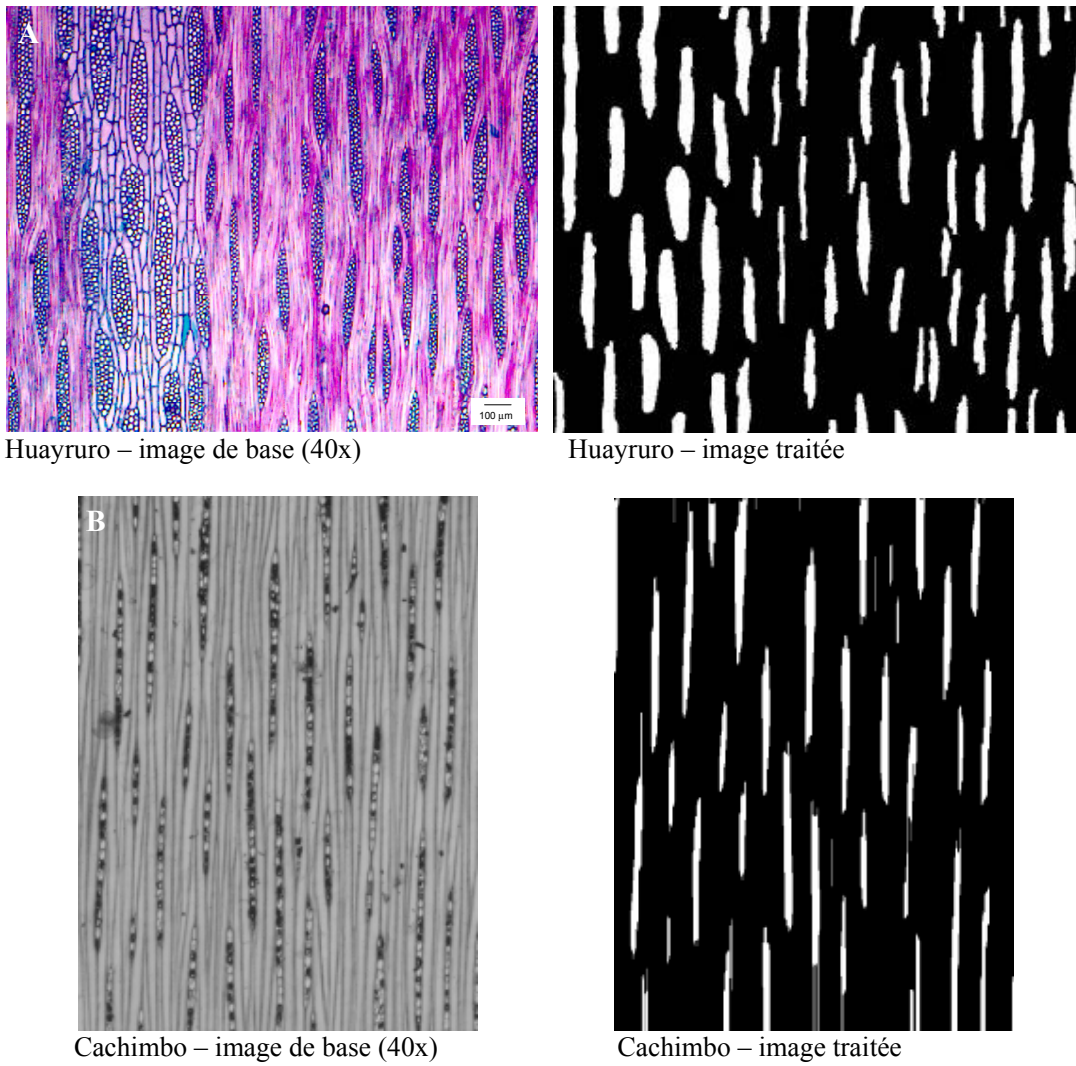


Figure C.3: Exemple de la segmentation des rayons pour l'espèce Huayruro (A) et cachimbo (B).

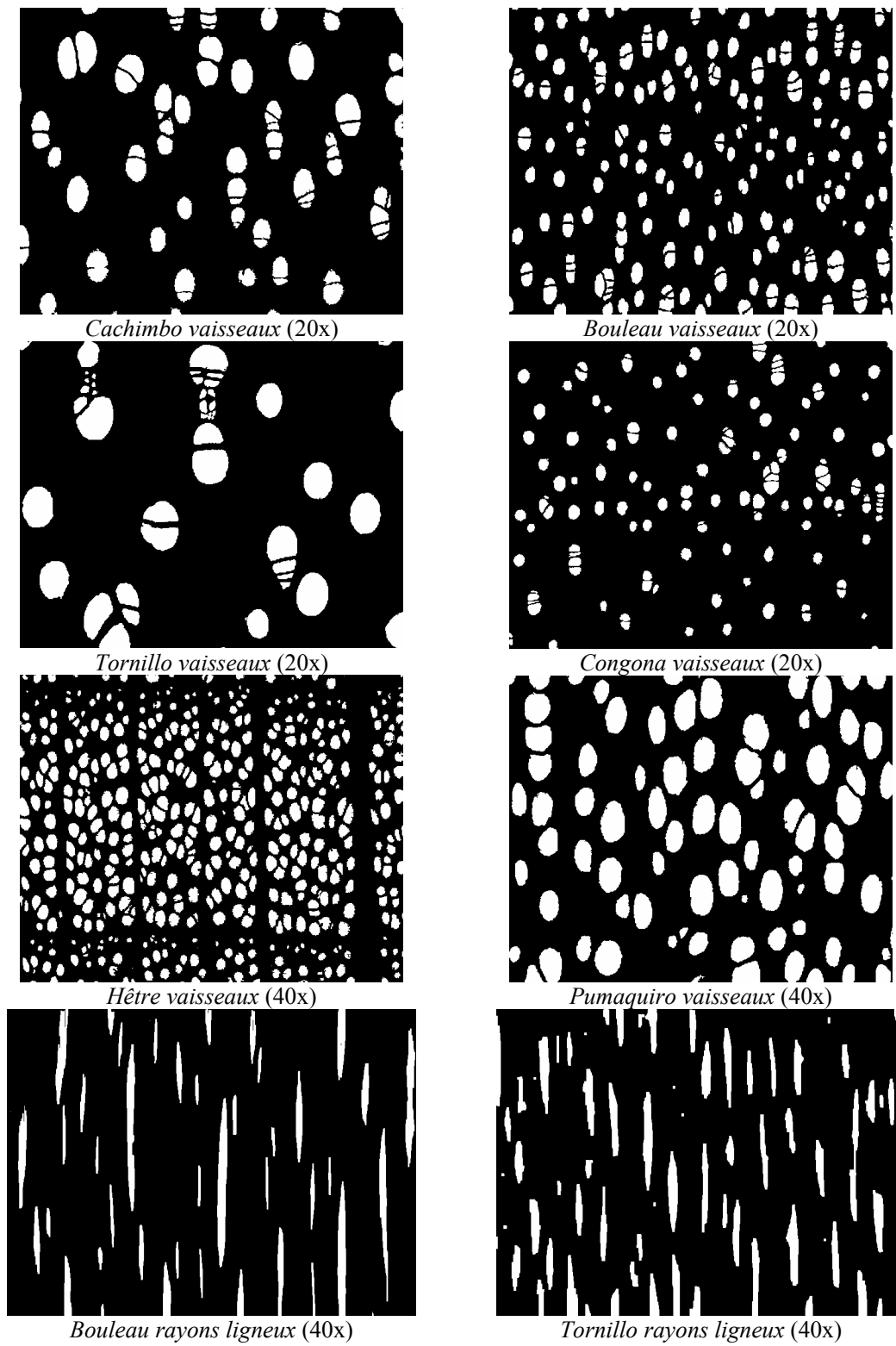


Figure C.4. Image segmentée type pour chacune des espèces et selon l'élément à analyser.

ANNEXE D : Étude des caractéristiques de la sorption du bois à l'aide du modèle Hailwood-Horrobin

RÉSUMÉ

Les valeurs d'humidité d'équilibre obtenues lors des essais de sorption ont été analysées à l'aide du modèle de sorption Hailwood-Horrobin. Dans ce modèle, l'eau sorbée peut être séparée en deux états: eau hydratée (M_h) et eau dissolue (M_s). Des données d'adsorption, de désorption à partir de la saturation des membranes et de désorption à partir de la saturation intégrale ont été analysées pour deux espèces tempérées et six espèces tropicales. Les proportions de M_h et M_s ont variées selon l'espèce, l'état de sorption, la présence de l'eau liquide lors de la désorption et le degré d'humidité de l'air. Le modèle HH a présenté un excellent ajustement avec les données expérimentales.

INTRODUCTION

De nombreuses théories ont été dérivées de la sorption des gaz et des solides, dont plusieurs peuvent être appliquées à la sorption de vapeur d'eau par le bois. Les isothermes de sorption sont généralement dépendantes de la température. Cinq types généraux d'isothermes de sorption ont été identifiés pour différents systèmes gaz-solide. Le bois présente une sorption de type 2, où plus d'une couche de vapeur est formée sur le solide et où les forces d'attraction entre la vapeur et le solide sont grandes (Simpson 1973).

L'adsorption d'humidité du bois est un processus dans lequel les molécules d'eau sont adsorbées par les groupes hydroxyles (ou groupes OH) des composantes du bois. Les groupes hydroxyles présents dans les régions cristallines du bois sont mutuellement liés aux groupes OH adjacents et ne sont donc pas disponibles pour se lier avec l'eau. D'autres groupes hydroxyles dans la surface cristalline et/ou dans les régions amorphes sont disponibles pour les liaisons avec l'eau (Skaar 1972). Les groupes OH des hémicelluloses et de la lignine sont d'une grande importance pour la création des liaisons lors de la sorption d'humidité (Cao et Kamdem 2004).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le chapitre 5 présente une description détaillée du matériel utilisé pour réaliser les essais de sorption. Les expériences ont été réalisées sur deux espèces tempérées : bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britton) et hêtre à grandes feuilles (*Fagus grandifolia* Ehrhart) ; et cinq espèces tropicales : tornillo (*Cedrelinga cateniformis* Ducke), congona (*Brosimum alicastrum* Swartz), cachimbo (*Cariniana domesticata* (C. Martius) Miers), pumaquiro (*Aspidosperma macrocarpon* C. Martius) et huayruro (*Robinia coccinea* Aublet).

Les données d'Arévalo (2002) obtenues par le bois d'acajou (*Swietenia macrophylla* King) ont aussi été analysées dans le présent travail. La masse volumique anhydre moyenne de l'acajou était de 514 kg m⁻³, avec un coefficient de variation de 10,2%.

ESSAIS

Tests de sorption

Le chapitre 2 présente une description complète des méthodes utilisées pour la réalisation des essais de sorption. Ces essais ont débuté à partir de la saturation intégrale et dans la présente étude, seules les conditions de sorption obtenues par la méthode des solutions salines saturées seront analysées. Ces désorptions ont été conduites à 25°C et les valeurs d'humidités relatives de l'air (HR) étudiées ont varié entre 33% et 90% HR.

Une description complète des essais réalisés sur le bois d'acajou est donnée par Arévalo (2002). Les essais de sorption ont été conduits à 25°C. L'adsorption a débuté à l'état anhydre et les essais de désorption ont débuté à partir de la saturation des membranes, soit en présence d'eau liée seulement.

Modèle de sorption Hailwood-Horrobin

Le modèle de Hailwood-Horrobin est basé sur le phénomène des réactions chimiques avec comme réactants le bois sec et l'eau. Le produit de la réaction est le bois hydraté (Merakeb et al. 2004). Le modèle assume que l'eau adsorbée existe dans deux états, soit l'eau hydratée (M_h) et l'eau dissolue (M_s) (Hailwood et Horrobin 1946). L'eau hydratée est plus fortement liée à des groupes hydroxyles. Une molécule de l'eau hydratée est liée à environ quatre groupes hydroxyles par des ponts hydrogènes, tandis qu'une molécule de l'eau dissolue est liée à tout au plus deux groupes hydrogènes (Norimoto et Yamata 1977).

L'équation de sorption du modèle de Hailwood-Horrobin est la suivante :

$$H_{\acute{e}q} = \frac{1800}{W} \left(\frac{k_1 k_2 h}{1 + k_1 k_2 h} + \frac{k_2 h}{1 - k_2 h} \right) \quad (D.1)$$

où: $H_{\acute{e}q}$ est l'humidité d'équilibre du bois (%), W est la masse moléculaire de la matière ligneuse requise pour lier une masse moléculaire d'eau (mol mol^{-1}), k_1 est la constante d'équilibre de la réaction entre l'eau dissolue libre et la matière ligneuse sèche, k_2 est la constante d'équilibre entre l'eau dissolue et la pression de vapeur externe et h est la pression relative de la vapeur.

Basée sur l'équation D.1, les quantités de l'eau hydratée (M_h) et de l'eau dissolue (M_s) peuvent être calculées par:

$$M_h = \frac{1800}{W} \left(\frac{k_1 k_2 h}{1 + k_1 k_2 h} \right) \quad (D.2)$$

$$M_s = \frac{1800}{W} \left(\frac{k_2 h}{1 - k_2 h} \right) \quad (D.3)$$

L'humidité d'équilibre ($H_{\acute{e}q}$) peut aussi être déterminée par l'équation D.4.

$$H_{\acute{e}q} = M_h + M_s \quad (D.4)$$

Selon Hailwood et Horrobin (1946), le niveau d'ajustement de l'équation de l'isotherme (D.1) avec les données expérimentales implique le calcul des meilleures valeurs pour les trois constantes k_1 , k_2 et W . Dans le but de faciliter ce calcul, l'équation D.1 peut aussi être décrite sous une forme parabolique simple :

$$\frac{h}{H_{\acute{e}q}} = A + Bh - Ch^2 \quad (D.5)$$

où: A , B et C sont obtenus à partir de $h/H_{\acute{e}q}$ en fonction de h , comme le montre la Figure D.1.

Les trois constantes k_1 , k_2 et W peuvent être calculées à partir de A , B et C (eqs. D.6 à D.8).

$$A = \frac{W}{1800} \left(\frac{1}{k_2(k_1 + 1)} \right) \quad (D.6)$$

$$B = \frac{W}{1800} \left(\frac{k_1 - 1}{k_1 + 1} \right) \quad (D.7)$$

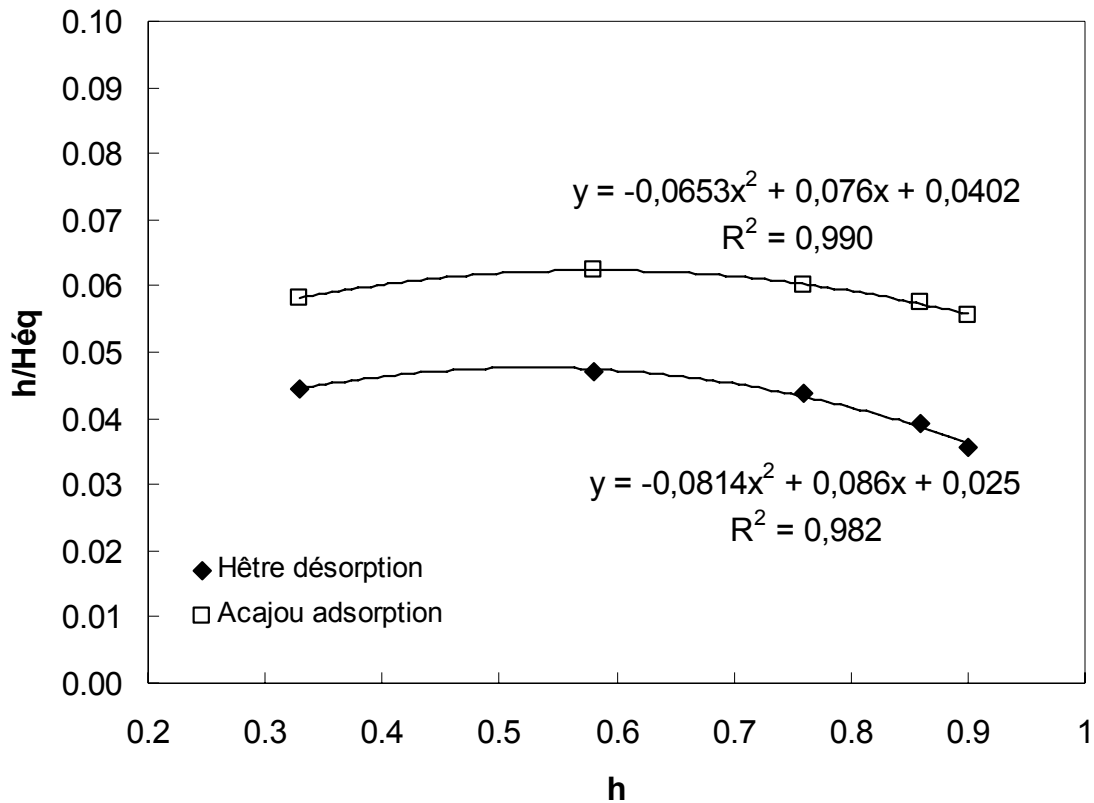


Figure D.1. Équation d' h/H_{eq} en fonction de h pour les données de désorption de hêtre et adsorption d'acajou. Les équations de régression donnent les valeurs de A, B et C (eq. D.5) pour les données de hêtre et d'adsorption de l'acajou.

$$C = \frac{Wk_1k_2}{1800(k_1 + 1)} \quad (D.8)$$

Le logiciel MatLab a été utilisé dans la détermination des valeurs de k_1 , k_2 et W à partir du système d'équations formé par D.6, D.7 et D.8.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs d'humidité d'équilibre des espèces étudiées sont montrées au Tableau D.1. Les données du Tableau D.1 ont été utilisées pour obtenir les paramètres de sorption calculés à partir du modèle de sorption de Hailwood-Horrobin (HH). Ces paramètres sont montrés au Tableau D.2. Le modèle de HH s'ajuste bien aux données expérimentales avec une valeur de R^2 entre 0,882 et 0,999. Les plus faibles valeurs de R^2 sont pour les espèces pumaquiro et huayruro dues au fait que pour ces espèces nous ne disposons pas de la valeur d'humidité d'équilibre à 33% RH (à cause d'un problème expérimental). Les valeurs de M_h et M_s en fonction de l'humidité relative de l'air sont montrées au Tableau D.3. Finalement, les humidités d'équilibre obtenues par le modèle HH à différents degrés d'HR sont montrées au Tableau D.4.

D'importantes différences de M_h et M_s sont observées entre espèces pour une même valeur d'HR. Ceci démontre la grande influence de la structure du bois et des substances extractibles sur les sites disponibles (groupes hydroxyles). Wangaard et Granados (1967) ont observé que la présence de substances extractibles a eu un faible effet sur M_h . Au contraire, M_s est très dépendante de la quantité d'extractibles. La sorption d'humidité dans les couches polymoléculaires (M_s) est réduite dans les bois présentant une grande quantité d'extractibles. Le Tableau D.3 confirme les résultats obtenus par Wangaard et Granados (1967) puisque les espèces tropicales (reconnues pour avoir une plus importante quantité de substances extractibles) ont eu des valeurs de M_s plus faibles que les espèces tempérées. L'influence de ces substances est plus prononcée avec l'augmentation du degré d'HR.

La Figure D.2 présente les valeurs de M_h , M_s et $H_{\text{éq}}$ obtenues en désorption pour les bois de hêtre et d'acajou. La plus grande différence entre ces deux espèces correspond à la quantité de l'eau dissolue (M_s) ce qui va influencer grandement la valeur d' $H_{\text{éq}}$. Cette figure montre à la fois l'effet des substances extractibles sur les sites de sorption du bois d'acajou et l'effet de la désorption en présence de l'eau liquide (hêtre).

Les données d'acajou montrent aussi l'hystérèse de la sorption où les valeurs d' $H_{\text{éq}}$ en désorption sont plus élevées qu'en adsorption (Figure D.3). La section 1.2.3 (Chapitre 1) donne des détails sur l'hystérèse de la sorption et décrit plusieurs théories qui l'expliquent. En particulier, on distingue différents types de sites de sorption actifs pendant l'adsorption et la désorption facilitant l'accès aux radicaux hydroxyles pour cette dernière (Urquhart et Williams 1924; Siau 1995). La Figure D.3 montre que les quantités de l'eau hydratée

(sorption monomoléculaire, M_h) et de l'eau dissolue (sorption polymoléculaire, M_s) sont effectivement plus élevées en désorption qu'en adsorption. Néanmoins, cette figure montre que les sites plus fortement liés aux radicaux hydroxyles (M_h) ont une plus grande influence sur l'hystérèse de la sorption.

À partir du modèle de HH, il est possible de déterminer par extrapolation le point de saturation des fibres (PSF). Dans ce modèle, ce point correspond à l'humidité d'équilibre à 100% HR. Le Tableau D.4 montre le PSF déterminé à partir du modèle de sorption et celui déterminé à partir de la méthode d'intersection du retrait volumique. En désorption, le PSF estimé par le modèle HH est toujours plus élevé que celui déterminé par la méthode d'intersection, avec des écarts entre 1,4 et 5%. L'inverse se produit à l'adsorption pour le bois d'acajou. Le fait que dans les paramètres du modèle HH la valeur la plus élevée soit celle en équilibre à 90% HR a affecté la précision de l'estimation du PSF, puisque celui-ci se situe dans une valeur d'HR au-dessus des limites de l'estimation du modèle.

CONCLUSIONS

Le modèle de sorption Hailwood-Horrobin a été appliqué à des valeurs de sorption de deux espèces tempérées et six espèces tropicales. Les proportions de l'eau hydratée (M_h) et de l'eau dissolue (M_s) ont variées selon l'espèce, l'état de sorption, la présence de l'eau liquide lors de la désorption et le degré d'humidité de l'air ambiant. Dans le présent travail, l'estimation du point de saturation des fibres par extrapolation du modèle Hailwood-Horrobin à 100% HR se révélée inappropriée.

Tableau D.1.1. Humidité d'équilibre (%) du bois à des différents teneurs d'humidité relative de l'air à 25°C.

Humidité relative (%)	Humidité d'équilibre (%)									
	Acajou ¹	Acajou ²	Tornillo ³	Bouleau ³	Congona ³	Hetre ³	Cachimbo ³	Pumaqui ³	Huayruro ³	
90	16,21	-	23,22	23,66	23,13	25,23	22,26	21,8	19,97	
86	14,91	17,98	20,44	21,40	20,75	21,87	20,40	19,2	18,37	
76	12,66	15,79	16,73	17,51	17,06	17,37	16,92	16,55	16,02	
58	9,29	12,07	12,11	12,36	12,57	12,37	12,25	12,37	12,09	
33	5,67	7,83	7,59	7,46	7,75	7,40	7,40	-	-	

¹ - adsorption;

² - désorption en présence d'eau liée seulement;

³ - désorption à partir de la saturation intégrale.

Tableau D.2. Paramètres de Hailwood-Horrobin pour les données de sorption à 25°C.

Espèces	A	B	C	R ² (4)	K1	K2	W	1800/W
Acajou ¹	0,040	0,076	0,065	0,990	3,947	0,642	229,64	7,84
Acajou ²	0,026	0,062	0,044	0,991	5,174	0,566	166,14	10,83
Tornillo ³	0,021	0,094	0,082	0,980	6,859	0,747	225,99	7,96
Bouleau jaune ³	0,028	0,070	0,066	0,998	4,420	0,725	200,25	8,99
Congona ³	0,024	0,077	0,067	0,979	5,481	0,711	201,51	8,93
Hêtre ³	0,025	0,086	0,081	0,982	5,451	0,773	224,36	8,02
Cachimbo ³	0,030	0,063	0,057	0,999	4,053	0,682	186,80	9,64
Pumaquiro ³	0,007	0,122	0,092	0,882	23,916	0,728	238,18	7,56
Huayruro ³	0,028	0,061	0,047	0,895	4,612	0,598	170,33	10,57

¹ - adsorption;

² - désorption en présence d'eau liée seulement;

³ - désorption à partir de la saturation intégrale;

⁴ - coefficient de détermination.

Tableau D.3. Valeurs de l'eau hydratée (M_h) et de l'eau dissolue (M_s) à 33%, 58%, 76%, 86% et 90% RH (25°C) obtenues à partir de l'équation de Hailwood-Horrobin.

Espèce	33% RH		58% RH		76% RH		86% RH		90% RH	
	M_h	M_s	M_h	M_s	M_h	M_s	M_h	M_s	M_h	M_s
Acajou ¹	3,57	2,10	4,66	4,64	5,16	7,46	5,37	9,65	5,45	10,71
Acajou ²	5,33	2,49	6,82	5,30	7,48	8,19	7,76	10,29	7,86	11,26
Tornillo ³	5,00	2,60	5,96	6,08	6,34	10,44	6,49	14,28	6,54	16,31
Bouleau jaune ³	4,62	2,83	5,85	6,53	6,37	11,04	6,60	14,90	6,68	16,90
Congona ³	5,02	2,74	6,19	6,27	6,68	10,50	6,88	14,05	6,95	15,87
Hêtre ³	4,67	2,75	5,69	6,52	6,11	11,42	6,29	15,90	6,35	18,33
Cachimbo ³	4,60	2,80	5,94	6,31	6,53	10,38	6,78	13,69	6,87	15,34
Pumaquiro ³	6,44	2,39	6,88	5,52	7,03	9,35	7,08	12,63	7,10	14,33
Huayruro ³	5,04	2,60	6,50	5,61	7,15	8,80	7,43	11,19	7,53	12,32

¹ - adsorption;

² - désorption en présence d'eau liée seulement;

³ - désorption à partir de la saturation intégrale.

Tableau D.4. Valeurs d'humidité d'équilibre (%) obtenues à partir de l'équation de Hailwood-Horrobin ($H_{\text{éq HH}}$) et à partir des essais de sorption à différentes teneurs en humidité relative de l'air à 25°C.

Espèce	33% RH		58% RH		76% RH		86% RH		90% RH		100% RH	
	$H_{\text{éq HH}}$	$H_{\text{éq}}$	$H_{\text{éq HH}}$	$H_{\text{éq}}$	$H_{\text{éq HH}}$	$H_{\text{éq}}$	$H_{\text{éq HH}}$	$H_{\text{éq}}$	$H_{\text{éq HH}}$	$H_{\text{éq}}$	PSF ⁴ _{HH}	PSF ⁵
Acajou ¹	5,67	5,67	9,31	9,29	12,62	12,66	15,02	14,91	16,16	16,21	19,6	20,7
Acajou ²	7,82	7,83	12,12	12,07	15,66	15,79	18,04	17,98	19,12	-	22,2	20,5
Tornillo ³	7,61	7,59	12,04	12,11	16,78	16,73	20,77	20,44	22,85	23,22	30,1	28,2
Bouleau jaune ³	7,45	7,46	12,37	12,36	17,41	17,51	21,50	21,40	23,57	23,66	30,6	29,2
Congona ³	7,76	7,75	12,46	12,57	17,18	17,06	20,93	20,75	22,82	23,13	29,1	24,0
Hêtre ³	7,41	7,40	12,21	12,37	17,54	17,37	22,19	21,87	24,68	25,23	33,8	30,9
Cachimbo ³	7,40	7,40	12,25	12,25	16,91	16,92	20,47	20,40	22,21	22,26	27,8	25,1
Pumaquiro ³	8,82	-	12,39	12,37	16,37	16,55	19,71	19,20	21,44	21,80	27,3	22,4
Huayruro ³	7,63	-	12,11	12,09	15,96	16,02	18,62	18,37	19,85	19,97	23,5	21,4

¹ - adsorption;

² - désorption en présence d'eau liée seulement;

³ - désorption à partir de la saturation intégrale;

⁴ - extrapolation du modèle HH jusqu'à 100% RH;

⁵ - estimation du PSF par la méthode d'intersection du retrait volumique entre 33% et 76% HR (tornillo, bouleau jaune, congona, hêtre, cachimbo, pumaquiro et huayruro) et intersection du gonflement volumique entre 33% et 76% HR pour le bois d'acajou.

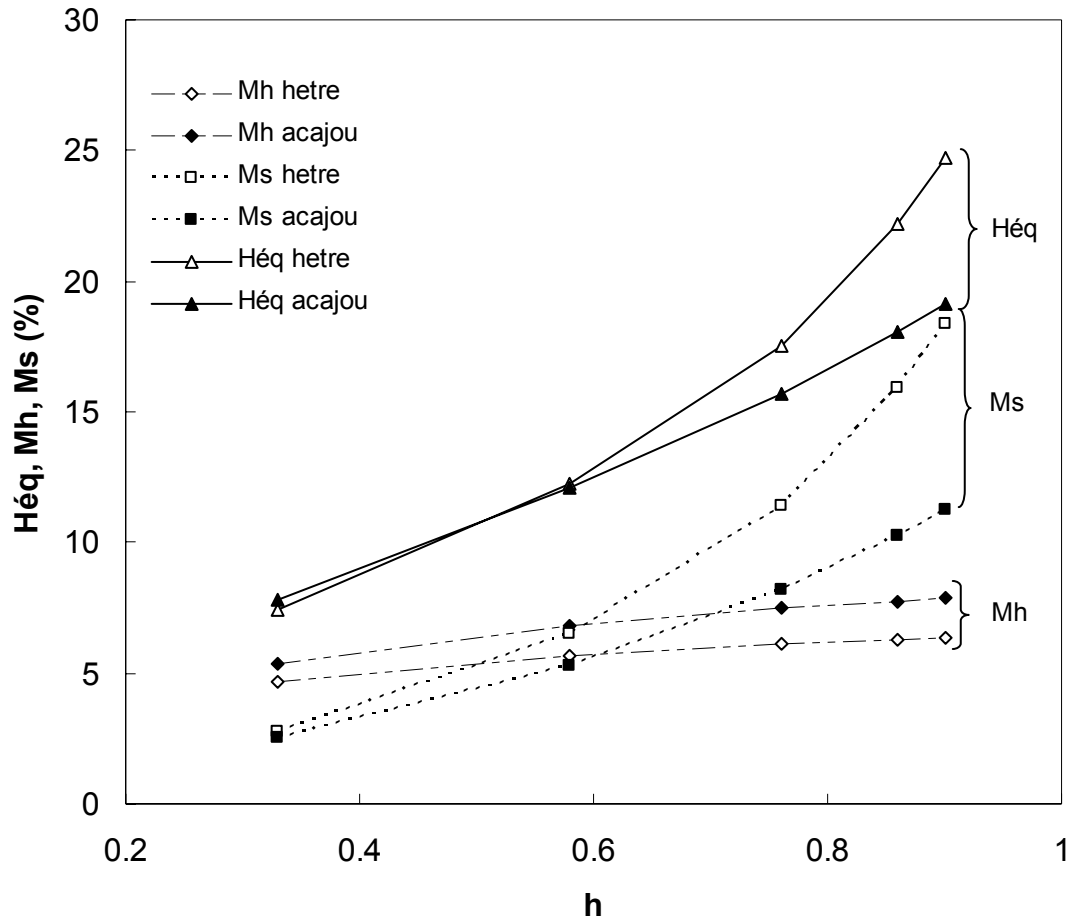


Figure D.2. Quantités des composantes de l'eau sorbée pendant la désorption (25°C) pour le bois d'hêtre et d'acajou (Mh = eau hydratée ; Ms = eau dissolue, Héq = humidité d'équilibre).

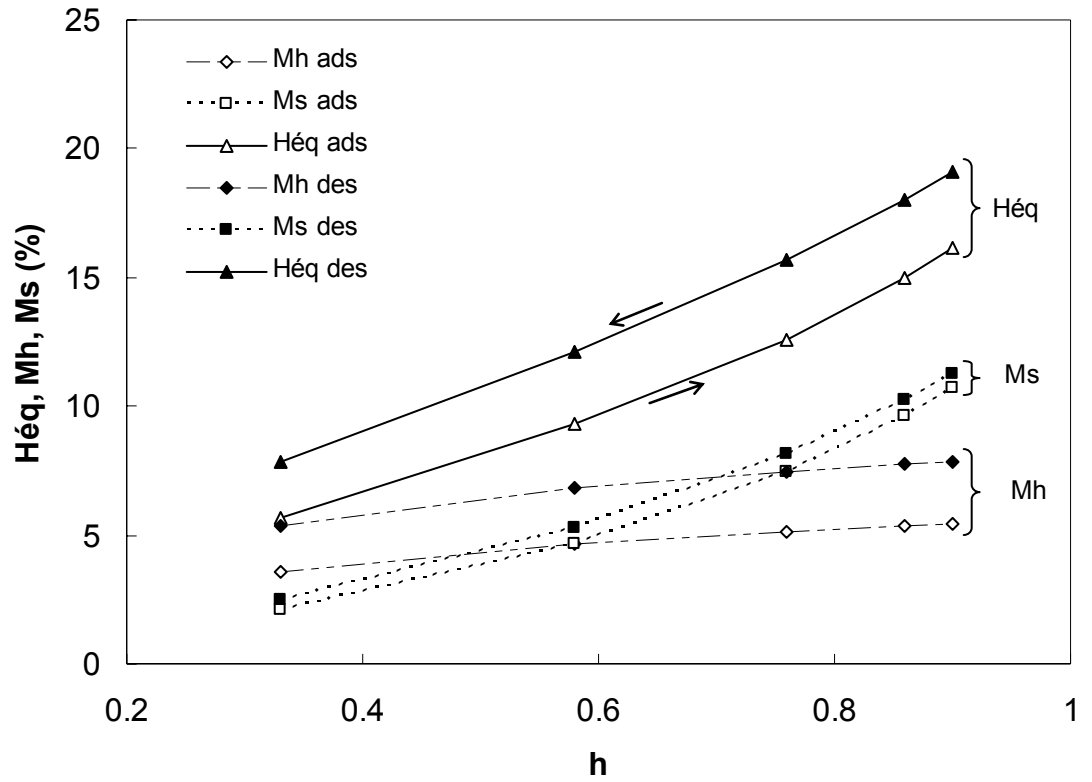


Figure D.3. Quantités des composantes de l'eau sorbée pour le bois d'acajou pendant l'adsorption (ads) et la désorption (des) à 25°C (Mh = eau hydratée; Ms = eau dissolue, Héq = humidité d'équilibre).