

Résumé

Les objets d'art patrimoniaux à base de bois détiennent une grande partie du patrimoine culturel marocain mobilier. Cependant, le processus de détérioration de ce patrimoine se poursuit mais leur préservation se heurte à de multiples difficultés. L'objectif de ce travail est de valoriser ce patrimoine en étudiant quatre types d'échantillons de chacune des deux espèces de biomatériau de bois vieilli, cèdre (tendre *ie* résineux) et arganier (dur *ie* feuillus), présentant des dates plus âgées (16^{ème}, 17^{ème} et 19^{ème} siècles) pour le premier et (17^{ème}, 18^{ème} et 20^{ème} siècles) pour le second, et enfin comparés à des références de dates récentes (21^{ème} siècle). La potentialité des techniques analytiques à caractère non-destructif combinant les deux spectroscopies vibrationnelles infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) en mode ATR et Raman à celles de diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS) a été explorée pour caractériser l'effet de la dégradation naturelle sur la composition chimique (cellulose, hémicellulose et lignine) des deux types de bois vieillis, de différencier entre les différents échantillons en terme de composition chimique, de suivre l'état de dégradation de leur structure macroscopique et microscopique tout en évaluant le degré d'altération des fibres celluloses par calcul des indices de cristallinité CrI. L'analyse par spectroscopie vibrationnelle IR et Raman nous ont été d'un grand secours dans l'élucidation de la structure chimique et le suivi de l'altération des biopolymères affectés (cellulose, hémicellulose et lignine). Ces derniers influencés par les facteurs environnementaux et le temps prolongé de l'exposition, sont souvent manifestés par la régression de leurs bandes caractéristiques, évoluant vers la formation de nouveaux chromophores de type quinone, Ar-CO-Ar, Ar-CO-C=C (cas de lignines dégradées) ou en carbonyle acide (cas de l'hémicellulose et cellulose détériorées) pouvant se transformer en C=O ester. La technique de DRX a été très utile dans la caractérisation moléculaire de la cellulose permettant de déterminer les taux des phases cristallines (moins réactives) et amorphes par estimation des indicateurs de cristallinité et de suivre l'état de l'altération des fibres celluloses (réduction de CrI) ainsi que le polymorphisme engendré. L'étude morphologique et élémentaire par MEB-EDS a permis de déterminer les changements au niveau des surfaces du réseau de fibres qui dépendent de l'âge et du temps d'exposition de l'échantillon, d'informer sur la contribution des microorganismes dans le processus d'altération avancé, principalement dans les échantillons les plus âgés (16^{ème} et 17^{ème} siècle) et enfin de confirmer et appuyer les précédentes analyses par un apport exact au niveau de la variation de la composition élémentaire (organique et inorganique) influencée par l'effet du vieillissement et de l'âge. Cette approche multi-analytique a montré que le bois de cèdre (tendre) est caractérisé par une structure de lignine simple constitué majoritairement par un squelette de type guaïacyle (alcool coniférylique) alors que celui du bois d'arganier (dur) présente une structure de lignine plus complexe constitué par la matrice guaïacyle-syringyle (alcool coniférylique et sinapylique) où se manifestent des vaisseaux et des rayons multisériés. Les résultats obtenus ont été corrélés et sont d'une grande importance pour la communauté des conservateurs et restaurateurs permettant de mieux cerner l'état de détérioration de ces types de biomatériaux afin de contribuer à leur préservation dans le futur.

Mots clés : cèdre (bois tendre), arganier (bois dur), IRTF, Raman, DRX, MEB-EDS, biopolymère, lignine, cellulose, hémicellulose, caractérisation, vieillissement naturel, patrimoine culturel.

Abstract

Wooden materials used in the archaeological sector constitute a large part of Moroccan culture heritage. However, the deterioration process of this heritage continues, and the progress of the restoration work is facing many difficulties. The aim of this research is valorizing this heritage through studying four samples of bio-material of cedar wood (softwood) pertaining to the 16th, 17th, 19th and 21st centuries, and argan wood (hardwood) pertaining to the 17th, 18th, 20th et 21st centuries. The potentiality of non-destructive analytical techniques combining both attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and Raman vibrational spectroscopies, with X-ray Diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled to the energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), was explored to characterize the effect of natural degradation process on the chemical composition (cellulose, hemicellulose and lignin) of both types of aged wood, to differentiate between different samples in terms of chemical composition, follow the state of degradation of their macroscopic and microscopic structure through evaluating the degree of alteration of the cellulosic fibers by calculation of CrI crystallinity indexes. Analysis by IR and Raman vibrational spectroscopies has been a great help in elucidating the chemical structure and monitoring of the alteration of the affected biopolymers (cellulose, hemicellulose and lignin). The latter's, influenced by environmental factors and the prolonged age of exposure, and often manifested by the regression of their characteristic bands, evolving towards the formation of new chromophores as quinone, Ar-CO-Ar, Ar-CO-C=C (case of degraded lignin) or acidic carbonyl (case of deteriorated hemicellulose and cellulose) which can be transformed into C=O ester. The XRD technique was useful for cellulose molecular characterization in order to determine the levels of crystalline (less reactive) and amorphous phases by estimating crystallinity indicators, and to follow the state of cellulosic fiber alteration (reduction of CrI %) as well as the generated polymorphism. The morphological and elementary study by MEB-EDS made it possible to determine the changes in the fiber network surfaces that depend on the age and the exposure time of the sample, to inform on the contribution of microorganisms in the advanced alteration process mainly in the oldest samples (16th and 17th centuries) and finally to confirm and support the previous analyzes by an exact contribution to the variation of the elemental composition (organic and inorganic) influenced by the effect of aging and age. This multi-analytical approach has shown that cedar wood (softwood) is characterized by a simple lignin structure consisting mainly of a guaiacyl-type (coniferyl alcohol) while argan wood (hardwood) has a complex lignin structure constituted by the guaiacyl-syringyl matrix (coniferyl and sinapyl alcohol) where vessels and multiseriate rays are manifested. The results obtained have been correlated and are of great importance for the conservator's community to better understand the state of deterioration of these types of biomaterials in order to contribute to their preservation in the future.

Key words: Cedar (softwood), argan (hardwood), ATR-FTIR, Raman, XRD, SEM-EDS, biopolymer, cellulose, lignin, hemicellulose, characterization, natural weathering, cultural heritage.

Liste des abréviations

AGU : Unités de D-anhydroglucopyranose

at.% : Pourcentage atomique

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

a.u : Unité arbitraire (arbitrary units)

BTP : Bâtiment et travaux publics

CMC : Cellulose microcristalline

CrI : Indice de cristallinité

D_{hkl} : Taille des cristallites

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DP : Degré de polymérisation

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)

EDS : Spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie

FWHM : Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)

HBI : Intensité des liaisons hydrogènes (Hydrogen Bond Intensity)

H. R : Humidité relative

ICOM : Conseil international des musées (The International Council of Museums)

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

LOI : Indice d'ordre latéral (Lateral Order Index)

MEB : Microscopie électronique à balayage

MFC : Microfibrilles de cellulose

NaOH : Hydroxyde de sodium

NCC : Nanoristaux de cellulose

NFC : Nanofibrilles de cellulose

PSF : Point de saturation des fibres

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SFG : Spectroscopie par génération des fréquences (Sum frequency generation spectroscopy)

TCI : Indice de cristallinité total (Total Crystalline Index)

UNESCO : Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization)

UV : Ultra-Violet

Wt.% : Pourcentage massique

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

DÉDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
R ésum é	iii
Abstract	iv
Liste des abr éviations	v

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Revue bibliographique sur le mat ériau bois

Introduction	4
A. Bois et patrimoine	4
I. G énéralit és sur le patrimoine	4
II. Bois du patrimoine	6
B. Nature du bois	8
I. Feuillus	9
II. Résineux	10
C. Étude de deux types de bois : c èdre et arganier	11
I. Bois de c èdre (<i>Cedrus atlantica</i>)	11
I.1. Classification botanique	11
I.2. Distribution géographique du bois de c èdre	12
I.3. Bois de c èdre comme source d'activités économiques	12
I.4. Caract éristiques du bois de c èdre	13
I.4.1. Caract éristiques physiques et m écaniques	13
I.4.2. Caract éristiques chimiques	14
II. Bois d'arganier (<i>Argania spinosa</i>)	14
II.1. Classification botanique	14
II.2. Distribution géographique du bois d'arganier.....	15
II.3. Bois d'arganier comme source d'activités économiques	15
D. Structure anatomique du bois	16
I. Structure macroscopique	17
II. Microstructure	19
III. Ultrastructure	20
E. Composition chimique	22

I. Cellulose.....	23
I.1. Généralités	23
I.2. Polymorphes de la cellulose	24
II. Hémicellulose	25
II.1. Généralités.....	25
II.2. Monomères de l'hémicellulose	26
III. Lignine	28
III.1. Généralités	28
III.2. Monolignols de la lignine	29
IV. Extractibles	32
V. Matières minérales	33
F. Durabilité du bois	33
G. Vieillesse artificielle	35
H. Facteurs environnementaux responsables de l'altération du bois	35
I. Agents physico-chimiques	36
I.1. Température.....	36
I.2. Humidité	37
I.3. Lumière.....	37
II. Agents biologiques	39
II.1. Champignons.....	39
II.1.1. Pourriture brune "brown rot"	39
II.1.2. Pourriture blanche "White rot"	39
II.1.3. Pourriture molle.....	39
II.2. Bactéries	40
II.3. Insectes	40
I. Dégradation des composés lignocellulosiques	40
I. Mécanismes de Dégradation de la cellulose	40
I.1. Hydrolyse de la cellulose.....	41
I.2. Oxydation de la cellulose	42
II. Dégradation de l'hémicellulose	43
III. Dégradation de la lignine	43
J. Préservation et protection du bois	44
K. Étude structurale de la cellulose et évaluation de son taux de cristallinité.....	45

I. Étude structurale des chaînes de la cellulose par diffraction des rayons X	45
I.1. Caractérisation des microfibrilles, nanofibrilles, nanocristaux et cristallites de la cellulose	45
I.1.1. Microfibrilles de la cellulose (MFC)	46
I.1.2. Nanofibrilles de la cellulose (NFC)	46
I.1.3. Nanocristaux de la cellulose (NCC)	46
I.2. Évaluation de la taille des cristallites de cellulose	46
I.2.1. Cristallite de la cellulose I_{β}	47
I.2.2. Cristalline de la Na-cellulose IV	48
I.2.3. Cristallite de la cellulose traitée	49
II. Caractéristiques structurales des polymorphes de la cellulose (I, II, III et IV) par diffraction des rayons X	50
II.1. Cellulose I (I_{α} et I_{β})	50
II.2. Cellulose II	52
II.3. Cellulose III	54
II.4. Cellulose IV	55
III. Évaluation du taux de cristallinité de la cellulose	56
III.1. Détermination de l'indice de cristallinité par diffraction des rayons X	57
III.1.1. Méthode de calcul d'Hermans	57
III.1.2. Méthode de calcul empirique de Segal	57
III.1.3. Méthode d'Hult	58
III.2. Détermination de l'indice de cristallinité par spectroscopie vibrationnelle IR	58
III.3. Détermination de l'indice de cristallinité par spectroscopie vibrationnelle Raman	58
III.4. Détermination de l'indice de cristallinité par spectroscopie de génération de fréquences (SFG)	59
Conclusion	59

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Introduction	60
A. Échantillonnage	61
I. Cèdre (<i>Cedrus atlantica</i>)	61
II. Arganier (<i>Argania spinosa</i>)	63
B. Techniques instrumentales de caractérisation	65
I. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	65

I.1. Généralités	65
I.2. Protocole expérimental	66
II. Spectroscopie Raman	66
II.1. Généralités	66
II.2. Protocole expérimental	67
III. Diffraction des rayons X (DRX)	67
III.1. Généralités	67
III.2. Protocole expérimental	69
IV. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS)	70
IV.1. Généralités	70
IV.2. Protocole expérimental	71
IV.2.1. Analyse des échantillons par MEB-EDS	71
IV.2.2. Procédure de métallisation	71
Conclusion.....	71

Chapitre III : Etude par spectroscopie vibrationnelle IRTF et Raman du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) et arganier (*Argania spinosa*)

Introduction	73
A. Analyse par spectroscopie infrarouge du bois de cèdre et arganier	74
I. Analyse par spectroscopie infrarouge du bois de cèdre.....	74
I.1. Caractérisation structurelle du bois de cèdre par IRTF	74
I.1.1. Caractérisation de la cellulose et de l'hémicellulose	77
I.1.2. Caractérisation de la lignine	79
I.2. Évaluation de l'effet de la dégradation naturelle sur la structure du bois de cèdre....	80
I.2.1. Étude de la dégradation de cellulose et hémicellulose	80
I.2.2. Étude de dégradation des lignines	83
II. Analyse par spectroscopie infrarouge du bois d'arganier	85
II.1. Caractérisation du bois d'arganier par IRTF	85
II.1.1. Caractérisation de la cellulose et l'hémicellulose	87
II.1.2. Caractérisation des lignines	89
II.2. Évaluation de l'effet de la dégradation naturelle sur la structure du bois d'arganier	89
II.2.1. Dégradation de la cellulose et l'hémicellulose	89
II.2.2. Dégradation des lignines	92

III. Étude comparative entre le bois de cèdre (tendre) et arganier (dur) par spectroscopie infrarouge	94
III.1. Différences chimiques au niveau de la cellulose et l'hémicellulose du bois de cèdre et arganier	97
III.2. Différences structurales au niveau des lignines (cèdre et arganier)	98
B. Analyse par spectroscopie Raman de deux types d'espèces (cèdre et arganier)	101
I. Analyse par spectroscopie Raman du bois de cèdre	101
I.1. Caractérisation de la cellulose et hémicellulose par Raman	102
I.2. Caractérisation des lignines par Raman	104
II. Analyse par spectroscopie Raman du bois d'arganier	105
II.1. Caractérisation structurale de la cellulose et hémicellulose par spectroscopie Raman	107
II.2. Caractérisation structurale des lignines par spectroscopie Raman	108
III. Etude comparative des deux types de bois par spectroscopie Raman	109
III.1. Différences structurale au niveau de la cellulose et l'hémicellulose	110
III.2. Différences structurale au niveau des lignines	111
Conclusion	112

Chapitre IV : Etude de la dégradation naturelle du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) et arganier (*Argania spinosa*) : Caractérisation et suivi par diffraction des rayons X

Introduction	114
A. Analyse par diffraction des rayons X du bois de cèdre	115
I. Détermination des plans cristallographiques	115
II. Évaluation de l'indice de cristallinité	118
III. Évaluation de la taille des cristallites D_{hkl}	120
B. Analyse par diffraction des rayons X du bois d'arganier	122
I. Détermination des plans cristallographiques	122
II. Évaluation de l'indice de cristallinité	125
III. Evaluation de la taille des cristallites D_{hkl}	127
C. Étude comparative	130
I. Détermination des plans cristallographiques	130
II. Indice de cristallinité	133
III. Evaluation de la taille des cristallites D_{hkl}	135
Conclusion	137

Chapitre V : Analyse par MEB-EDS du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) et arganier (*Argania spinosa*)

Introduction	139
A. Analyse par microscopie MEB-EDS du bois de cèdre	140
I. Caractérisation du bois de cèdre à l'état non dégradé par MEB-EDS.....	140
I.1. Caractérisation morphologique du bois de cèdre à l'état non dégradé par microscopie électronique à balayage	140
I.2. Caractérisation élémentaire du bois de cèdre à l'état non dégradé par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)	142
II. Étude de l'effet de la dégradation naturelle sur le bois de cèdre	144
II.1. Analyse morphologique du bois de cèdre à l'état dégradé par microscopie électronique à balayage (MEB).....	144
II.2. Analyse élémentaire du bois de cèdre à l'état dégradé par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)	146
B. Analyse par microscopie MEB-EDS du bois d'arganier	148
I. Caractérisation du bois d'arganier à l'état non dégradé	148
I.1. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)....	148
I.2. Caractérisation élémentaire par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)	150
II. Étude de l'effet de la dégradation naturelle sur le bois d'arganier.....	152
II.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	152
II.2. Analyse élémentaire par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)	155
C. Étude comparative.....	157
I. Comparaison morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	157
II. Comparaison élémentaire par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)	160
Conclusion.....	162
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	164
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	167
ANNEXES.....	188

INTRODUCTION GENERALE

Le Maroc est l'un des pays qui possède une richesse et une diversité du patrimoine national qu'il soit culturel ou naturel qui joue un rôle primordial dans la préservation de l'identité nationale et le développement durable. Cette diversité des affluents du Royaume du Maroc contribue à l'enrichissement et à la valorisation de la culture nationale du fait que ce patrimoine fait partie intégrante du patrimoine de l'humanité toute entière.

La valorisation du patrimoine culturel apporte une contribution importante aux richesses matérielles et spirituelles du monde. C'est un facteur d'identité qui constitue aujourd'hui un élément fondamental de notre conscience nationale et une richesse transmissible qui porte nos valeurs et principes communs aux générations futures. Matériel ou immatériel, il représente des valeurs qui contribuent à l'éducation et la culture sociale de la société. Il exerce également un fort impact économique car, comme l'environnement naturel, il constitue une condition préalable fondamentale d'une industrie touristique dynamique. La conscience de la valeur du patrimoine culturel pour la consolidation de l'identité nationale est de plus en plus partagée par les différentes composantes de la société. Elle émerge, comme dans d'autres pays, au moment où ce même patrimoine fait l'objet de pressions diverses, fortes et inédites.

Afin d'éviter la destruction involontaire de ce patrimoine, il est important de renforcer le travail en cours sur la carte archéologique du pays. Il importe également de multiplier les classements pour une plus grande protection juridique et de renforcer la gestion transversale des biens patrimoniaux (monuments, édifices, ensembles architecturaux...) afin d'empêcher la déperdition de ressources patrimoniales non renouvelables. Cependant, même le souci de la préservation et de la transmission d'éléments et de formes d'expression culturelle existent dans l'histoire du Maroc, la préservation du patrimoine culturel est aujourd'hui plus qu'une nécessité une urgence. Elle requiert une plus grande implication des acteurs publics et privés. Il s'agit à la fois de protéger les acquis et d'identifier les éléments de la culture matérielle et immatérielle qui doivent être sauvegardés.

Depuis l'antiquité les matériaux en bois utilisés dans le secteur artisanal constituent une partie essentielle de la civilisation mondiale qui attire l'attention des visiteurs, des chercheurs et des scientifiques du monde entier, car ils reflètent les caractéristiques culturelles et l'identité de nombreux peuples et leurs histoires. Ces matériaux sont biodégradables et exposés en permanence aux phénomènes de dégradation favorisés par la nature

environnementale, chimique et/ou microbienne. L'ampleur de la détérioration dépend de l'environnement dans lequel le matériau est inséré. Plusieurs conditions environnementales contribuent de manière significative à la dégradation du bois, telles que l'humidité, la température, l'irradiation solaire (UV), la pollution atmosphérique, ainsi que des paramètres d'ordre biologique.

Le processus de dégradation peut affecter la chaîne principale et/ou les chaînes latérales, ce qui entraîne des pertes de matière irréversibles. Ainsi, compte tenu du mécanisme de dégradation, il convient de prendre en compte les modifications spontanées de la structure de la cellulose cristalline induites par l'environnement extérieur. Indépendamment de la complexité du bois, les deux principales voies chimiques de dégradation sont l'hydrolyse et l'oxydation. Cependant, afin de surveiller ce processus de dégradation principalement imputable à la décomposition des fibres lignocellulosiques et de fournir des informations précieuses sur leurs structures, différentes approches combinant les techniques analytiques à caractère non-destructif et non-invasif ont été réalisées. En outre, la simplicité de mesure et la possibilité de nombreuses répétitions, qui augmentent considérablement la fiabilité et la précision des données, constituent un autre avantage du caractère non destructif.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'étude du bois archéologique en analysant deux types de bois Marocain : le cèdre (*Cedrus atlantica*) du 16^{ème}, 17^{ème}, 19^{ème} et 21^{ème} siècle, et l'arganier (*Argania spinosa*) datant du 17^{ème}, 18^{ème}, 20^{ème} et 21^{ème} siècles. La stratégie analytique multiple adoptée est basée sur l'utilisation des techniques suivantes: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie Raman, diffraction des rayons X (DRX), et microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS).

Ce présent mémoire est subdivisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre, exposera une revue de la littérature sur le bois archéologique d'origine marocain, la description de ce matériau d'une manière générale ainsi qu'une synthèse générale de la littérature sur son anatomie, sa structure et sa composition chimique. Un bref aperçu sur la durabilité et le vieillissement artificiel du matériau bois ainsi qu'une description détaillée de différents facteurs environnementaux responsables de l'altération des composés lignocellulosiques (cellulose, hémicellulose et lignine) ont été abordés. Ensuite, sur la préservation et la protection du bois archéologique. Le chapitre se terminera par une rapide synthèse bibliographique sur la caractérisation de différents polymorphes de la cellulose ainsi que l'évaluation du taux de cristallinité par diffraction des rayons X (DRX).

Le second chapitre sera dédié aux matériels et méthodes en décrivant la partie échantillonnage et techniques instrumentales.

Le troisième chapitre "Étude vibrationnelle du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) et d'arganier (*Argania spinosa*) : Application de la spectroscopie IRTF et Raman" de deux types de bois : cèdre (*Cedrus atlantica*) et arganier (*Argania spinosa*), présentera les résultats relatifs à la caractérisation structurale et moléculaire de ces deux types de bois menée par IRTF et Raman en analysant leurs parties internes (parties non dégradées). Il s'intéresse aussi à l'évaluation de l'effet de la dégradation naturelle en analysant les parties externes (dégradées) des échantillons.

Le quatrième chapitre sera consacré à la caractérisation et l'étude de la dégradation naturelle du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) et arganier (*Argania spinosa*) par DRX. Il sera réservé à l'étude de la cristallinité de la cellulose en se basant sur l'étude de trois paramètres : l'intensité des pics caractéristiques de la cellulose à l'état cristallin et amorphe, l'indice de cristallinité (CrI%) et la taille des cristallites (D_{hkl}).

Le cinquième chapitre portera sur l'étude morphologique et élémentaire par MEB-EDS de deux types de bois.

Et enfin, le mémoire se terminera par une conclusion générale résumant les points essentiels et présentant certaines perspectives.

Introduction

Le bois est un matériau organique, utilisé depuis longtemps par l'Homme, et considéré comme matière ligneuse et compacte offrant une richesse d'aspect inégalée et ne nécessitant que peu d'énergie pour sa mise en œuvre.

Ce chapitre a pour but de donner une description détaillée du matériau bois en tant que source naturelle utilisé pour la production des objets patrimoniaux, sa nature (classification botanique) et son anatomie à l'échelle macroscopique et microscopique. Il présente également les caractéristiques principales de deux types de bois : cèdre (*Cedrus atlantica*) et arganier (*Argania spinosa*), leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs dénominations

Nous mettons aussi un accent particulier sur l'étude détaillée de la composition chimique du bois, en décrivant les substances macromoléculaires (cellulose, hémicelluloses et lignine), ainsi que les composés à faibles quantités (extractibles, protéines...). Une partie de ce chapitre sera consacré à une synthèse sur les différents travaux et contributions publiés sur les études consacrées à la durabilité de bois et quelques exemples de traitements de conservation.

Une description exhaustive sur les différents agents de dégradation (physico-chimiques et biologique) du matériau bois sera explicitée dans ce chapitre, ainsi que les différents mécanismes de détérioration de la cellulose et la lignine comme l'hydrolyse et l'oxydation. L'effet de la dégradation sur la structure de la cellulose, hémicellulose et lignine peut être évalué par différentes méthodes spectroscopiques à caractère non destructive. Pour la cellulose, la diffraction des rayons X est la méthode la plus adéquate pour l'identifier et évaluer sa cristallinité. Par conséquent, ce chapitre exposera ainsi les études (travaux de la littérature) menées sur l'identification des polymorphes de la cellulose et les méthodes d'évaluation du taux de cristallinité de la cellulose native présent dans le bois.

A. Bois et patrimoine

I. Généralités sur le patrimoine

Selon la convention de l'UNESCO adoptée en 1972, le patrimoine est connu par les deux composantes: le patrimoine naturel et le patrimoine culturel [1, 2]. Le patrimoine naturel comprend des sites, des monuments naturels, formations géologiques et physiographiques, ainsi que des zones strictement délimitées constituant l'habitat d'espèces animales et végétales menacées. Le patrimoine culturel, quant à lui, inclut des monuments comme les

œuvres architecturales, les œuvres de sculpture ou de peinture monumentales, les éléments ou structures de caractère archéologique, des inscriptions, des grottes et des groupes d'éléments, ou des ensembles de groupes de constructions isolées ou réunies et enfin des sites dus aux œuvres de l'Homme ou aux œuvres conjuguées par l'Homme et la nature [1, 2].

Les individus prennent conscience de connaître leur passé pour la recherche de l'identité, de ce sentiment d'appartenance à un groupe, à une culture, et une civilisation. Le patrimoine leur fait comprendre comment la société dont ils sont originaires s'est organisée pour survivre, avec son génie et son courage.

Le patrimoine joue un rôle essentiel dans le développement de la ville en redynamisant l'activité économique et en développant l'attractivité touristique du territoire. D'ailleurs, on dénombre plusieurs cas de villes qui ont misé sur leur patrimoine et sur l'activité culturelle pour sortir de crises économiques et sociales : Fès, Essaouira, Taroudante, Marrakech, Ouarzazat, sont quelques villes marocaines qui ont investi dans ce genre de développement. Ces dernières ont pratiqué des politiques culturelles de valorisation et de réhabilitation de leur patrimoine, de promotion et de subvention, et ont réussi finalement à changer leur paysage économique et social.

Pour le patrimoine culturel, l'une des définitions les plus succinctes et les plus pertinentes est celle proposée par l'ICOM en 2002 : «Tout concept ou objet, naturel ou artificiel, jugé présenter une valeur esthétique, historique, scientifique ou spirituelle» [1]. Les principales composantes du patrimoine culturel sont : le patrimoine culturel matériel (mobilier, immobilier et subaquatique) [3], et le patrimoine culturel immatériel (traditions orales, arts du spectacle, rituels...).

Le patrimoine culturel, appelé aussi héritage culturel consiste en la civilisation, l'histoire, l'identité culturelle et la mémoire collective à préserver et à transmettre aux générations futures. Ce patrimoine représente des valeurs qui contribuent à l'éducation et à la culture sociale de la société et génère un fort impact économique grâce à une industrie touristique dynamique [3]. Il désigne tout objet ou ensemble, matériel ou immatériel, qu'une collectivité reconnaît pour ses valeurs de témoignage et de mémoire historique, en faisant ressortir la nécessité de le protéger, de le conserver, de se l'approprier, de le mettre en valeur et de le transmettre aux générations futures.

II. Bois du patrimoine

Depuis l'antiquité, l'art du bois occupe une place très importante dans l'architecture et dans le mobilier. Le bois a été utilisé par les humains pendant des milliers d'années comme outils, combustible, armes, structures et loisirs.

Au Maroc, l'unique musée privé spécialisé dans les arts et métiers du bois est le musée Nejjarine. Il est installé à l'intérieur d'un bâtiment historique (Fondouk Nejjarine) érigé en 1711 à la ville de Fès. Il est désormais inscrit sur la liste du patrimoine mondiale de l'UNESCO. C'est un endroit spécial qui offre une vision singulière du savoir-faire et de la dextérité des artisans et maîtres d'œuvres marocains.

C'est un véritable projet pilote en matière de restauration et de réhabilitation du patrimoine culturel national, et un vrai centre de formation des métiers d'arts traditionnels. Il contient de sublimes pièces de bois (Fig. I.1) telles que des outils de menuiserie, des instruments de musique, des armes ainsi que des objets de culte comme des chapelets et des objets de la vie quotidienne.



Figure I.1 : Exemples des outils patrimoniaux à base de bois conservés dans le musée d'Agadir (d : modèles d'acte de mariage et vente écrits sur des planches en bois en encre traditionnelle au 18^{ème} siècle, e : porte de grenier appartenant au 19^{ème} siècle) et le Fondouk Nejjarine à la ville de Fès (a: outils de cordonnerie appartenant au début du 20^{ème} siècle, b: pot Saharien du 19^{ème} siècle, c: porte d'intérieur du 19^{ème} siècle).

Le Maroc dispose d'autres musées qui ne sont pas spécialisés en bois mais ils contiennent des objets patrimoniaux à base de ce matériau. Parmi ces musées on cite :

Musée Mouassine à Marrakech : Le musée Mouassine est installé dans une maison des 17-18^{ème} siècles à Marrakech, caractérisé par des plafonds en bois (Fig. I.2), il expose les arts qui évoquent le Maroc : arts décoratifs, arts du quotidien, musique, images.



Figure I.2 : Plafond en bois du musée Mouassine à Marrakech.

Musée du Judaïsme marocain à Casablanca : Le musée du Judaïsme marocain est le premier et le seul musée dédié à la culture juive en Afrique du Nord et au Moyen-Orient. Situé dans la ville de Casablanca, ce musée offre aux visiteurs une immersion totale dans la culture judéo-marocaine en exposant des outils patrimoniaux à base de bois (Fig. I.3) et à base d'autres matériaux.



Figure I.3 : Exemples des outils patrimoniaux à base de bois conservés dans le musée du Judaïsme Marocain à Casablanca.

Musée du patrimoine Amazigh à Agadir : Le musée du patrimoine amazigh est dédié au patrimoine berbère de la région du Souss-Massa-Draa. Il abrite des pièces de collection, avec plus de 900 pièces exposées, dont l'emblème est « Le collier de Massa ». Le musée a aussi pour but de présenter les traditions ainsi que le quotidien des Amazighs. Il

expose donc des portes (Fig. I.4), des tapis, de la poterie, des anciens manuscrits, mais aussi quelques techniques utilisées dans la fabrication des bijoux et les outils utilisés par les artisans.



Figure I.4 : Exemples d'une porte de maison à base de bois conservés dans le musée du patrimoine Amazigh d'Agadir.

Les artefacts en bois résultant de l'utilisation humaine ne nous fournissent pas seulement l'image des compétences et de l'ingéniosité des générations passées, mais aussi les changements dans la structure du bois informant sur l'environnement du bois utilisé durant cette époque et les changements qui ont lieu en fonction du temps.

Cependant, la plupart des artefacts historiques en bois ont été perdus en raison de la nature fragile de ce matériau. Pour étudier et comprendre les changements que les objets en bois ont subis avec le passage du temps, des changements qui peuvent revêtir une importance vitale pour la conservation, il est important de comprendre sa nature, sa structure et sa composition chimique.

B. Nature du bois

En tant que matériau issu des fibres végétales des plantes ligneuses, le bois est réparti en différentes essences très hétérogènes, en fonction de l'espèce et de la variété de ces plantes. Chaque essence présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui permettent ainsi de les différencier. On classe les principales essences forestières en deux groupes bien distincts :

- **Les bois résineux :** qui sont issus des végétaux à feuillage persistant. Ce sont des arbres appartenant à l'embranchement des gymnospermes et à l'ordre des conifères. On distingue les conifères à feuilles réduites en aiguilles comme le cèdre, le sapin et les pins, et celles à feuilles réduites à des écailles comme les genévriers et le thuya [4].

- **Les bois feuillus** : qui sont issus des végétaux à feuilles caduques, c'est-à-dire qui tombent cycliquement tous les ans. Ils appartiennent à l'embranchement des angiospermes et à l'ordre des dicotylédones, dont les feuilles sont à limbe large et aplati [4, 5].

Techniquement, le matériau bois issu des résineux et celui issu des feuillus se différencient au niveau de la structure de leurs tissus. Cette différence influe, entre autres, sur les propriétés mécaniques et thermiques du matériau ou encore sur ses capacités à résister aux altérations biologiques. Cependant, on peut classer également les différentes essences de bois en fonction de leur provenance géographique :

- Essences indigènes ou «de pays» : les bois qui ne sont pas issus de l'importation et qui ont poussé sur le territoire national (métropolitain).
- Essences nommées «bois du nord» : les bois importés et originaires des régions situées au-dessus du 57° parallèle de latitude nord (elles sont pour la plupart issues de Scandinavie ou de Russie).
- Essences exotiques : les bois importés, mais originaires des régions plus au sud. Le terme "exotique" remplace, aujourd'hui, les anciennes appellations de « bois de rapport » (utilisée sous l'Ancien Régime) et de « bois coloniaux » (employé au 19^{ème} et au début du 20^{ème} siècle).

I. Feuillus

Le bois des feuillus présente une structure d'une diversité supérieure à celle des résineux et possède un plus grand nombre de types de cellules différents : vaisseaux, trachédes et cellules parenchymes (Fig. I.5). Dans le cas des feuillus, ce sont des vaisseaux spécialisés qui transportent la sève et les parenchymes (longitudinaux et radiaux) qui stockent la substance nutritive [6]. La résistance mécanique et de soutien est assurée par des fibres. Les vaisseaux de gros diamètres communiquent entre eux par de nombreuses ponctuations aréolées et forment avec les fibres un réseau vertical complexe. Le parenchyme axial est également inclus dans ce réseau. Les rayons ligneux des feuillus peuvent être constitués d'une simple rangée de cellules ou de plusieurs selon l'essence.

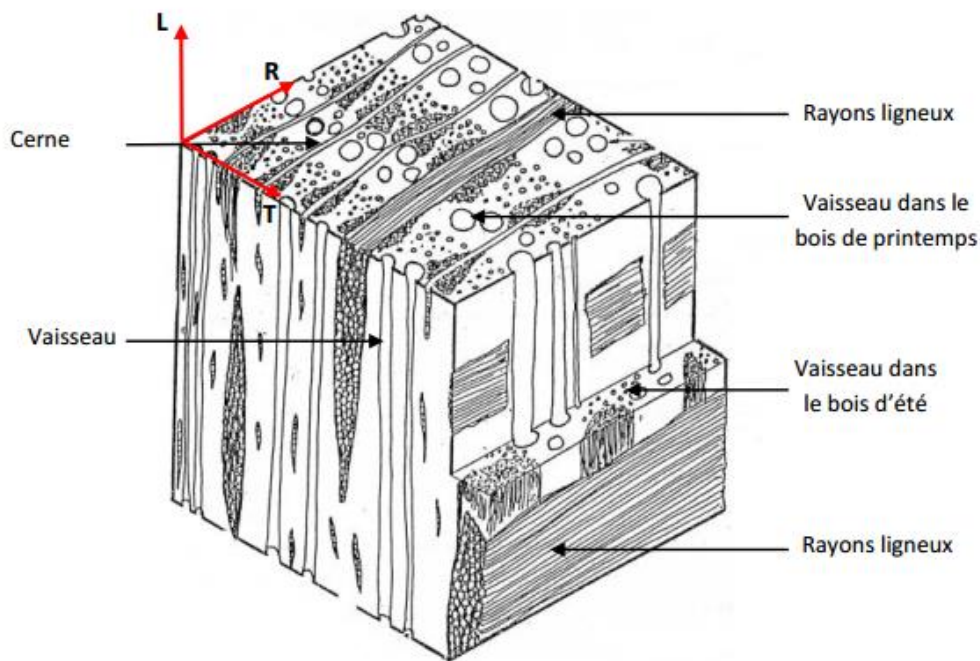


Figure I.5 : Organisation cellulaire du bois des feuillus [5].

II. Résineux

Les résineux sont composés de deux types de cellules (Fig. I.6). Les trachéides et les parenchymes (axial et radial). Les trachéides situés dans le bois de printemps remplissent une fonction conductrice et sont pourvus de nombreuses ponctuations aréolées qui servent à l'échange d'eau et de substances nutritives entre deux cellules longitudinales et radiales.

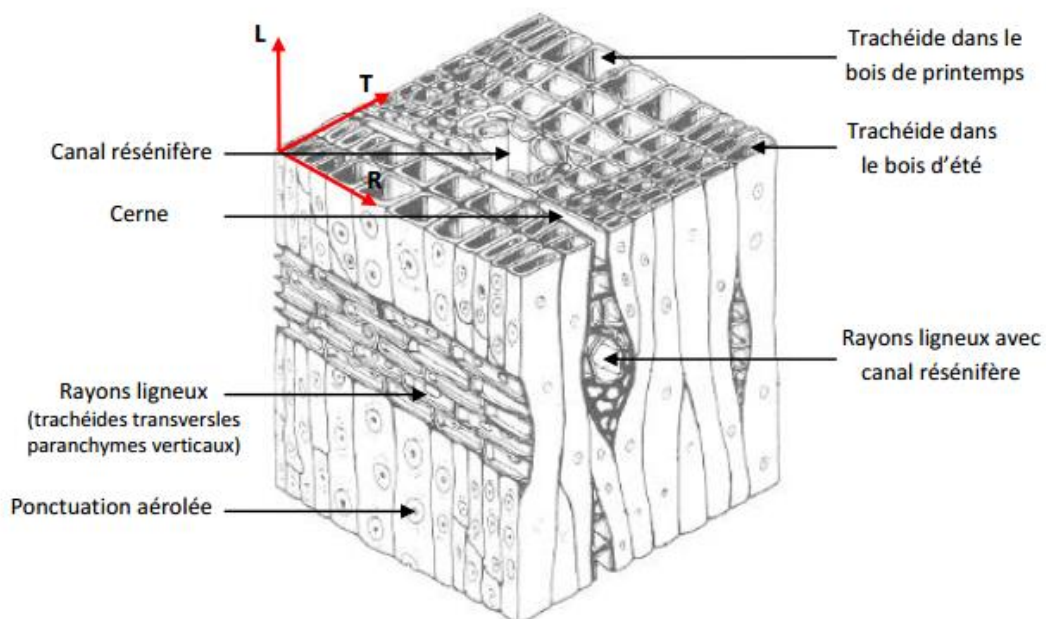


Figure I.6 : Organisation cellulaire du bois des résineux [5, 7]

Les parenchymes radiaux se forment autour des rayons ligneux, appelés également rayons médullaires, représentant les trachéides horizontales. D'autres éléments comme les cellules sécrétrices longitudinales et les canaux sécréteurs transversaux sont présents chez certaines espèces, mais en très petites quantités [8].

C. Étude de deux types de bois : cèdre et arganier

I. Bois de cèdre (*Cedrus atlantica*)

Le bois de cèdre est vénéré depuis l'antiquité, non seulement pour son utilisation, mais aussi sa vigueur et sa longévité il est un symbole de majesté et de force. Il est caractérisé par sa durabilité naturelle très élevée et par son odeur aromatique marquée et persistante [9].

I.1. Classification botanique

La classification du cèdre (Fig. I.7) est la suivante [10] :

Embranchement : spermatophyte.

Sous embranchement : gymnosperme.

Classe : coniferopsida

Ordre : pinale

Famille : pinaceae

Sous famille : abietoideae

Genre : cedrus.

Espèce : *Cedrus atlantica manetti*.



Figure I.7 : Arbre de cèdre du parc de Tazekka (WGS84: 34° 6'0 " nord, 4°11'0 " ouest) situé à la province de Taza.

I.2. Distribution géographique du bois de cèdre

Le bois de cèdre est situé sur les trois continents suivants: Afrique (Nord-Ouest), Europe (Sud-Est) et Asie. D'après Saab et al. 2012, les quatre types de cèdre sont: *Cedrus atlantica* au Maroc et en Algérie, *Cedrus libanotica ssp. atlantica* du Liban, de la Syrie et de la Turquie; *Cedrus brevifolia* de l'île de Chypre; et enfin, *Cedrus deodara* qui constitue de vastes forêts étendues dans les montagnes de l'Himalaya [11–13].

Le cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica Manetti*) est une espèce résineuse pinacée endémique du Nord-Est de l'Afrique [14, 15]. Il est réparti dans les forêts du moyen Atlas du Maroc couvrant les parties nord des montagnes du Haut Atlas et du Rif, et s'étend jusqu'aux montagnes d'Aures dans le nord de l'Algérie [16, 17]. Il est considéré parmi les principales espèces des conifères méditerranéens appartenant à la famille des pinacées [18].

Au Maroc, cette espèce (*Cedrus atlantica Manetti*) est concentrée surtout au moyen Atlas central, couvrant une surface d'environ 131 000 ha et occupant les étages sub-humides à humide froid de 1500 à 2800 m [19]. Elle représente la principale source du bois d'œuvre du pays et joue un rôle important dans l'économie nationale en participant à la production de 80 à 90% de bois d'œuvre et d'industrie [9]. Malheureusement, cette espèce est considérée en danger à cause de différents facteurs responsables de la diminution de sa répartition géographique [20]. Citons par exemple : l'exploitation anthropique intensive, les besoins énergétiques croissants, les pratiques pastorales, le changement climatique [17], la désertification en milieu semi-aride [16] et la sensibilité à la sécheresse liée à l'âge [21].

I.3. Bois de cèdre comme source d'activités économiques

Au Maroc, le bois de cèdre utilisé dans le secteur artisanal représente une source d'activités économiques pour le peuple et considéré comme matière première présentant de nombreux avantages. Il présente une source de bioénergie essentiellement utilisée dans les chaufferies, et grâce à sa durabilité naturelle qui lui confère une résistance contre la décomposition causée par les attaques des champignons [9], il est utilisé dans l'industrie papetière et pour la fabrication de palettes [22].

Le cèdre n'a pas suscité seulement l'intérêt des chercheurs en raison de son importance économique et sylvicole, mais aussi parce qu'il s'agit d'une essence relativement peu étudiée sur le plan des relations entre les caractéristiques technologiques et les facteurs écologiques; son bois est utilisé depuis l'antiquité dans les domaines de l'artisanat et de la

construction des monuments historiques d'une manière empirique sans identification précise de sa qualité technologique et mécanique [23, 24].

Le bois de cèdre mérite une attention toute particulière car il possède des qualités qui peuvent concurrencer tous les bois résineux qui ont bénéficié d'une recherche assez large sur la qualité de leur bois et de l'application de ses résultats [21]. Le cèdre reste toujours le bois le plus utilisé et le plus prisé chez les artisans. Il s'est longtemps imposé dans les intérieurs des palais et des médersas avant d'envahir les grands espaces et les intérieurs des hôtels.

Les extractibles du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) ont fait l'objet de diverses études au niveau de la composition chimique des huiles essentielles [23, 25]. Le cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica Manetti*) qui forme de belles forêts au Maroc et en Algérie, ainsi que le *Cedrus Libanais* qui constitue des peuplements au Liban et en Turquie, sont connus par leur huile essentielle (himachalène) comme anticancéreuse et anti-inflammatoire [23, 25].

I.4. Caractéristiques du bois de cèdre

I.4.1. Caractéristiques physiques et mécaniques

Le bois de cèdre se comporte très bien par rapport aux autres résineux. Il présente une densité satisfaisante de l'ordre de 600 kg/m^3 , un faible retrait et possède donc une bonne stabilité dimensionnelle. Le tableau I.1 regroupe quelques caractéristiques physiques et mécaniques de ce type de bois.

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques et mécaniques du bois de cèdre [4, 9].

Caractéristiques physiques et mécaniques	Valeur moyenne
Densité basale	349 kg/m^3
Densité à 12% d'humidité	600 kg/m^3
Retrait tangentiel (Rt)	5,01%
Retrait radial (Rr)	3,02%
Retrait total	8,96%
Anisotropie (Rt/Rr)	1,60
Résistance au cisaillement	13,6 MPa
Résistance à la compression parallèle	62,0 MPa
Module d'élasticité en flexion statique	10 001 MPa
Module de rupture en flexion statique	105 MPa

Il présente un duramen bien développé d'une couleur assez claire. On pourrait donc accroître ses utilisations "nobles" comme le déroulage et le tranchage, mais à condition d'adopter d'abord une sylviculture appropriée [9]. Longtemps désiré à cause de sa résistance à la pourriture, le bois de cèdre a également servi à la confection de sarcophages et de tombeaux [26]. Le bois du cèdre de l'Atlas fait partie des résineux qui résistent le mieux aux intempéries, ainsi qu'à la mûre [9]. En plus de son caractère anisotrope, il est caractérisé par une durabilité naturelle plus élevée que celle des autres résineux à l'exception du thuya.

I.4.2. Caractéristiques chimiques

Le bois de cèdre de l'Atlas est caractérisé par des teneurs élevées en cellulose et en lignine. Les principaux constituants chimiques du bois de cette essence sont donnés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Composition chimique du bois de cèdre de l'Atlas [27].

Constituants	Teneur (%)
Cellulose	50
Hémicellulose	12,10
Lignine	32
Résine	1,45
Extraits à l'eau	3 à 4
Cendres	0,31

II. Bois d'arganier (*Argania spinosa*)

L'arganier (*Argania spinosa* L. Skeels) est un arbre endémique qui représente la seule espèce endémique du genre *argania* [28]. Il joue un rôle socio-économique et environnemental très important [29].

II.1. Classification botanique

La classification de l'arganier (Fig. I.8) se présente comme suit [30] :

Embranchement : spermaphytes.

Sous embranchement : angiospermes.

Classe : dicotylédones.

Ordre : ebséales.

Famille : sapotacées.

Genre : argania.

Espèce : *Argania spinosa* (L.)



Figure I.8 : Arbre d'arganier situé à la région d'Ait Baha (Agadir).

II.2. Distribution géographique du bois d'arganier

Argania spinosa (L.) Skeel est une espèce endémique du Maroc qui est l'unique représentant des sapotacées tropicales dans cette région [31]. Elle s'étend dans le sud-ouest marocain sur une superficie de 828 300 ha presque continue [29, 32], sachant qu'en 2010, elle a été la deuxième essence forestière couvrant une superficie de 950,000 ha [33]. Étant considérée comme une essence xérophile et thermophile [34], l'arganier est adapté aux fortes périodes de sécheresse prolongée et aux effets desséchants du vent. Cette faculté d'adaptation ne semble pas liée au fait que cet arbre économise l'eau, mais à sa capacité à puiser l'eau à de grandes profondeurs [29]. Également en ces mêmes périodes de sécheresse, la croissance de certains rameaux de l'arbre diminue.

L'arganier est implanté profondément dans la vie quotidienne des populations rurales riveraines et joue un rôle fondamental dans leur subsistance [32]. Il est essentiel dans la lutte contre l'érosion pluviale en fixant le sol des collines qu'il peuple. Il dresse un rempart contre la désertification des zones présahariennes de la plaine du Souss. Cet arbre peut s'adapter aux régions arides et semi-arides pouvant supporter des températures allant jusqu'à 50°C.

II.3. Le bois d'arganier comme source d'activités économiques

Le bois d'arbre d'arganier donne un excellent charbon. Il est très dur, compact et la ramification est très dense ce qui est à l'origine des difficultés pour déterminer l'âge de l'arbre d'arganier. Extrêmement dense, le bois d'arganier est particulièrement apprécié comme bois de charpente et il constitue un isolant écologique parmi les mieux adaptés à un usage en

région chaude. En effet, plus un bois est dur et plus il va mettre du temps à brûler mais aussi plus il va libérer de l'énergie et s'avérer un bois de chauffage performant. C'est un excellent matériau utilisé dans la construction des habitations locales en donnant des perches de charpente, des perchettes à plafond, des portes à claire-voie etc. C'est ainsi que les populations du Sud-ouest marocain exploitent, depuis longtemps, les qualités mécaniques et énergétiques de l'arganier.

Le bois d'arganier est connu comme étant un bois très lourd et très dur, de couleur blanc-jaunâtre, et peut être utilisé comme bois combustible dont le poids dépassant un quintal de charbon au stère. Il peut être utilisé aussi dans les BTP pour les constructions des maisons rurales familiales comme les poutres, les perchelles à plafond, les portes, ainsi que des objets ménagers et instruments aratoires comme les araires, rouleaux de puits, piquets divers et serrures peuvent être fabriqués

D. Structure anatomique du bois

Le bois est un matériau composite naturel, poreux, hétérogène, perméable, fortement anisotrope et hygroscopique [35]. Il est composé de cellules aux parois lignocellulosiques particulièrement performantes d'un point de vue mécanique, qui permettent aux arbres d'atteindre des records de taille et de longévité dans le monde vivant. La figure I.9 illustre les différentes échelles de la structure du matériau bois de l'arbre à la molécule.

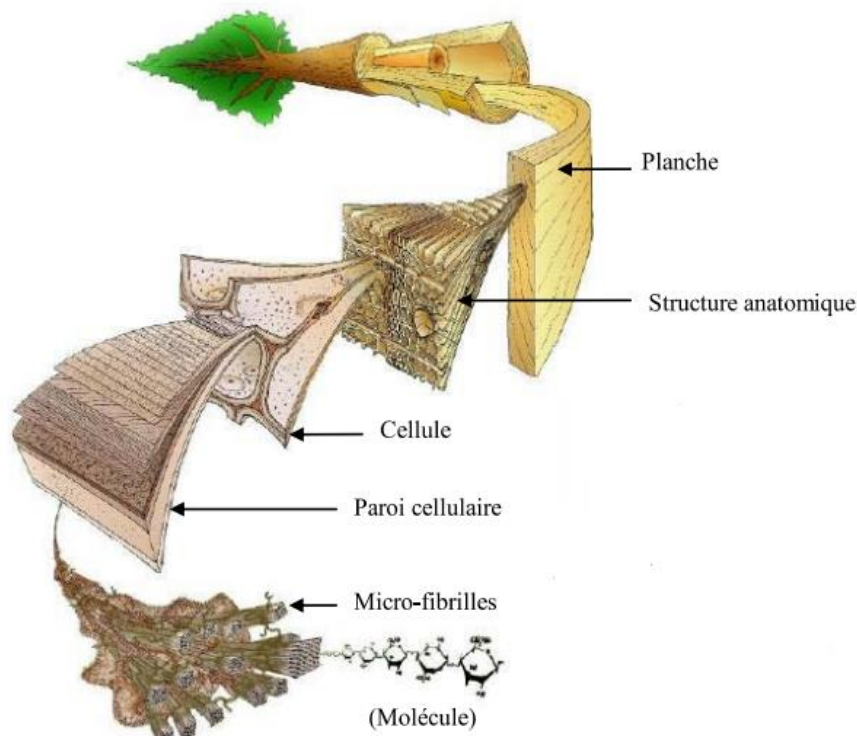


Figure I.9: Structure du bois à différentes échelles [35, 36].

Par définition, l'anisotropie correspond au fait que les propriétés physiques d'un matériau dépendent de la direction de sollicitation [37]. Dans le cas du bois, l'anisotropie est présente à toutes les échelles de sa structure : macroscopique, microscopique et nanoscopique. L'échelle macroscopique sera toujours relative, dans notre cas, à un échantillon de dimensions variant entre quelques centimètres et une dizaine de centimètres (loupe entière et petits échantillons). L'échelle microscopique ira de l'échelle du tissu (cerne, ensemble de cellules) à celle de la paroi cellulaire. L'échelle nanoscopique sera l'échelle des molécules constitutives (cellulose, hémicellulose, lignine...) [38].

Afin de bien comprendre l'origine du comportement anisotrope du matériau bois, nous présentons dans les paragraphes suivants une description plus détaillée de sa structure à l'échelle macroscopique puis microscopique. Le passage entre ces échelles nous amène à mettre en relation l'anatomie du bois et ses propriétés physiques et mécaniques.

I. Structure macroscopique du bois

À l'échelle macroscopique, le bois est défini comme une matière ligneuse et compacte qui compose les branches, le tronc et les racines des arbres et des arbrisseaux. La description de la structure anatomique du bois en tant que matériau anisotrope nécessite une observation sur trois plans ligneux (plan de coupe) [4] :

- Le plan transversal (A) perpendiculaire à l'axe de la tige où l'on peut observer les cernes annuels.
- Le plan radial (B) passant au centre de la tige.
- Le plan tangentiel (C) parallèle à l'axe de la tige, tangent aux cernes annuels.

Les trois directions axiale ou longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T) sont les directions d'anisotropie du bois.

L'organisation et la façon dont les cellules sont disposées les unes par rapport aux autres définissent le plan ligneux qui est généralement analysé selon trois directions orthogonales (Fig. I.10). Les caractéristiques anatomiques permettent également d'appréhender les propriétés physiques et mécaniques qui en découlent, ainsi d'identifier une essence de bois, puisque pour une espèce donnée, le plan ligneux est constant dans l'ensemble de la structure du tronc et des branches.

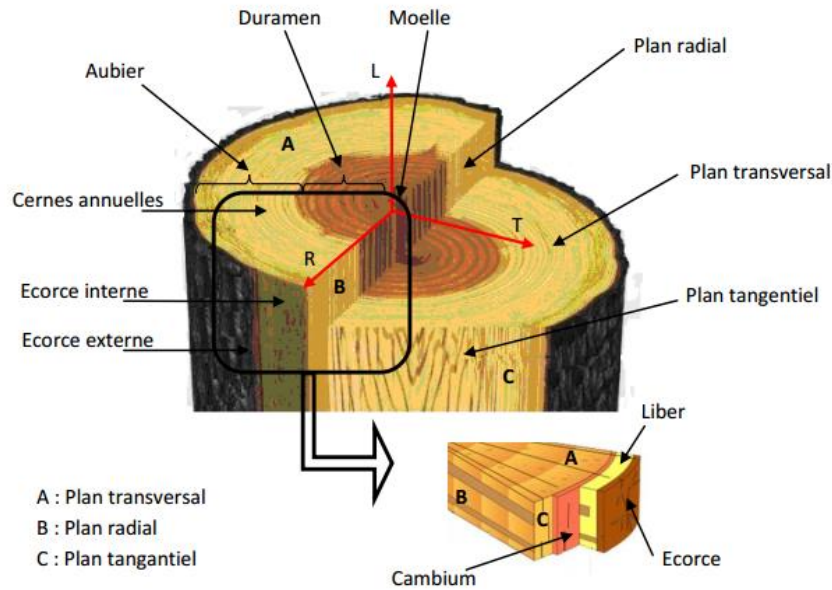


Figure I.10 : Structure générale du tronc de l'arbre montrant les différentes parties qui constituent la grume et les différentes directions d'anisotropie du bois [4].

En section transversale du tronc de l'arbre on peut distinguer les parties suivantes qui constituent la grume (Fig. I.10) en partant du centre vers la périphérie :

- **La moelle** : est le point central du tronc et est constituée d'un ensemble de tissus spongieux résultant du xylème primaire, elle est la partie utile de l'arbre quand celui-ci est jeune [5].
- **Le duramen** : appelé aussi bois parfait, il est constitué de bois «mort» dont les membranes des cellules sont épaisses et dures, lui conférant ainsi une bonne résistance mécanique alors même qu'aucune substance nutritive n'y circule [39]. Cette partie du bois contient un taux de lignine qui est important et donc une résistance face aux différents agents de dégradation (bactéries, champignons, insectes...). La présence des antiseptiques naturels (tanins, résines) dans cette couche, peu poreuse, offre une capacité d'absorption moins élevée que celle de l'aubier, lui conférant ainsi une meilleure durabilité.
- **L'aubier** : est constitué de cellules vivantes à membranes minces. Il assure à la fois le stockage des différents éléments nutritifs et le transport de la sève brute [40].
- **Le cambium** : est une couche de cellules vivantes assurant la croissance de l'arbre. Cette couche permet de transformer l'aubier en duramen tout en repoussant le liber.

(cf définition ci-dessous) vers l'écorce [41]. Cette croissance se fait par division et multiplication des cellules.

- **Le liber** : couche située entre l'écorce et l'aubier appelé aussi phloème permet de faire circuler la sève élaborée.
- **L'écorce** : couche périphérique protectrice constitue l'ensemble des tissus corticaux produits par le cambium cortical qui produit l'écorce vivante sur sa face interne et l'écorce imperméable (ou suber) sur sa face externe. Les cellules de cette écorce externe meurent dès qu'elles sont chargées de subérine, substance cireuse qui lui donne son caractère imperméable [5]. L'écorce est rendue imperméable par la subérine (un polymère de structure complexe), et ses pores autorisent les échanges gazeux entre le bois et l'extérieur [38].

II. Microstructure du bois

A l'échelle microscopique, le bois est formé essentiellement d'un ensemble de tissus composés de fibres, de vaisseaux, de parenchymes et de trachéides. Ces derniers sont de forme allongée, de section transversale polygonale et creuse. On peut distinguer deux types de trachéides : les trachéides de bois de printemps qui ont des parois minces avec un diamètre intérieur important ; ce qui donne une masse volumique faible, et les trachéides de bois d'été qui ont des parois épaisses mais un diamètre intérieur faible et une masse volumique importante. On distingue nettement l'interface entre le bois initial et le bois final [40].

Ces trachéides possèdent, sur leurs parois, des ponctuations aréolées qui jouent le rôle de régulateur des écoulements. Ils sont plus larges et plus nombreux dans le bois d'été. Parallèlement aux trachéides, les canaux résinifères, entourés de cellules qui produisent de la résine, assurent la circulation de celle-ci. Dans le sens radial, les rayons ligneux transportent la sève.

L'anatomie du bois des feuillus est plus complexe que celle des résineux. En effet, la conduction de la sève et le soutien de l'arbre ne sont pas réalisés par les mêmes cellules. Le bois est dit hétéroxylé. On distingue plusieurs éléments [4, 5]:

- **Les fibres libriformes** qui sont des éléments de soutien rangés longitudinalement, dans le sens de l'axe de l'arbre. Elles sont fusiformes et ne comportent pas de ponctuation.
- **Les fibres trachéides** ayant une double fonction de conduction de la sève et de soutien de l'arbre.

- **Les rayons ligneux** orientés dans le sens radial, ne sont composés que de cellules de parenchyme.
- **Les vaisseaux (ou pores)** sont les cellules permettant le transport de la sève. Ils sont implantés de manière longitudinale dans le bois et peuvent être ou non juxtaposés.

III. Ultrastructure du bois

Le bois n'est plus constitué que de parois cellulaires. Quelle que soit la nature de l'essence, la paroi cellulaire est constituée de deux parties (Fig. I.11) : la paroi primaire et la paroi secondaire ; elle-même divisée en trois sous-couches (S_1 , S_2 et S_3) [6]. Les parois cellulaires sont reliées les unes aux autres par une couche intercellulaire, appelé également lamelle mitoyenne. Chaque couche est un milieu composite constitué de filaments de cellulose (microfibrilles) scellés dans une matrice de lignine et d'hémicelluloses.

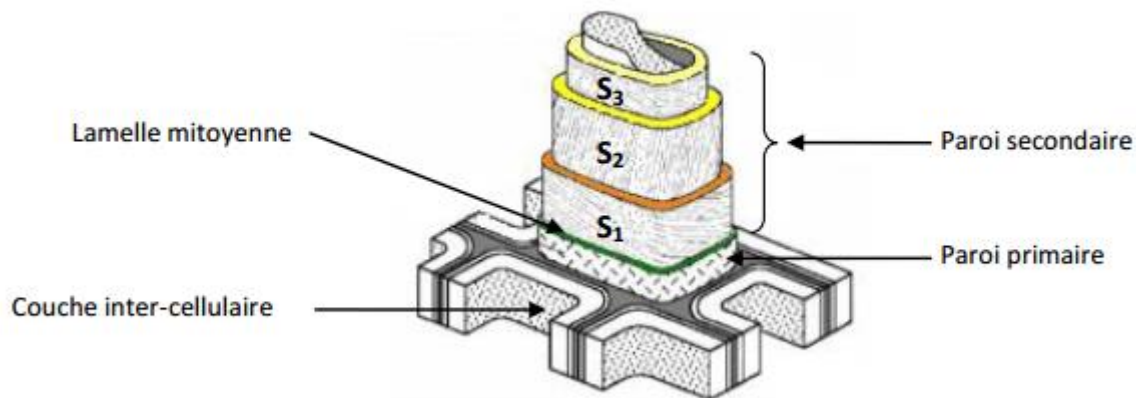


Figure I.11 :Structure des parois cellulaires du bois [6]

❖ Lamelle moyenne

La lamelle moyenne est principalement constituée de lignine et de pectines. La lamelle moyenne a un rôle prépondérant dans la contribution aux propriétés mécaniques puisque c'est elle qui fait le lien entre les cellules [42].

Lors d'une sollicitation mécanique, la lamelle moyenne et la paroi primaire peuvent glisser sur les couches S_1 et S_2 avec plus ou moins de facilité selon la présence d'eau sur les parois, ce qui offre au bois des propriétés mécaniques différentes selon la quantité de cette eau présente sur ces parois. Cette eau est appelée eau liée ou eau hygroscopique.

❖ Couche intercellulaire

La couche intercellulaire apparaît après la division de la cellule mère. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5 μm [6]. Cette couche permet de lier les cellules les unes aux autres, elle possède une importante quantité de lignine. Si certaines microfibrilles isolées traversent cette couche, son pourcentage en cellulose peut cependant être considéré comme négligeable.

❖ Paroi primaire

Cette paroi très mince mesure environ 0,1 μm d'épaisseur. Comme la couche intercellulaire, elle contient une grande quantité de lignine [6]. Elle est constituée de microfibrilles de cellulose enchevêtrées, formant un réseau poreux. La paroi primaire contient également un taux de lignine important. Il est souvent difficile de différencier la paroi primaire de la couche intercellulaire.

❖ Paroi secondaire

La paroi secondaire est principalement constituée de cellulose. En effet, les trois couches (S_1 , S_2 et S_3) sont constituées de microfibrilles de celluloses orientées avec une alternance croisée, visant à réduire l'anisotropie de la paroi secondaire [42]. Ces microfibrilles sont liées ensemble grâce aux hémicelluloses et à la lignine (biopolymères du bois). Elle est donc la partie structurelle de la paroi cellulaire.

La couche S_1 est constituée de microfibrilles croisées, avec un angle compris entre 60° et 80° par rapport à l'axe de la cellule. Sa structure peut être considérée comme étant lamellaire (3 à 6 lamelles) et son épaisseur varie entre 0,1 et 0,35 μm .

La couche S_2 constitue la partie la plus volumineuse de la paroi. Elle est composée de microfibrilles en hélice formant un angle de 5° à 50° par rapport à l'axe de la cellule. Cet angle dans les cellules du bois de printemps varie entre 30° et 50° et dans les cellules du bois d'été entre 5° et 30° . L'épaisseur de la couche S_2 varie entre 1 et 10 μm ; elle représente 15 à 85 % de l'épaisseur totale de la couche.

La couche S_3 est relativement mince. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,1 μm . Elle est constituée de microfibrilles dont l'orientation varie entre 60° et 90° par rapport à l'axe de la cellule. Chacune de ces trois couches contient également de la lignine et des hémicelluloses.

E. Composition chimique du bois

Le bois est un polymère naturel caractérisé par une composition chimique assez complexe (Fig. I.12). Il est majoritairement constitué de substances macromoléculaires telles que les polysaccharides (cellulose, hémicelluloses) et lignine. Dans la paroi cellulaire, la proportion relative en cellulose, hémicelluloses et lignine varie, en fonction de la couche considérée. Le bois contient également des quantités faibles en extractibles, protéines et quelques composés inorganiques. Les extractibles sont déposés dans la paroi de la cellule pendant la duraminisation.

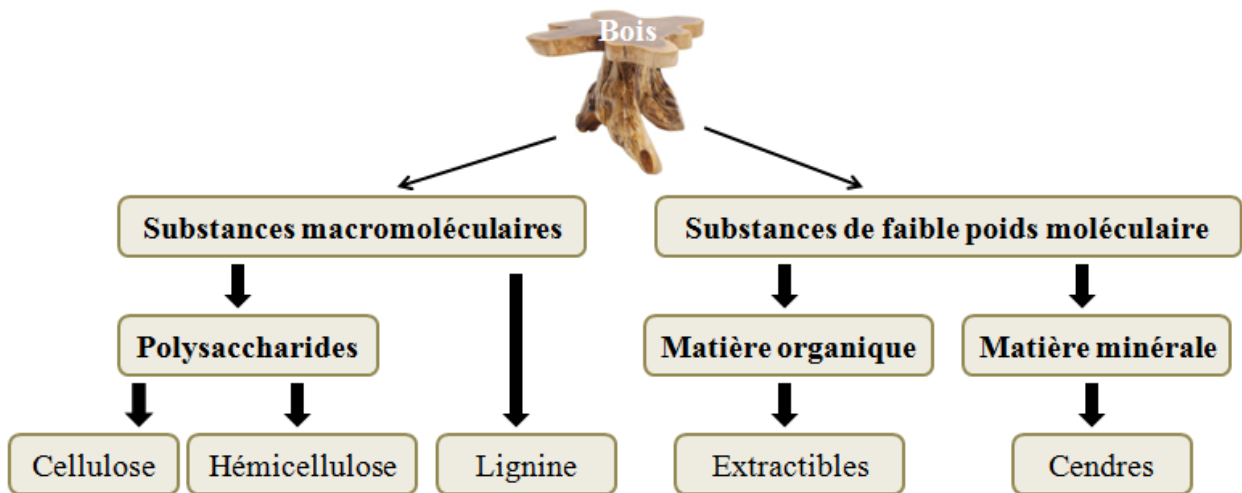


Figure I.12 : Schéma de la composition chimique du bois

La proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine varie d'une espèce à une autre. À l'intérieur de chaque fibre, la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant la cellulose, qui est une structure très rigide. Le tableau I.3 résume le pourcentage volumique de chaque constituant chimique, leur nature polymérique ainsi que leur monomère de base.

Tableau I.3 : Constituants chimiques du bois [32, 33].

Composant	Teneur (%)	Nature polymérique	Monomère de base
Cellulose	45 - 50	Molécule linéaire, semi-cristalline	Glucose
Hémicellulose	20 - 25	Molécule ramifiée amorphe	Sucres non glucosés
Lignine	20 - 30	Réticulée tridimensionnelle amorphe	Phénylpropane
Extractibles	0 - 10	Molécule polymérique	Polyphénols

I. Cellulose

I.1. Généralités

La cellulose est le biopolymère le plus abondant dans la nature et considéré comme le principal constituant de la paroi des cellules végétales, y compris le bois. Il constitue le matériau clé utilisé dans les industries du bois, du papier, du textile et des énergies (biocarburants renouvelables) [43]. Ce polymère linéaire est de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ et constitué d'une chaîne linéaire d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU) liées par des liaisons β -1,4-glycosidiques (Fig. I.13). Deux types d'unités AGU localisés au niveau des extrémités de la chaîne cellulosique; l'unité réductrice et non réductrice ainsi que la cellobiose qui représente l'unité de répétition. Chaque motif d'anhydroglucopyranose porte trois groupements hydroxyles OH libres, en position 2 et 3 (alcools secondaires) et en position 6 (alcool primaire). Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose (coton, chanvre, jute et amande).

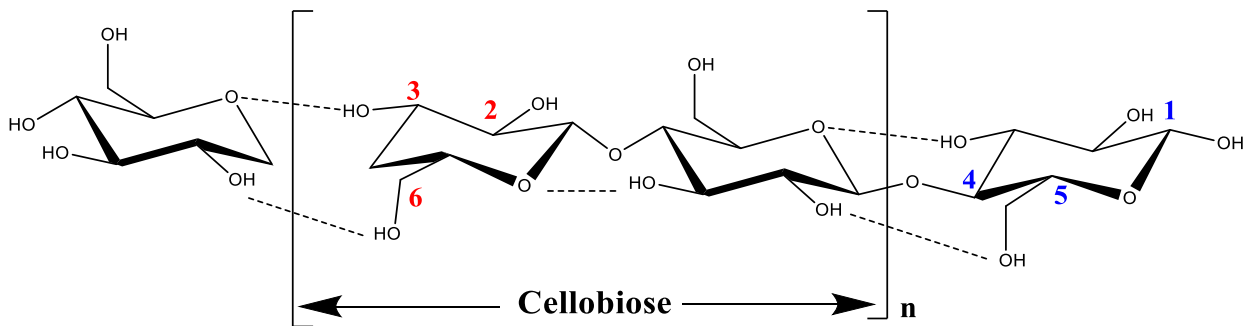


Figure I.13 : Représentation schématique d'une chaîne de cellulose (motif de cellobiose) [44, 45].

Les molécules de cellulose sont liées latéralement par des ponts hydrogènes (faibles, mais nombreux) formant ainsi des fibrilles élémentaires de section de l'ordre de 3 à 5 nm. Les chaînes de cellulose sont disposées presque linéairement suivant un axe. La stabilité de l'ensemble est assurée par des liaisons hydrogènes entre le groupement hydroxyle du glucose et l'oxygène hétérocycle de l'autre cycle (liaison intramoléculaire), ainsi que par des liaisons hydrogènes intermoléculaires (Fig. I.14).

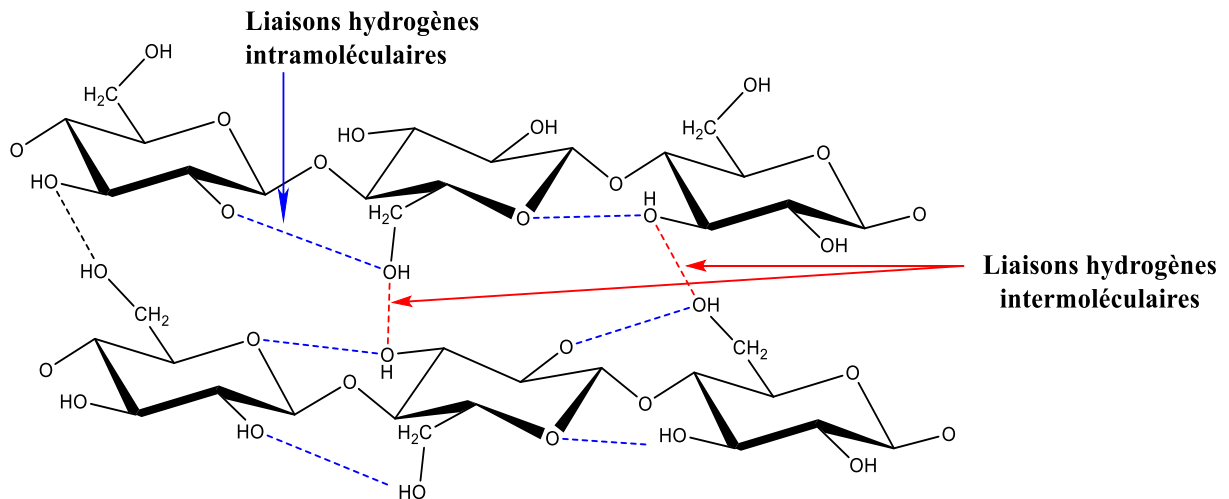


Figure I.14 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes *intra-* et *inter-*moléculaires de la cellulose [46].

I.2. Polymorphes de la cellulose

Généralement, la cellulose est connue par son haut degré de polymérisation (≥ 10000) pouvant exister sous forme cristalline et amorphe (Fig. I.15). L'état cristallin est ordonné, alors que l'état amorphe présente des macro-polymères de cellulose non linéaires, désordonnés. Cet ordonnancement est principalement dû au placement plus ou moins régulier des atomes [47, 48].

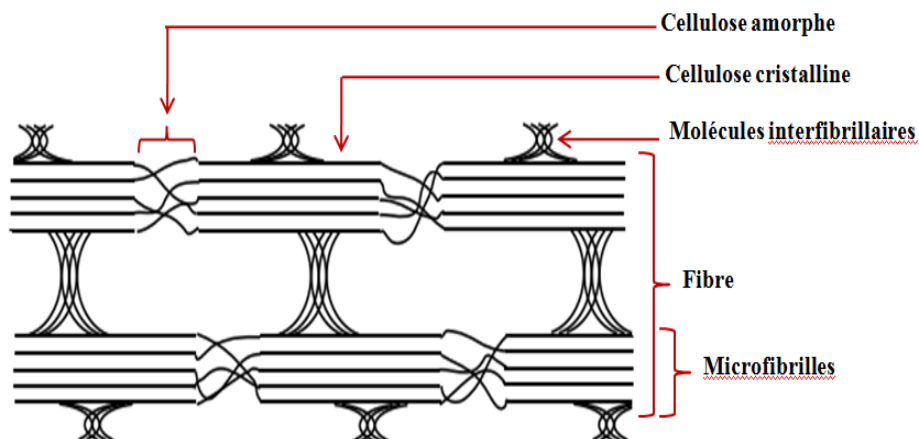


Figure I.15 : Représentation schématique de l'état cristallin et amorphe de la cellulose [49].

D'après les travaux de la littérature [50–52], la cellulose cristalline existe sous forme de quatre types d'allomorphes physiquement différents: la cellulose native I, la cellulose II, la cellulose III (formes III_I et III_{II}) et la cellulose IV. Ce dernier est considéré comme une forme légèrement désordonnée de la cellulose I _{β} . Des études structurales basées sur l'utilisation des méthodes spectroscopiques ont révélé que la cellulose native peut se présenter sous deux

formes I_α et I_β [53] dont la dernière étant thermodynamiquement plus stable. Il est à noter que cette diversité de structure est très importante car leur réactivité vis-à-vis des substances chimiques ou de l'action des enzymes dépend plus de l'état de cette association que de leur structure primaire.

Dans les deux formes de la cellulose I et II, la répartition des liaisons hydrogène est légèrement différente. Les chaînes de glucopyranose dans la cellulose I (état est métastable) sont orientées de manière parallèles, tandis que celles de la cellulose II (thermodynamiquement stable) se trouvent antiparallèles [54]. La figure I.16 permet de visualiser l'arrangement des chaînes entre elles sous deux formes (cellulose I et II) ainsi que la distribution des liaisons hydrogènes.

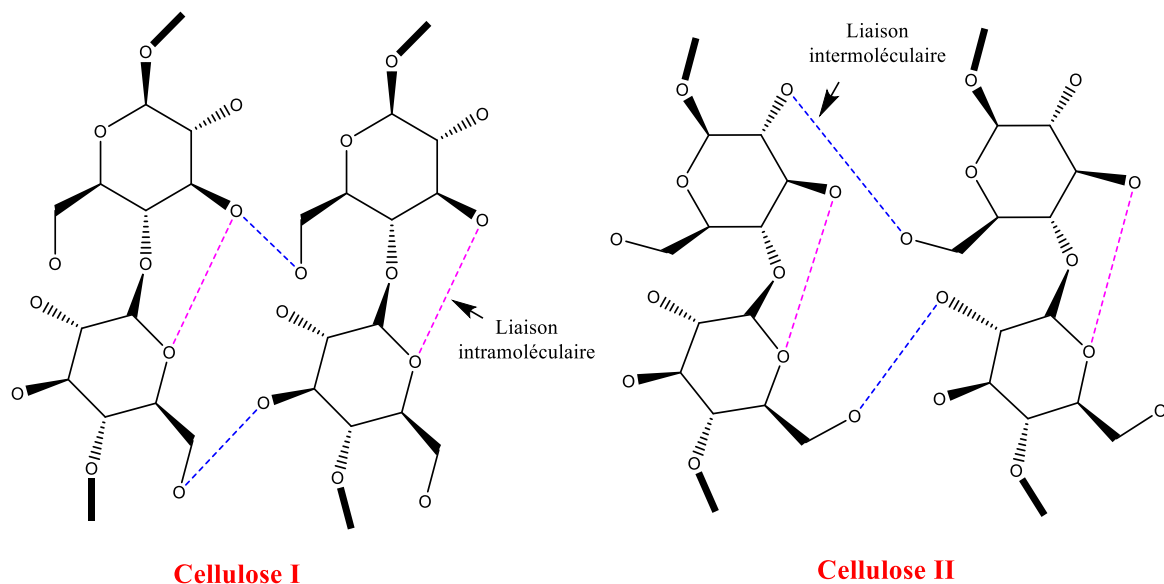


Figure I.16 : Liaisons hydrogènes *intra-* et *inter-* chaînes dans la cellulose I et II [54, 55].

La cristallinité de la cellulose lui confère une forte résistance mécanique, chimique et enzymatique. La forte cohésion des liaisons hydrogène de la cellulose et sa masse molaire élevée rendent difficile voire impossible sa solubilisation dans l'eau et les solvants communs. L'utilisation de liquides ioniques semble être une option intéressante pour la solubilisation de la cellulose [38].

II. Hémicellulose

II.1. Généralités

L'hémicellulose est un polymère amorphe ramifié dont la chaîne principale possède des chaînes latérales. Elle constitue après la cellulose, la plus abondante source de

polysaccharides sur la terre et représentent 5 à 50 % de la biomasse selon la source végétale. C'est un hétéro-polysaccharide à faible poids moléculaire présent dans les parois cellulaires et joue le rôle de matrice, liant cellulose et lignine (Fig. I.17). Leur degré de polymérisation se situe entre 200 et 300 unités [56]. Il possède des propriétés hydrophiles induisant des caractéristiques de retrait et de gonflement hydriques importantes.

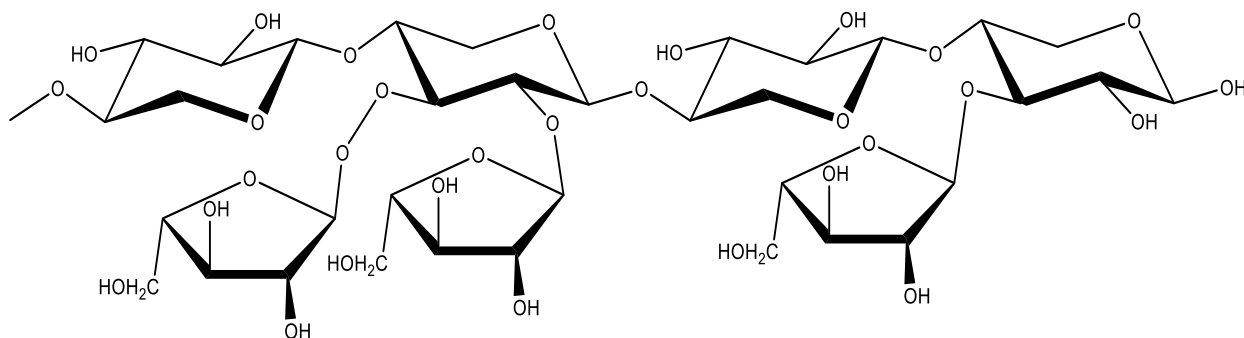


Figure I.17: Exemple de Structure hémicellulose [57].

II.2. Monomères de l'hémicellulose

Les hémicelluloses comportent des glucides de natures variables, le plus souvent : le glucose, le galactose, l'acide glucuronique, l'acide galacturonique, la manose, la xylose et l'arabinose. La figure I.18 représente la structure de quelques glucides [6].

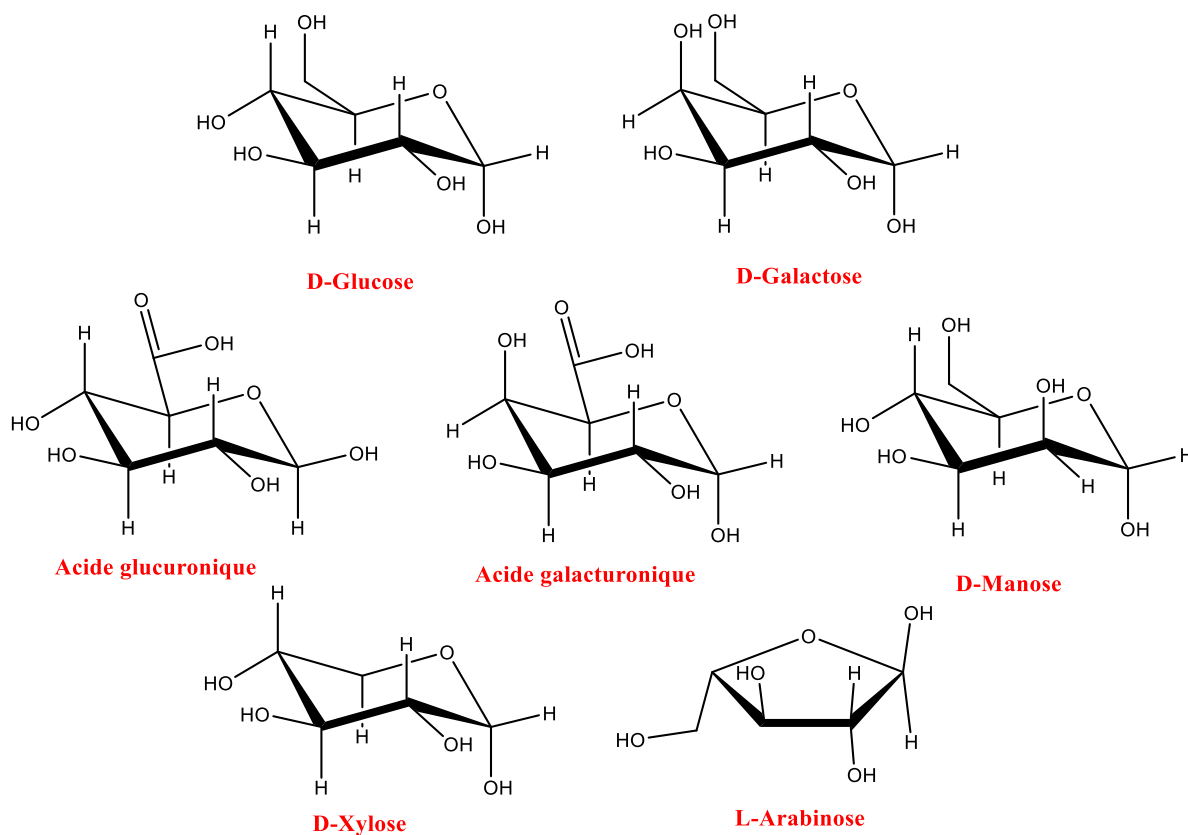


Figure I.18 : Structure de quelques carbohydrates constituant les hémicelluloses [58].

Leur présence apporte différentes propriétés au bois comme l'hygroscopicité, le gonflement et la plasticité. La nature des hémicelluloses de l'arbre diffère de façon importante entre les deux classes. De manière générale, les hémicelluloses les plus répandues chez les résineux sont de type galactoglucomannane et glucomannane et chez les feuillus de type glucuronoxylane (Fig. I.19) [59]. Cependant, celles des feuillus sont essentiellement constituées de polysaccharides de la famille des xylanes [5].

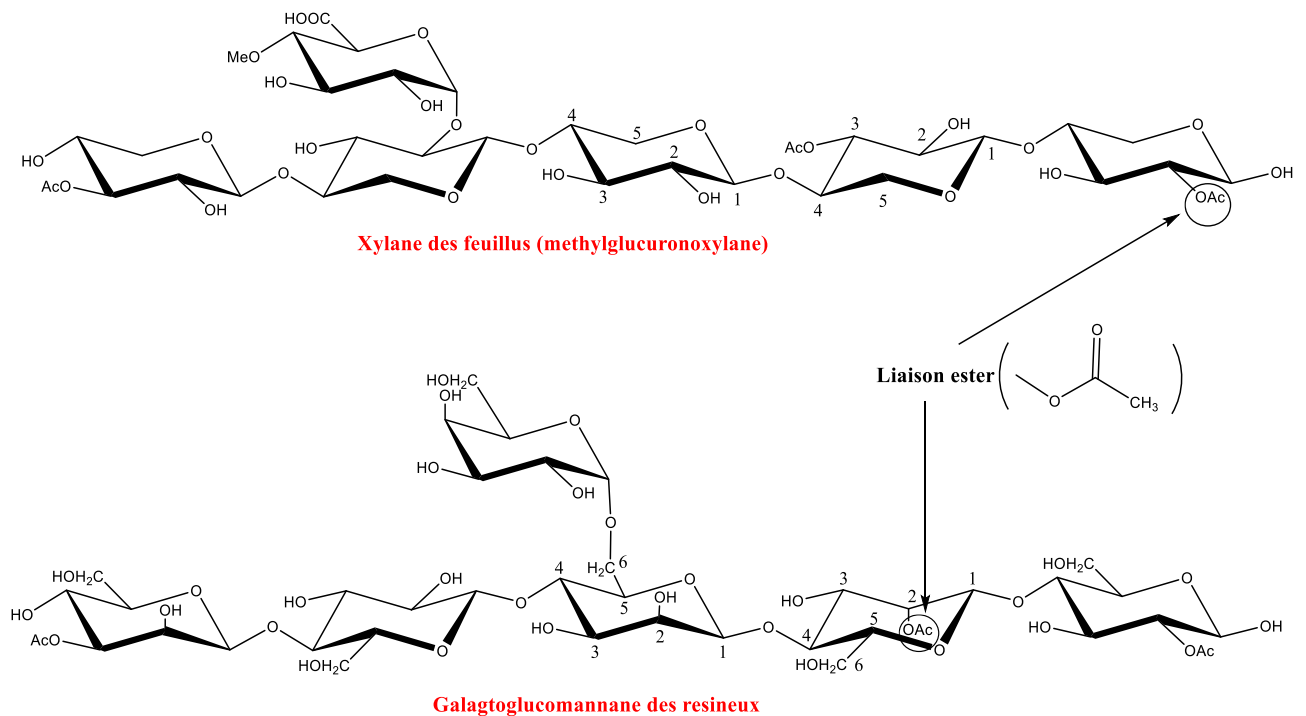


Figure I.19 : Les xylanes des feuillus et les galactoglucomannanes des résineux [35].

Les chaînes de xylane sont constituées d'unités xylopyranoses liées par des liaisons β - $(1 \rightarrow 4)$. Les glucuronoxylanes (hémicellulose majoritaire) sont formées d'une chaîne principale d'unités xylopyranoses liées en $1 \rightarrow 4$ et de ramifications de type acétyle et 4-O-Me- α -D-acide glucuronopyranose ($1 \rightarrow 2$). En plus des xylanes, on peut rencontrer les glucomannanes qui sont bâtis autour d'unités glucoses et mannoses qui sont des polymères linéaires.

Les hémicelluloses des résineux peuvent être regroupés sous trois types [58]:

- Les glucomannanes, similaires à ceux des feuillus, possèdent les ramifications supplémentaires α -D-galactopyranose ($1 \rightarrow 6$) et acétyles.
- Les galactoglucomannanes se différencient des glucomannanes par une proportion plus importante de α -D-galactopyranose.

- Les arabinoglucuronoxylanes, composés d'un squelette de xylane, sont substitués par des enchaînements arabinofurannoses et d'acides glucuroniques.

Certaines hémicelluloses contiennent des liaisons ester. Par exemple, les galactoglucomannanes de résineux et le xylan de bois dur sont partiellement acétylés [60]. En d'autres termes, ces hémicelluloses contiennent des groupements acétyles formant des liaisons ester avec des unités non saccharidiques. Les groupes de la pectine de la paroi cellulaire primaire existent en partie sous la forme d'esters méthyliques.

Les hémicelluloses peuvent être extraites à partir de l'holocellulose, après délignification du bois. La séparation des différents types d'hémicelluloses peut se faire par une hydrolyse acide. De façon générale, la réactivité chimique des hémicelluloses est importante, expliquant ainsi leurs vitesses de dégradation élevées au cours de la pyrolyse douce du bois. Cette réactivité est principalement due à leurs structures qui, à la différence de la cellulose, sont caractérisées par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes, un poids moléculaire bas, des ramifications sur la chaîne principale composée d'un ou plusieurs types d'unités, et une structure amorphe.

III. Lignine

III.1. Généralités

La lignine est un polymère complexe (Fig. I.20), non linéaire, constitué d'un système aromatique et phénolique. La matière ligneuse du bois se compose essentiellement de 50% de carbone, 43% d'oxygène, 6% d'hydrogène et de 1% d'azote (1%). La lignine protège les polysaccharides de la paroi cellulaire de l'attaque des organismes pathogènes en leur conférant une rigidité structurale et une résistance à la pourriture. Sa production mondiale s'élève à 40-50 millions de tonnes.

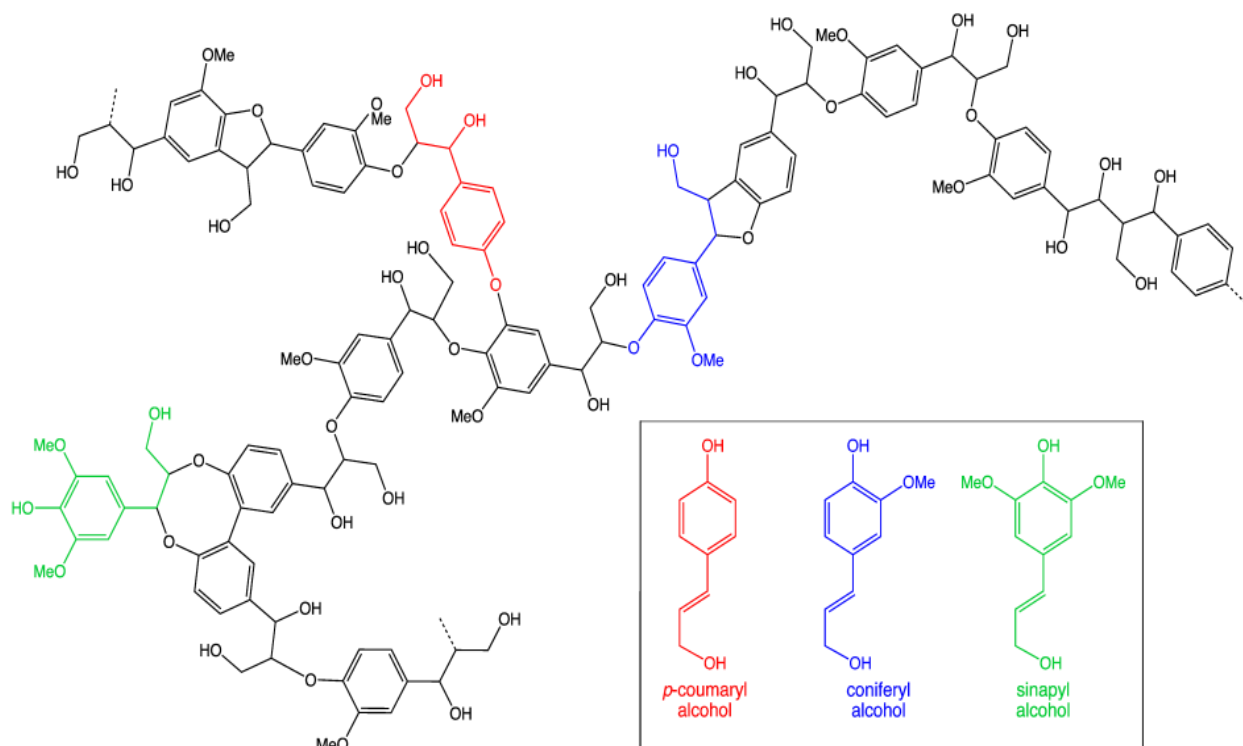


Figure I.20 : Structure de la lignine montrant les trois monolignols (alcool p-coumarylique alcool coniférylique et alcool sinapylique) [61].

De même la lignine est considérée comme un polymère thermoplastique, présentant une température de transition vitreuse d'environ 90 °C et une température de fusion de l'ordre de 170 °C. Elle n'est pas hydrolysée par les acides, mais soluble dans les solutions alcalines, elle s'oxyde facilement et est aisément condensable avec du phénol [62]. Sa complexité provient de l'association des monolignols par différentes liaisons chimiques sans caractère ordonné répétitif pour former un polymère amorphe et hydrophobe.

III.2. Monolignols de la lignine

Pour les bois de conifères, la lignine est constituée presque exclusivement d'alcool de coniféryle (unités G ie Guaiacyle, appelé aussi Ferulyl) contenant de faibles quantités d'alcool coumarylique (unités H). Ce dernier est toutefois un constituant majeur de la lignine du bois de compression. Par contre, dans les bois feuillus, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (unités S ie Syringyle) sont utilisés comme éléments de base et dans les tissus monocotylédones, les trois alcools sont utilisés comme précurseurs de la lignine [63]. La figure I.21 représente quelques hydroxyphénylpropanoïdes Ar-C₃ (hydroxycinamiques) de la lignine de bois feuillus et de résineux.

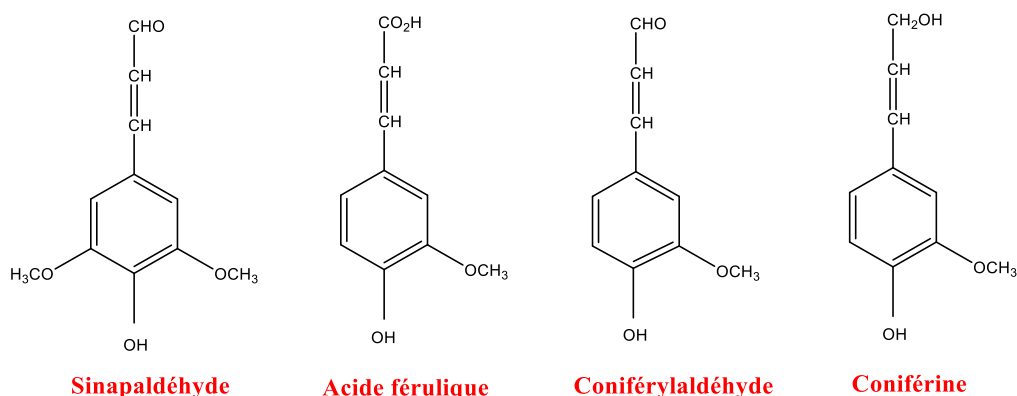


Figure I.21 : Hydroxyphénylpropanoïdes Ar-C₃ hydroxycinamiques de la lignine de bois feuillus et de résineux [64].

La différence frappante de structure entre un bois tendre et un bois dur est la proportion relative de groupements méthoxyles. La lignine d'une gymnosperme, produit de polymérisation d'alcool coniférylique, est essentiellement constituée d'unités guaïcyles (un groupe méthoxyle par unité phénylpropane) alors que celle d'une angiosperme est un copolymère d'alcool coniférylique et d'alcool sinapylique (deux groupes méthoxyles par phénylpropane) (Fig. I.20). Les proportions relatives des divers précurseurs sont répertoriées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Proportions relatives des différentes unités présentes dans les deux classes de bois [65].

Unité	<i>p</i> -Hydroxyphenyl (H)	Guaiacyl (G)	Syringyl (S)
Résineux (bois tendre)	4 %	95 %	1 %
Feuillus (bois dur)	2 %	50 %	50 %

En 2019, Agarwal et al. [66] à l'aide de la spectroscopie Raman, ont pu estimer le rapport S/G% des taux de monomères syringyles/guaïcyles dans le cas du dimère modèle éther syringyleglycol-β-guaïcyle des lignines du bois dur en calculant leur pourcentage en

syringyle (S%) et en guaïcyle (G%) grâce au développement des deux équations suivantes (équation 1 et 2) :

$$S \% = (I_{370\text{-aire}} + 10,542) / 0,4768 \quad (1)$$

$$G \% = (100 - S \%) \quad (2)$$

avec : S % : pourcentage en syringyle, G% : pourcentage en guaïcyle, et $I_{370\text{-aire}}$: Intensité corrigée de la bande localisée à 370 cm^{-1} .

Les alcools *p*-hydroxybenzyliques et les acides uroniques sont susceptibles de former des liaisons esters entre la lignine et les hémicelluloses. La lignine est alors chimiquement liée au réseau polysaccharidique et forme des complexes ligno-carbohydrates. Elle est constituée d'unités phénylpropane reliées entre elles par des liaisons interunités. On considère communément deux familles de liaisons : d'une part les liaisons éthers, potentiellement hydrolysables, composées des liaisons β -O-4, α -O-4, et 4-O-5; d'autre part les liaisons carbone-carbone, dites «condensées».

La figure I.22 représente les principales liaisons entre les unités phénylpropanes de la lignine. Les liaisons intermonomériques les plus abondantes et constituant ainsi une cible de choix pour la dépolymérisation de cette biomasse sont de type éthers β -O-4, entre le carbone 4 du noyau aromatique et le carbone β de la chaîne propane latérale [65]. Elles sont caractéristiques des bois d'angiospermes et peuvent représenter 60% des liaisons entre unités C6-C3. En effet, la lignine d'angiosperme est riche en unité S, dont les carbones C3 et C5 sont indisponibles pour établir des liaisons méthoxylés; seule la fonction phénolique en position C4 reste libre. Les autres liaisons de types carbone-carbone (β -5; β -1; β - β ; 5-5) assurant également la cohésion de la macromolécule (Fig. I.22), sont plus résistantes à la dégradation car elles ont des liaisons condensées [67, 68]. Elles sont retrouvées surtout chez les gymnospermes qui présentent une forte proportion d'unités G, où le carbone C5 peut être engagé dans une liaison C-C.

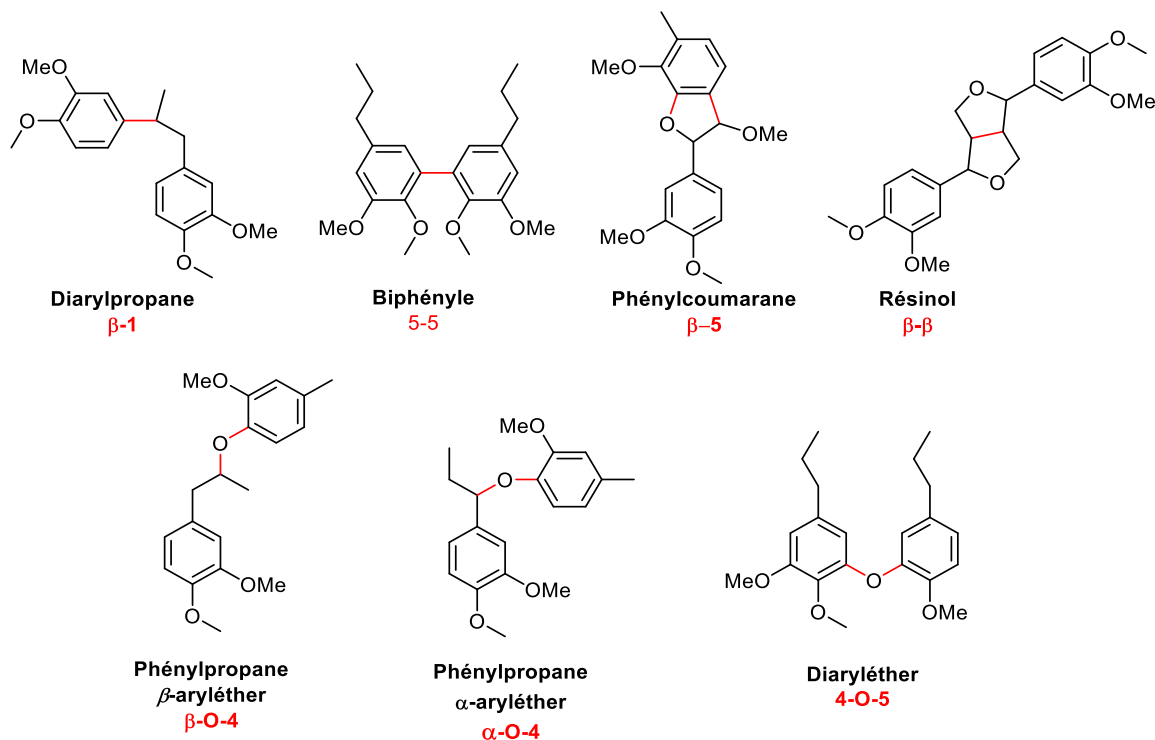


Figure I.22 : Principales liaisons entre unités de la lignine [65, 67, 69–71].

IV. Extractibles

Les extractibles sont des molécules de natures organiques ou inorganiques (sels minéraux à base de calcium, de magnésium et de potassium) solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques (alcool, éther, benzène) et dont la molécule de base est le polyphénole [56]. Ils sont déposés au sein de la paroi cellulaire au cours de la duramérisation et jouent le rôle d'un protecteur du xylème contre les attaques xylophages et moisissures [44]. Certaines substances, par exemple les tanins, confèrent aux bois une bonne défense contre l'attaque des champignons [56].

La quantité en extractibles varie d'une essence de bois à une autre; les extractibles contenus dans les bois de feuillus provenant des zones tempérées est inférieure à celle présente dans les bois de résineux [5]. Bien qu'elles représentent jusqu'à 10% de la masse sèche.

Les extractibles sont responsables de la durabilité naturelle des essences, influençant certaines propriétés physiques du bois à savoir la masse volumique, la stabilité dimensionnelle, la résistance mécanique, l'hygroscopicité, la perméabilité, l'inflammabilité ainsi que les propriétés technologiques à savoir l'usinage, le séchage et la finition [72].

Les extractibles comprennent un large éventail de substances appartenant à des familles chimiques très diverses. De ce fait, ces composés peuvent être regroupés en trois grandes familles: les terpènes et terpénoïdes (monoterpène, diterpènes, triterpènes, etc), les cires et graisses (triglycérides, diglycérides, acide oléique, acide stéarique etc) et les composés phénoliques [6]. Parmi les composés phénoliques on citera la vanilline, les lignanes, les stilbènes, les tanins condensés ou hydrolysables et les flavanoïdes [6]. La figure I.23 représente quelques composés phénoliques simples isolés (benzyles propanoïdes Ar-C₁ (hydroxybenzoïques)) de bois feuillus et de résineux.

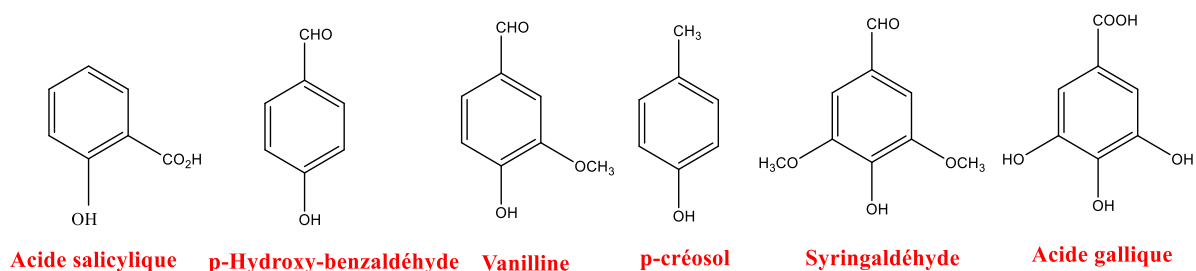


Figure I.23 : Exemple des composés phénoliques simples isolés de bois feuillus et de résineux [64].

V. Matières minérales

En plus de ces extractibles, le bois contient un certain nombre de substances inorganiques qui sont également présentes en très faibles quantités, inférieure à 1%. Ces minéraux sont principalement le potassium, le calcium, le magnésium, le phosphore mais aussi le fer et le manganèse [56].

F. Durabilité du bois

La durabilité naturelle des bois est définie par la norme NFX 40-002 (1983) : il s'agit de la «Durabilité que présente un bois, dans des conditions données, en absence de tout traitement de préservation». La norme NF EN 350-1 (1994) définit la durabilité naturelle comme la «Résistance intrinsèque du bois aux attaques d'organismes destructeurs» [8]. En d'autres termes, la durabilité naturelle des bois est la résistance aux attaques des organismes destructeurs sans aucun traitement chimique ou physique préalable. Elle dépend de la nature de l'essence, de son potentiel génétique et, dans une moindre mesure, du site de croissance de l'arbre. Elle peut être naturelle (l'essence possède une résistance intrinsèque aux attaques biologiques) ou conférée (obtenue par des traitements et procédés techniques, eux-mêmes fonction de l'emploi prévu) nécessitant de tenir compte d'exigences environnementales mais

aussi de réglementations en vigueur [4]. Selon la norme NF EN 350-2 en 1994, on recense cinq classes de durabilité naturelle du bois vis-à-vis des champignons lignivores (tableau I.5) [8, 73–75]. Cependant, il existe trois classes de durabilité naturelle du bois vis-à-vis des termites (tableau I.6) [8].

Tableau I.5 : Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des champignons lignivores

Classe de durabilité naturelle	Description	Exemples
1	Très durable	Robinier, padouk, doussié
2	Durable	Châtaignier, chêne
3	Moyennement durable	Douglas, mélèze
4	Faiblement durable	Sapin, épicéa
5	Non durable	Hêtre, peuplier, frêne

Tableau I.6 : Classes de durabilité naturelle vis-à-vis des termites

Classe de durabilité naturelle	Description	Exemples
D	Durable	Robinier, ipé
M	Moyennement durable	Châtaignier, chêne
S	Sensible	pins, sapin, épicéa

La durabilité est un facteur d'une extrême importance pour les utilisations de bois surtout quand il est employé au contact du sol ou à l'extérieur où il serait exposé aux intempéries [9]. D'après S. Merakeb, le facteur le plus important de durabilité des structures en bois est une atmosphère sèche ou une humidité constante [7]. Pour une utilisation normale du bois de structure, la prise en compte d'un climat variable dans le dimensionnement des pièces est déterminant vu les phénomènes multiples qui coexistent dans le matériau.

Dans le secteur de construction, la moitié des désordres est liée aux spécificités des matériaux utilisés, et c'est pour cette raison que les mesures de protection requises portent en particulier sur le choix des matériaux. En effet, la qualité des bois utilisés dépend souvent plus d'une disponibilité immédiate que d'un choix avisé lié à la durabilité naturelle de l'espèce choisie [76].

G. Vieillissement artificiel

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés d'un matériau, à partir d'un état de référence, résultant de sa propre instabilité ou de la variation de son environnement. Cette évolution peut concerner l'état physique de ce matériau (fraction de volume libre, contraintes internes), sa composition (adsorption ou désorption de petites molécules telle que l'eau), sa morphologie ou sa structure chimique.

Deux types de vieillissement suivis ; le vieillissement naturel ou spontané (évolution lente dans le temps), et vieillissement accéléré (thermique, chimique, etc). Généralement, le vieillissement naturel du bois est différent des vieillissements accélérés notamment d'un point de vue physico-chimique. Dans les deux cas, il s'agira de déterminer les mécanismes de dégradation, et de suivre l'évolution des propriétés structurales et physico-chimiques du matériau vieilli.

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude des effets du vieillissement sur les propriétés physicochimiques, mécaniques, structurales et morphologiques du bois. On peut citer à titre d'exemple, les travaux de Tomak et al. [77] qui ont montré que le vieillissement artificiel du bois peut provoquer un changement de couleur, des surfaces rugueuses, des fissures, ainsi qu'une altération de la composition chimique et une érosion de surface. Lionetto et al. [78], ont estimé le degré d'altération du bois durant le vieillissement naturel et artificiel en se basant sur le calcul du taux de cristallinité de la cellulose. Ils ont montré que le taux de cristallinité ainsi que la taille des cristallites augmentent en fonction du vieillissement artificiel, ce qui est justifié par la détérioration de la phase amorphe de la cellulose et l'enrichissement de la phase cristalline.

H. Facteurs environnementaux responsables de l'altération du bois

Le bois est un matériau qui possède des avantages techniques : grande résistance à la traction, module élastique élevé, faible densité, propriétés isolantes, caractère renouvelable, faible coût, esthétique. Cependant, il présente des anomalies sous forme de défauts ou d'altérations liées à sa nature très variable et à son interaction complexe avec son environnement [7]. Ces anomalies peuvent affecter à la fois la structure, la résistance, et l'aspect visuel du bois avant ou après abattage.

On distingue différents types d'altération du bois, à savoir l'altération par les agents biologiques notamment les champignons et les insectes qui produisent des modifications profondes de la composition chimique du bois et capables de dégrader les polymères lignocellulosiques (cellulose, hémicelluloses et lignine) afin d'assurer leur croissance [79, 80], et l'altération par les facteurs environnementaux tels que l'eau (l'humidité est un facteur primordial), la température, l'aération et la lumière [81, 82]. Or, le bois est peu sensible aux agents de dégradation physico-chimiques : corrosion, action des acides, chaleur, UV. Il y a lieu de noter que les dommages qui en résultent se traduisent par une perte des propriétés esthétiques et/ou mécaniques, allant parfois jusqu'à la destruction quasi-totale de la pièce de bois infesté.

I. Agents physico-chimiques

I.1. Température

La température élevée peut accélérer la dégradation du bois par catalyse des phénomènes d'hydrolyse acide, d'oxydation et les effets photochimiques. Cependant, une température basse peut fragiliser les matériaux en bois et entraîner des fissurations et des craquellements. En effet, la chaleur humide accélère l'hydrolyse acide des molécules de cellulose. Le bois devient cassant et perd sa résistance mécanique [4]. Un autre effet de l'augmentation de la température est l'augmentation du taux d'évaporation de l'eau. En outre, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux de traitement chimique. La température a la capacité de produire des effets tels que la chaleur ou l'énergie thermique, qui peuvent avoir des effets dégradants sur le bois archéologique. Cependant, les effets de l'énergie thermique peuvent provoquer un élargissement des distances intermoléculaires et interatomiques (affaiblissement des liaisons chimiques), changement dimensionnel (agrandissement et/ou diminution du volume), modification des propriétés physiques (flexibilité et rigidité), augmentation du taux de processus physiques (évaporation, condensation, diffusion de gaz et de liquides en solides, dissolution et solubilisation), augmentation du taux de processus chimiques par intensification thermique, etc [83].

Cependant, le bois exposé à une température trop élevée (180 and 260 °C) possède une hygroscopie réduite, une stabilité dimensionnelle améliorée, une meilleure résistance à la dégradation par les insectes et les micro-organismes, et plus important encore, une couleur plus sombre attrayante. Ces propriétés polyvalentes et attrayantes permettent au bois traité à la chaleur de devenir populaire pour les applications extérieures [84]. A cause de la température,

l'eau contenue dans des matières organiques naturelles se déplace, sort de la matière, ce qui détermine également un déplacement des fibres. En outre, les températures élevées favorisent une activité biologique intensifiée des champignons et des bactéries si les valeurs d'humidité relative dépassent 65% [85].

I.2. Humidité

Le bois est un matériau hygroscopique sensible au changement d'humidité atmosphérique ; il peut subir des variations dimensionnelles considérables dans les directions tangentielle et radiale [4]. Il peut absorber ou dégager de l'humidité jusqu'à ce qu'il atteigne un état d'équilibre avec l'air qui l'entoure. Ce phénomène, connu depuis longtemps, s'explique par la présence de nombreuses fonctions hydroxyles hydrophiles, aussi bien au niveau de la cellulose et des hémicelluloses, que de la lignine.

A l'air ambiant très sec, les matières organiques dégagent une partie de leur humidité, deviennent fragiles et peuvent se contracter, se déformer, se fendre ou se fissurer. Cependant, à l'air ambiant humide, les matériaux absorbent une partie de l'humidité de l'air, et peuvent gonfler, se déformer, changer de forme et/ou perdre de la résistance [86]. L'humidité peut également provoquer la formation de moisissures sur les matières organiques.

Lors d'un usage en extérieur, l'alternance répétée de périodes sèches et humides provoque l'apparition de microfissures puis de fissures au niveau de la surface de bois. Ces fissures entraînent non seulement la rupture des couches protectrices de finition, mais permettent également une pénétration plus facile de l'eau dans le matériau, ce qui favorise le développement des champignons.

VI.3. Lumière

Le bois exposé à l'action des rayons ultraviolet (UV) qui fait partie du rayonnement solaire, peut subir divers changements chimiques, parce qu'il est capable d'absorber toutes les longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique qui initie les oxydations photochimiques (photodégradation) [84]. Étant donné que la lumière visible (400-700 nm) véhicule une énergie inférieure à 292,9 kJ / mol, elle ne peut fournir suffisamment d'énergie pour rompre les liaisons chimiques majeures des composants du bois (cellulose, hémicelluloses et lignine) [87]. Généralement les réactions radicalaires se produisent principalement au niveau de la lignine, donnant naissance à des changements caractéristiques de couleur et/ou des dégradations de la surface du bois. Le processus de photodégradation commence avec l'absorption d'énergie au niveau des groupements phénoliques de la lignine.

En effet, contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, les lignines contiennent plusieurs chromophores qui absorbent fortement dans la bande UV. Des radicaux libres sont ensuite formés et décomposés par photooxydation, ce qui entraîne une dépolymérisation de la lignine et de la cellulose.

Dans le domaine du proche ultraviolet allant de 300 jusqu'à 400 nm, l'absorption des radiations par les lignines va induire la formation des radicaux libres décomposés, par la suite, par photo-oxydation et, par conséquent, entraîner une dépolymérisation des lignines selon deux voies [88]. La première va engendrer des ruptures des liaisons carbone-carbone avec l'apparition des fonctions oxydées dans le polymère. La seconde voie va conduire à la formation d'autres composés radicalaires, et par recombinaison, de nouveaux chromophores responsables de la dépolymérisation des lignines. La figure I.24 présente une réaction hypothétique de clivage homolytique à la fois du carbone C α et la liaison éther de la dibenzodioxocine (1) dans la lignine native générant ainsi deux composés radicalaires: le bierol (2) et l'alcool coniférylique (3) [89]. Ce dernier est immédiatement ou précédemment photodégradé avec scission de la liaison β -O-4, qui est très sensible à la photo-oxydation, conduisant à la formation d'un radical libre qui est le guaïacyle. Il est à signaler que la durée de vie des radicaux libres est très courte et participe à une réaction de scission des chaînes de la lignine. De même, la durée de vie d'une structure bierol est très courte, et ce dernier peut réagir avec l'oxygène, sans scission de la liaison, engendrant la formation d'un composé carbonyle.

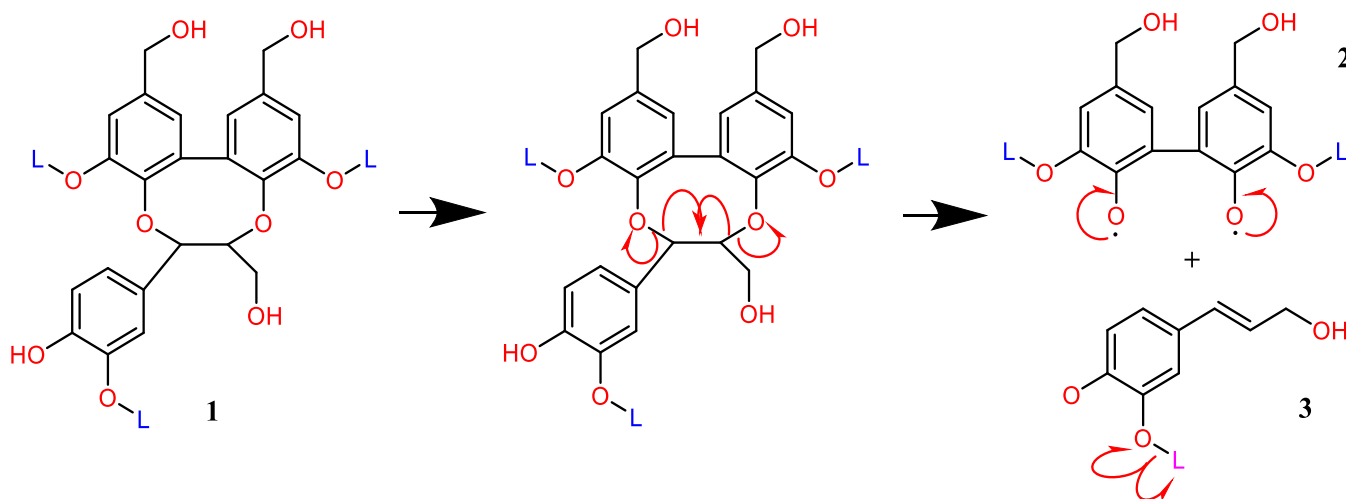


Figure I.24 : Réaction hypothétique de clivage homolytique des deux carbones en position α de la liaison éther de la dibenzodioxocine dans la lignine native (L signifie le lien avec la lignine) [89].

II. Agents biologiques

Le bois est un matériau biodégradable susceptible d'être attaqué par des agents biologiques qui sont nombreux et qui engendrent des dommages lesquels varient en fonction de la nature du matériau attaqué et de son environnement. On dénombre trois types principaux d'agents de dégradation : les champignons, les bactéries et les insectes [90].

II.1. Champignons

Les champignons sont les principaux responsables de la dégradation du bois. Ils se développent lorsque la teneur massique en eau dans le bois excède 20 %. Cependant, trois principaux types de dégâts peuvent être observés sur le bois suite à l'action de ces agents biologiques: la pourriture brune, la pourriture blanche et la pourriture molle [86].

II.1.1. Pourriture brune "brown rot"

Dans le cas d'une pourriture brune, la cellulose et les hémicelluloses sont dégradées mais la décomposition de la lignine est limitée. Le bois attaqué par ce genre de champignons acquiert une consistance cassante, il se scinde en petits cubes et finit par s'effriter en poussière [4]. Parmi les champignons de pourriture brune on cite les *Coniophoraputeana* qui sont très actifs dans les bâtiments humides [73, 79].

II.1.2. Pourriture blanche "White rot"

La pourriture blanche est causée par des basidiomycètes et par certains ascomycètes [73]. Certains agents de pourriture blanche ont la capacité à extraire de manière sélective d'importantes quantités de lignine tout en ne provoquant que de faibles pertes de cellulose et d'hémicelluloses [91]. D'autres agents de pourriture blanche ne sont pas sélectifs et provoquent d'importantes pertes en carbohydrates. *Coriolusversicolor* est un exemple de champignon de pourriture blanche qui cause une dégradation simultanée de tous les constituants structuraux de la paroi.

II.1.3. Pourriture molle "soft rot"

La pourriture molle diffère de la pourriture brune et de la pourriture blanche par son schéma de développement, qui implique un processus de tunnel hyphal à l'intérieur des parois cellulaires lignifiés [76]. Elle est chimiquement plus proche de la pourriture brune que de la pourriture blanche car la cellulose et les hémicelluloses sont décomposées alors que la lignine n'est que légèrement modifiée [92]. Les champignons responsables de la pourriture molle sont les Ascomycota et les espèces mitosporiques, telles que *Chaetomiumglobosum*,

Humicolagrisea et *Petriellasetifera*, dans les milieux terrestres et les espèces de *Lulworthia*, *Halosphaeria* et *Pleospora* dans les milieux marin [93].

II.2. Bactéries

La dégradation de bois est en majorité due à des bactéries et principalement des espèces cellulolytiques dont les Schizomycètes (comprenant les genres *Pseudomonas*, *Cellulomonas* et *Cellvibrio*), les Myxobactéries avec *Cytophaga* et *sporocytophaga*, et enfin les Actinomycètes, avec *Streptomyces* et *Nocardia*. D'après Blanchette (2000) [86], les bactéries dégradent les couches de la paroi secondaire induisant une décomposition de la cellulose et l'hémicellulose dans le bois.

II.3. Insectes

Deux types d'insectes xylophages les plus responsables de la dégradation du bois ont été distingués : ceux du bois frais qui envahissent surtout les bois abattus lorsque l'humidité du bois dépasse 30% et ceux du bois sec envahissant le bois déjà utilisé lors des constructions [4, 73]. Parmi ces derniers, on peut citer : les coléoptères (*Hylotrupes bajulus* dédié à la destruction du bois résineux), l'héséphane (*Hesperophanescinereus*) et le lyctus (*Lyctus brunneus*, *L. linearis*) [73, 79, 94]. D'après Gambetta et al. [94], les termites qui sont des insectes sociaux vivent en colonies [73], sont considérés comme étant les insectes les plus nuisibles pour les structures en bois historiques et artistiques et constituent une menace énorme pour le patrimoine culturel.

I. Dégradation des composés lignocellulosiques

La dégradation du bois est notamment causée par des variations de structure de la molécule de cellulose et/ou lignine en fonction du facteur dégradant impliqué (agents de détérioration de bois) selon différents processus.

I. Mécanismes de dégradation de la cellulose

La cellulose, représentant environ 35 à 55 % de la masse anhydre des végétaux, peut être dégradée. La dégradation de la chaîne polymérique de ce bio-matériau est principalement due aux réactions d'hydrolyse acide et/ou d'oxydation. En ce qui concerne la liaison β -O-4 glycosidique, plusieurs auteurs ont souligné que le mécanisme de rupture de cette liaison est principalement dû à la dégradation thermique [95, 96].

I.1. Hydrolyse de la cellulose

L'hydrolyse de la cellulose comprend d'abord la dépolymérisation de ses parties amorphes, puis la dé cristallisation des parties cristallines, suivi de la dé polym érisation en glucoses des parties d é cristallis és (Fig. I.25) [97]. Ceci d é pend des facteurs suivants :

- la surface spécifique des molécules exposées à l'action de l'enzyme. Le broyage fin du substrat favorise grandement son attaque enzymatique par augmentation de surface,
- la teneur en eau est importante car elle permet un gonflement des structures capillaires (réseau de microfibrilles) et une meilleure accessibilité des substrats par diffusion simple de l'enzyme,
- l'indice de cristallinité est inversement proportionnel au taux d'hydrolyse des structures [98],
- l'indice d'incrustation module l'action des enzymes, cette dernière diminue quand le taux de matériaux polyphénoliques augmente (lignine).

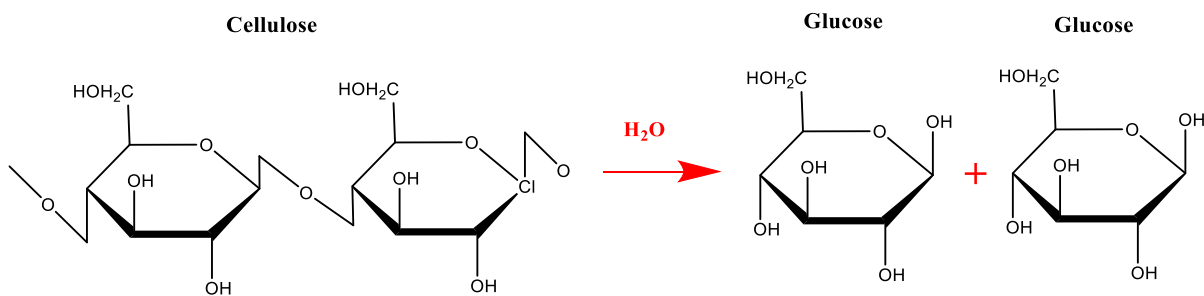


Figure I.25 : Réaction d'hydrolyse de la cellulose [97].

Les macromolécules de la cellulose qui sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes, rendent la cellulose très compacte, hydrophobe et résistante aux divers traitements d'hydrolyse. La libération des unités de glucose passe par l'hydrolyse des fonctions acétates de la cellulose. Différents auteurs ont travaillé sur l'hydrolyse enzymatique [99–101], cependant d'autres groupes de chercheurs ont travaillé sur l'hydrolyse acide de la cellulose et de son prétraitement [97, 98]. Par exemple, Bansal et al. 2010 [101] dans leur étude sur l'hydrolyse enzymatique par les cellulases, ont montré que ce processus est l'une des étapes majeures de la production d'éthanol à partir des composés lignocellulosiques. Ce travail a permis de prouver que la biomasse cellulosique n'est pas particulièrement sensible aux attaques enzymatiques et la cristallinité des substrats est l'une des propriétés clés qui déterminent la vitesse d'hydrolyse. En revanche, Vinícius et al. 2012 [98] ont suivi l'effet de

l'hydrolyse acide sur la cellulose en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour étudier les changements structuraux possibles et la diffraction des rayons X (XRD) pour étudier la cristallinité (indice de cristallinité et taille des cristallites). Ils ont également utilisé la microscopie électronique à balayage (SEM) afin d'étudier les modifications de la structure fibreuse (morphologie et la taille des particules).

I.2. Oxydation de la cellulose

L'oxydation de la cellulose, conduit à la formation d'eau et de dioxyde de carbone, mais l'oxydation de la cellulose de manière moins drastique, conduit à la formation de groupes fonctionnels type aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. Selon les conditions et les réactifs utilisés, les motifs de la chaîne cellulosique diffèrent (Fig. I.26) [54, 102, 103].

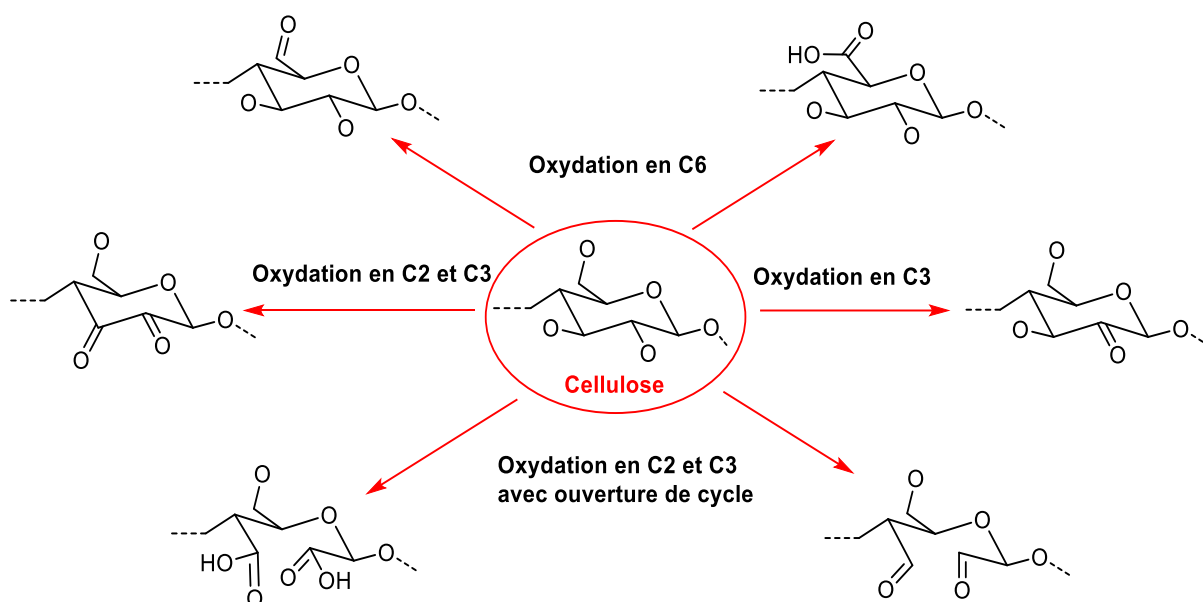


Figure I.26 : Différentes formes de cellulose oxydée [52].

L'oxydation de la cellulose demeure un sujet complexe pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les trois alcools de chaque unité de chaîne possèdent des réactivités différentes. De plus, l'accessibilité de la cellulose varie en fonction de l'état cristallin dans lequel elle se trouve et le mode d'action des différents oxydants employés varie sur de nombreux points. C'est sur ce dernier aspect que le problème est posé. En chimie organique, de nombreux oxydants existent et leurs systèmes de mise en œuvre sont plus ou moins complexes. Généralement, les réactions en milieu aqueux sont ciblées et l'utilisation de ces oxydants se doit de rester relativement simple.

II. Dégradation de l'hémicellulose

Tout comme la cellulose, les hémicelluloses peuvent aussi être dépolymérisées en sucres, puis fermentées en éthanol. Par contre, les hémicelluloses sont composées de différents types de sucres à cinq et à six carbones, contrairement à la cellulose qui ne contient principalement que du glucose (saccharose à 6 carbones). Les sucres à cinq carbones ne sont normalement pas transformables en éthanol par les levures communément utilisées dans ce domaine, bien que certaines souches en soient capables.

Généralement, les enzymes impliquées dans la dégradation des hémicelluloses forment un groupe hétérogène constitué par des xylanases, mannanases, galactanases et arabinases. Le mécanisme d'action de ces enzymes est le même que pour les cellulases avec une action à l'intérieur des chaînes (endo-enzyme) et à partir de l'extrémité non réductrice des oligosaccharides libérés.

III. Dégradation de la lignine

La lignine est le polymère le plus sensible à la photodégradation et les réactions photochimiques déclenchées par l'absorption de la lumière ultraviolette par le bois, ce qui conduit à la formation de fractions de lignine comportant des structures α -carbonyle, biphenyle et à double liaison conjuguées [104]. Ces radicaux libres peuvent alors provoquer une dégradation de la lignine et une photo-oxydation de la cellulose et de l'hémicellulose. Les composés quinonoïdes dérivés de réactions photochimiques de la lignine (Fig. I.27) sont responsables de la majeure partie du changement de couleur induit par la lumière (par exemple, le jaunissement) [105]. Chez la lignine, différents types de liaisons ont été distingués. Les carbones du noyau aromatique sont numérotés de 1 à 6, et les carbones présents sur la chaîne aliphatique sont dénommés: α , β et γ . Ainsi, une liaison de type β -O-4 fait référence à une liaison entre le carbone aliphatique en position β d'un monolignol et un oxygène lié à un carbone en position 4 sur le noyau aromatique d'un autre motif [106, 107].

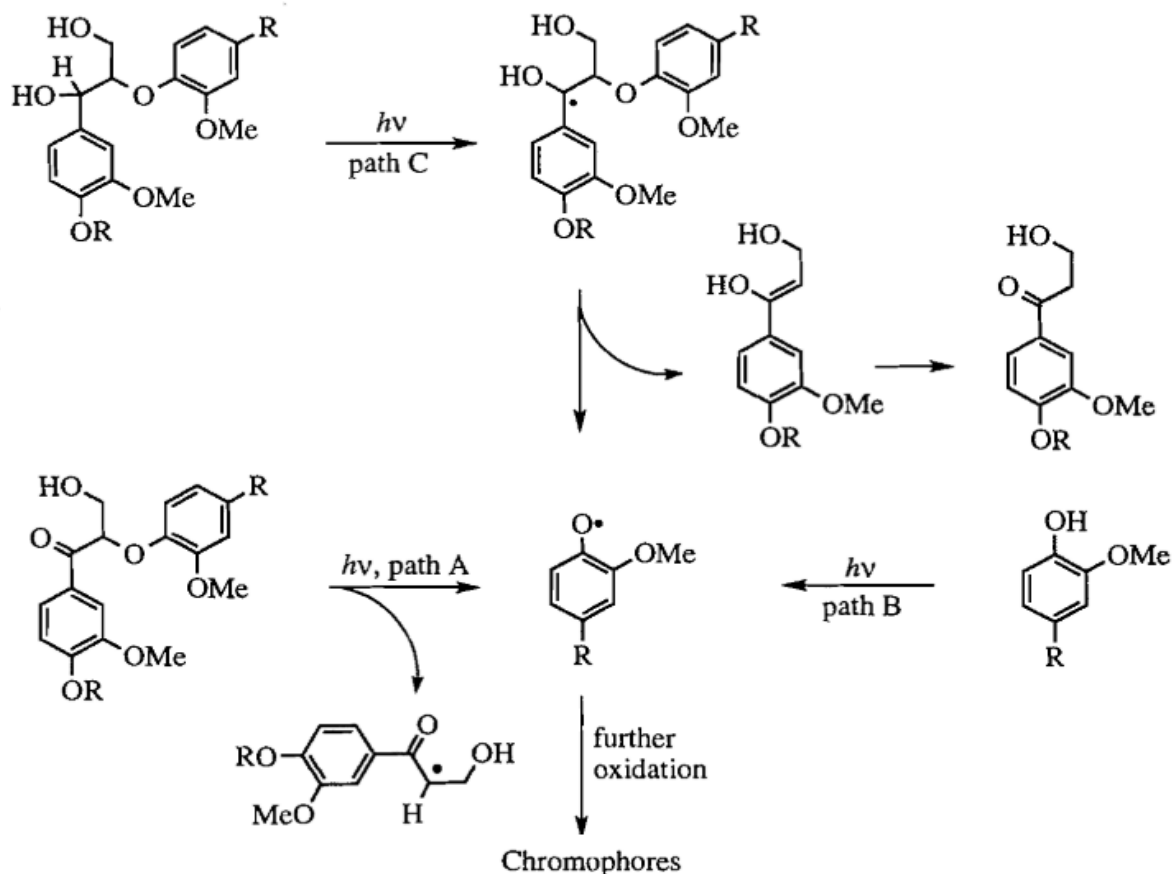


Figure I.27 : Mécanisme de la photodégradation de la lignine [55,56].

En se basant sur les travaux de la littérature, le clivage des liaisons β -O-4 et la scission des groupements méthoxyles de la structure de la lignine sont confirmés par la diminution de la bande infrarouge à 1019 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation du C-O de l'ester C-O, du groupement méthoxyle ($\text{H}_3\text{C-O}$) et des liaisons β -O-4 [108].

J. Préservation et protection du bois

La structure anatomique et la composition chimique du bois sont responsables des propriétés macroscopiques (résistance mécanique, stabilité dimensionnelle, conductivité thermique, durabilité etc) qui font du bois un matériau naturel noble. Or, ces propriétés peuvent être facilement dégradées par des facteurs extérieurs, comme l'humidité, la chaleur, la lumière, la lune, couplés ou non aux facteurs biotiques (champignons, insectes). D'autre part ces dégradations peuvent être accentuées par l'usage intérieur ou extérieur (extérieur au contact du sol, ambiance marine, etc) et le lieu géographique de l'utilisation (variations ou valeurs extrêmes de température, d'humidité, présence forte d'agents biotiques). L'impact pour l'environnement des produits de protection et/ou de préservation ajoutés au bois est un

paramètre important, aussi bien durant la période de son utilisation que lors de son recyclage [5].

Actuellement en Europe, la préservation du bois subit une profonde mutation liée, en particulier, à des considérations environnementales qui accélèrent sa détérioration. En effet, la protection des bois et des ouvrages a été renforcée par des choix judicieux d'essences naturellement durables, et par une conception architecturale des constructions qui est adaptée aux conditions climatiques locales. Des traitements chimiques ont été employés, en respectant les critères de protection de l'environnement, qui sont identiques à ceux dont bénéficient les états industrialisés d'Europe de l'Ouest [76].

Généralement, pour certaines essences naturellement non durables, les procédés de préservation sont surtout destinés à conférer de la durabilité à l'aubier en utilisant sa capacité d'absorption ou son imprégnabilité. Moins imprégnable, le bois parfait peut néanmoins bénéficier du produit de préservation, qui crée à sa surface une pellicule de protection supplémentaire [4]. Actuellement, les seuls procédés pour conférer de la durabilité pris en compte dans les normes sont les procédés par imprégnation de produits de préservation (trempage, badigeonnage, autoclave double-vide et vide-pression).

K. Étude structurale de la cellulose et évaluation de son taux de cristallinité

I. Étude structurale des chaînes de la cellulose par diffraction des rayons X

I.1. Caractérisation des microfibrilles, nanofibrilles, nanocristaux et cristallites de la cellulose

La paroi cellulaire du bois présente une structure complexe à la fois rigide et dynamique constituée de composants polysaccharidiques et protéiques. Les chaînes de cellulose sont organisées sous forme de microfibrilles (MFC) qui constituent l'armature de la paroi et offrent une très grande résistance aux tensions. En plus des microfibrilles et des cristallites de la cellulose, il est possible de distinguer deux autres types de nanocelluloses : les nanofibrilles de cellulose (NFC) et les nanocristaux de cellulose (NCC) [109]. D'après les travaux de la littérature que les microfibrilles et les nanofibrilles de cellulose (MFC et NFC) sont obtenues par transformation mécanique, tandis que les nanocristaux de cellulose (NCC)

sont obtenus par voie chimique. L'arrangement parallèle ou antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal est nommé cristallite.

I.1.1. Microfibrilles de la cellulose (MFC)

Les microfibrilles de cellulose (MFC) sont des fibres constituées par l'assemblage de chaînes de la cellulose. Elles sont formées par l'association de 36-40 chaînes de cellulose reliées entre elles par des liaisons hydrogènes [110]. Les microfibrilles ont une largeur de 25 nm et un diamètre compris entre 10 et 100 nm (valeur dépendant de l'hydratation des fibres et de leur origine) [111]. Elles s'assemblent pour former des macrofibrilles et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé une fibre de cellulose. Les microfibrilles sont constituées de parties amorphes et cristallines.

I.1.2. Nanofibrilles de la cellulose (NFC)

Les nanofibrilles de cellulose (NFC) peuvent être obtenues à partir de traitements chimiques de la surface des fibres, par procédé mécanique, par synthèse microbienne ou par traitement enzymatique. Elles sont beaucoup plus longues que les celluloses nanocristallines (NCC) et conserveront des parties amorphes [112]. Elles mesurent en général 3-4 nm de largeur et de 200 nm jusqu'aux quelques micromètres en longueur [113]. Les nanofibres sont individuelles ou agglomérées selon la source de la cellulose et le procédé

I.1.3. Nanocristaux de la cellulose (NCC)

Les nanocristaux de la cellulose (NCC), communément appelés nanocellulose cristalline, constituent la partie cristalline des chaînes de la cellulose. Ces particules sont très petites et correspondent à des cristaux d'une grande pureté. Ils sont caractérisés par un diamètre allant de 5 jusqu'à 100 nm et une longueur entre 100 et 500 nm [114]. L'hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose est la méthode la plus connue pour isoler les nanocristaux (NCC) des fibres cellulosiques.

I.2. Évaluation de la taille des cristallites de cellulose

La polarité des chaînes de cellulose permet un arrangement parallèle ou antiparallèle de des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose nommé, autrefois, la cristallite. La taille des cristallites (L) est calculée à partir de la diffraction des rayons X en utilisant l'équation de Scherrer suivante [115]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

avec :

L : taille de la cristallite (nm), K : constante de Scherrer (0,9), λ : longueur d'onde des rayons X (0,154 nm), β : largeur à mi-hauteur de la réflexion hkl en radians, et θ : angle de Bragg correspondant (l'angle de réflexion).

I.2.1. Cristallite de la cellulose I_β

La figure I.28 illustre un arrangement des cristallites de la cellulose nanocristalline I_β proposé par Ju et al. 2015 [116]. L'arrangement ordonné de 36 chaînes de glucane est décrit par l'empilement dans les trois directions (a,b,c) de l'espace de la maille élémentaire. Cette répartition ordonnée constitue des plans réticulaires parallèles et équidistants d'indices de Miller (h, k, l).

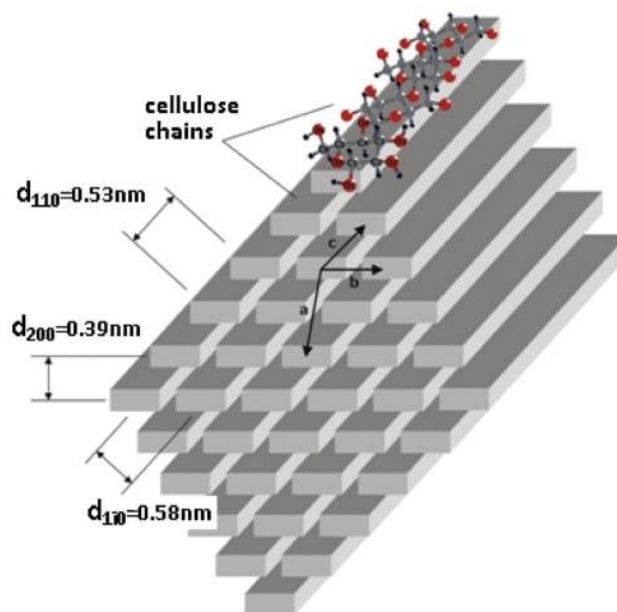


Figure I.28 : Structure proposée de la cristallite : cas de la cellulose I_β [116].

La figure ci dessus (Fig. I.28) a montré que la cellulose I_β est caractérisée par les plans cristallographiques $(1 \bar{1} 0)$, (110) et (200) . Les distances interplanaires ou interréticulaires (d_{hkl}) propres de ces plans sont, respectivement, de valeurs de 0.58, 0.53 et 0.39 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kim et al. en 2001 [117] dans leur étude liée à la décomposition thermique des cristallites de cellulose I_β dans le bois de peupliers (*Populus maximowiczii*).

Les distances interréticulaires d'une même famille de plans cristallins ont été calculées par diffraction des rayons X à partir de la loi de Bragg (équation 4) [118]. Celle-ci établit que

pour un rayonnement de longueur d'onde λ , il y a diffraction dans une direction 2θ par rapport au faisceau incident [119], si la relation :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (4)$$

où :

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans diffractant (hkl), n : ordre de la réflexion, λ : longueur d'onde du faisceau incident, et θ : angle de Bragg, demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

I.2.2. Cristalline de la Na-cellulose IV

Nishimura et al. en 1991 [116] ont proposé un modèle schématisé de la structure de cristallite de Na-cellulose IV (Fig. I. 29). Ce modèle a été développé par Kobayashi et al. en 2011 [120] qui ont montré que la structure cristalline de la Na-cellulose IV vue parallèlement à l'axe c et la direction de contraction (représentée par les flèches jaunes) au cours de la transition en cellulose II.

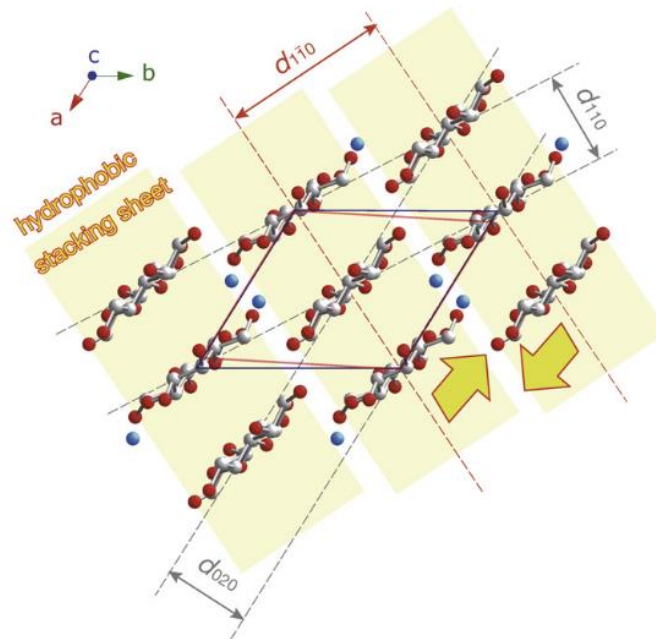


Figure I.29 : Modèle proposé de la structure de cristallite de Na-cellulose IV [116, 120].

Les chaînes cellulosiques sont empilées avec l'interaction hydrophobe selon la direction du plan (110), et les molécules d'eau sont situées entre les nappes hydrophobes d'empilement. La valeur de $d_{1\bar{1}0}$ correspond à la distance entre ces molécules. Les valeurs de d_{110} et d_{020}

dépendent de la distance entre les chaînes moléculaires, et la valeur de d_{020} correspond à la moitié de la distance de répétition des fibres.

La transformation de ce dernier en cellulose II, tout en conservant sa structure lors de la déshydratation, engendre un rapprochement des atomes l'une de l'autre le long de l'axe conduisant à une structure de type microfibrilles. Il apparaît clairement que la cellule unitaire de la cellulose II (cellule en rouge) est superposée à la cellule unitaire de Na-cellulose IV (cellule en bleu).

I.2.3. Cristallite de la cellulose traité

La figure suivante (Fig. I.30) illustre la structure des microfibrilles de la paroi cellulaire du bois (A) et la coupe transversale de la structure de cristallite de la cellulose (B) après densification par compression à une température de 110° pendant 6 min (CS-treatment) et traitement à la vapeur à une température de 160° pendant 30 min (Steam treated) [121].

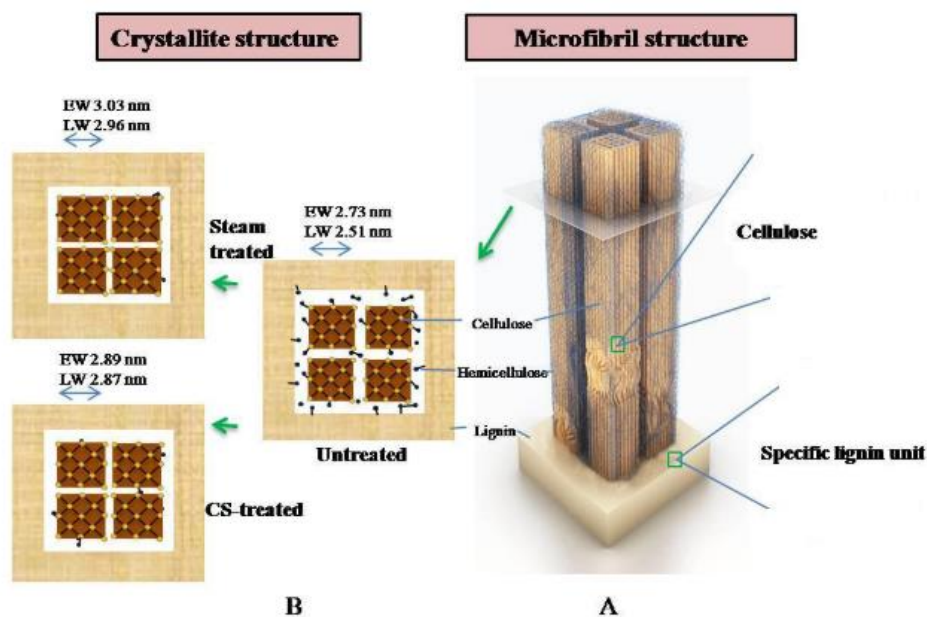


Figure I. 30 : Schéma illustrant la structure des microfibrilles de la paroi cellulaire du bois (A) et la coupe transversale de la structure de cristallite de cellulose après traitement à la vapeur (B) avec EW (Earlywood): bois initial et LW(Latewood): bois final [121].

Une augmentation notable de la taille de cristallite (D_{200}) a été observée dans le cas du bois initial (de 2.73 à 3.03 nm) et final (de 2.51 à 2.96 nm) traité à la vapeur (Steam treated), ce qui contribue probablement à la quantité importante en mésopores par rapport au bois traité thermiquement (CS-treatment).

Néanmoins, les chaînes des molécules de la cellulose dans la région cristalline apparaissent non affectées après densification par compression. Les mêmes résultats ont été obtenus par Guo et al. en 2016 [122] montrant que la taille des cristallites de cellulose dépend de la nature du traitement appliqué et augmente en fonction de la température du traitement thermique.

II. Caractéristiques structurales des polymorphes de la cellulose (I, II, III et IV) par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est considéré comme étant la technique la plus adéquate pour l'identification des différents polymorphes de la cellulose. Quatre principales formes allomorphes ont été identifiées : les celluloses I, II, III et IV. Chacune de ces formes est identifiable par un diagramme de diffraction de fibre particulier.

II.1. Cellulose I (I_α et I_β)

La cellulose native (fraction cristalline) présente une ultrastructure complexe due à la présence de deux phases cristallines, la phase I_α triclinique métastable à chaîne unique et phase I_β monoclinique stable à deux chaînes [123]. La cellulose I_α est la forme dominante pour les algues et les bactéries, tandis que la cellulose I_β est la forme dominante pour les plantes (bois, coton, etc) et les tunicates [124]. Les cristaux de la cellulose native forment des microfibrilles de 2 à 50 nm de large; les zones amorphes correspondent principalement aux chaînes en surface des cristaux. La quantité relative en cellulose I_α et I_β varient en fonction de la source de la cellulose, néanmoins la forme I_β se trouve prédominante chez les plantes comme le bois [125]. Il est important de mentionner que la cellulose native (cellulose I) serait plus récalcitrante que ses formes régénérées (cellulose II, III, ...) [126, 127].

Dans leur étude détaillée sur la cellulose native à l'aide de la diffraction des rayons X, Bregado et al. 2019 [128] ont identifié deux formes de cellulose cristalline I : cellulose I_α (**triclinique**) et I_β (**monoclinique**). La première est caractérisé par la présence des trois pics fondamentaux suivants à $2\theta=14.9^\circ$, 16.7° et 23° , correspondant respectivement aux plans cristallographiques (100), (010) et (110). Cependant, la cellulose I_β est identifié par les pics à $2\theta=14.5^\circ$, 16.8° et 22.7° attribués aux plans cristallographiques ($1\bar{1}0$), (110) et (200). Le profil diffracté de la fraction amorphe a été décrit à $2\theta=18^\circ$. Les mêmes résultats ont été trouvés par Ling et al. en 2019 [65]. La diffraction des rayons X a révélé non

seulement la présence de pics caractéristiques de la cellulose cristalline ou amorphe, mais également la présence des pics correspondant aux charges des nanocomposites [129].

L'allomorphe I_α cristallise dans une maille de dimensions : $a=6.74 \text{ \AA}$, $b=5.93 \text{ \AA}$, $c=10.36 \text{ \AA}$, $\alpha=117^\circ$, $\beta=113^\circ$ et $\gamma=97.3^\circ$ [130]. Quant à l'allomorphe I_β , il cristallise dans une maille de dimensions : $a=8.01 \text{ \AA}$, $b=8.17 \text{ \AA}$, $c=10.36 \text{ \AA}$ et $\gamma=97.3^\circ$ [130].

L'étude menée par Carillo-Varela et al. 2018 [131] sur les changements au niveau de la structure des polymorphes de la cellulose, issue de fibres d'Eucalyptus Nitens sans traitement (0% de la solution NaOH) et après alcalinisation (0,5 et 5% de la solution NaOH). L'analyse par diffraction des rayons X, a révélé la présence de la cellulose I (Fig. I. 31). Cette dernière a été identifiée par les pics localisés à 2θ de 14.8° , 16.5° , 22.3° et 34.5° caractérisant les plans cristallographiques respectifs $(1\bar{1}0)$, (110) , (200) et (004) (Fig. I. 31).

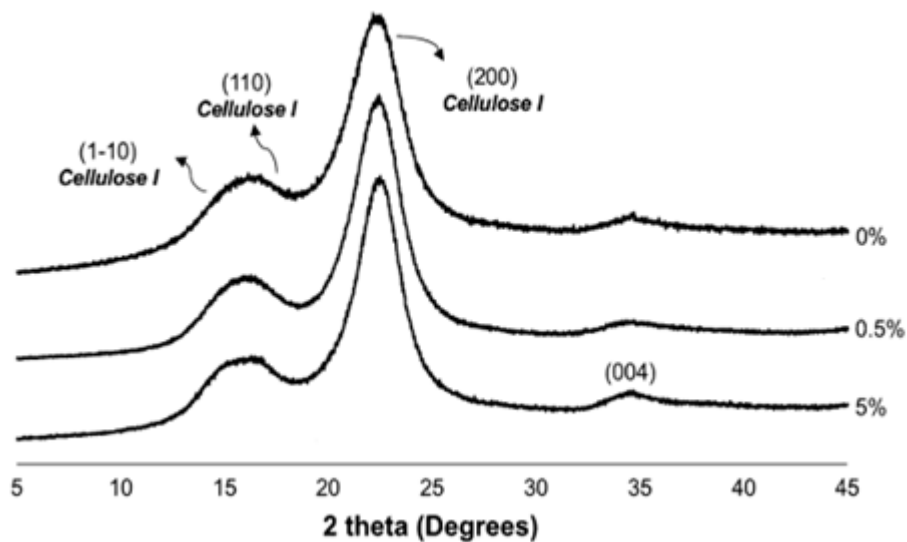


Figure I. 31 : Diffractogramme des rayon X du polymorphe de la cellulose I issue de fibres d'Eucalyptus Nitens sans traitement (0%) et après traitement par hydrolyse acide (0,5 et 5% de NaOH) à la température de 25°C [131].

Généralement, pour mesurer le taux de cristallinité d'un matériau, il faut identifier les contributions des phases amorphes et cristallines du matériau modélisées par des fonctions Gaussiennes. La figure I. 32 présente un exemple d'ajustement de la courbe de diffractogramme des rayons X lié à la cellulose I issue des fibres d'Eucalyptus Smithii après traitement par hydrolyse acide (0,5% de NaOH) [131]. Le profil a été résolu en trois pics fondamentaux localisés à 2θ de $14,7^\circ$, $16,4^\circ$ et $22,3^\circ$ relatifs aux plans cristallographiques $(\bar{1}10)$, (110) et (200) respectivement (Fig. I. 32). La figure présente la courbe obtenue par

diffraction des rayons X avant (diffractogramme observé) et après déconvolution (diffractogramme résolu).

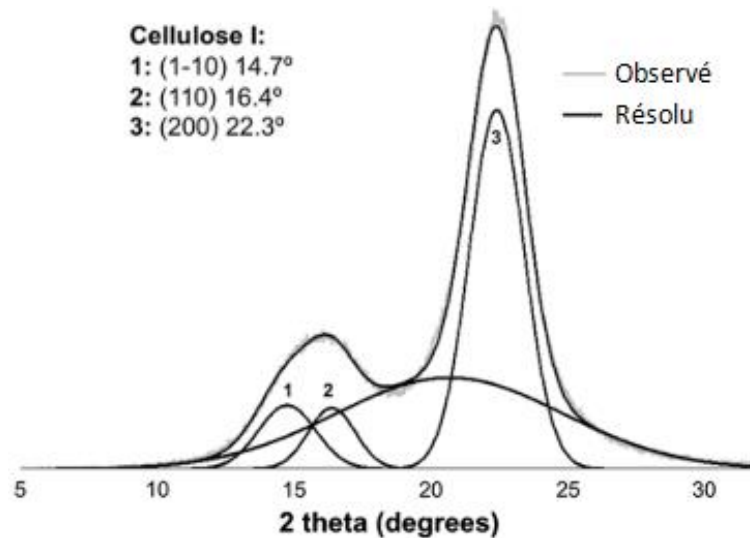


Figure I. 32 : Ajustement de la courbe de diffractogramme des rayons X lié à la cellulose I issue des fibres d'Eucalyptus Smithii après traitement par hydrolyse acide (0,5% de NaOH) [131].

La méthode employée pour le calcul de la teneur en cellulose I est basée sur la somme des aires des pics du même système cristallin (cellulose I) divisée par la somme des aires des pics cristallins appartenant à la fois à la cellulose I et II (équation 5) après déconvolution de diffractogramme obtenu pour chaque allomorphe de cellulose [131]:

$$\text{Cellulose I (\%)} = \frac{\sum A_{CI}}{\sum (A_{CI} + A_{CII})} \times CrI \quad (5)$$

avec :

A_{CI} : aires des pics de la cellulose I situés à 2θ de 14,7°, 16,4° et 22,3° correspondant aux plans cristallographiques ($\bar{1}10$), (110) et (200) respectivement, A_{CII} : aires des pics de la cellulose II localisés à $2\theta=14.5^\circ$, 16.8° et 21.6° correspondant aux plans cristallographiques ($1\bar{1}0$), (110) et (020) respectivement et CrI : indice de cristallinité calculé à partir la formule de Hermans et al. 1947 (voir équation 7, page : 57) [132].

II.2. Cellulose II

La cellulose II est la structure cristalline issue de la mercérisation ou la mise en solution de la cellulose. Elle présente un arrangement antiparallèle dans la maille cristalline monoclinique à deux chaînes. La figure ci-dessous (Fig. I.33) illustre les diffractogrammes

des rayons X de cette fraction cristalline [131]. La cellulose II a été identifiée par les plans cristallographiques $(1\bar{1}0)$, (110) et (020) correspondants aux pics localisés à $2\theta=14.5^\circ$, 16.8° et 21.6° [133, 134].

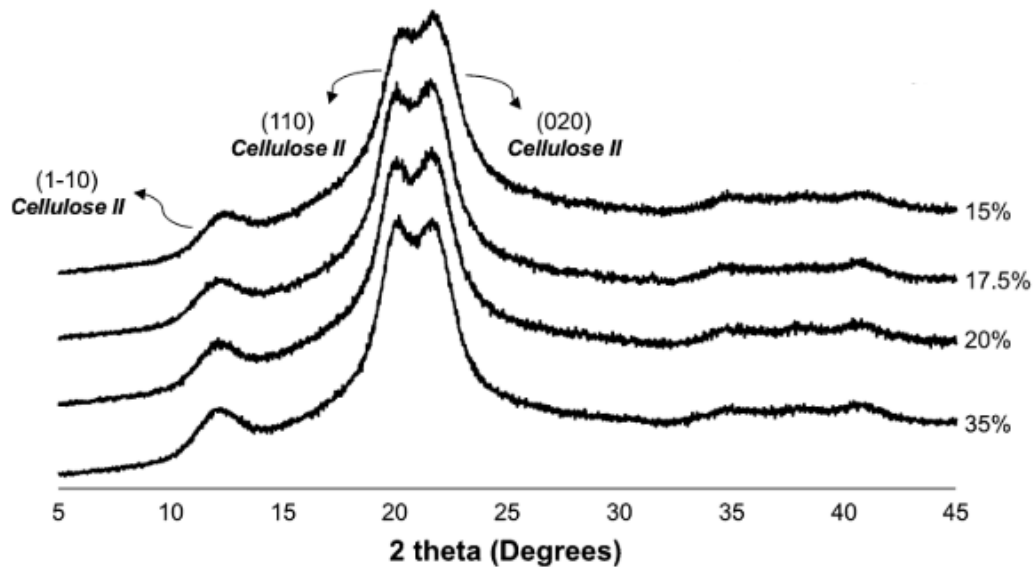


Figure I. 33 : Diffractogramme des rayon X du polymorphe de la cellulose II après traitement des fibres d’Eucalyptus par hydrolyse acide (15, 17.5, 20 et 30 % de NaOH) à la température de 25 °C [131].

L’ajustement de la courbe de diffractogramme des rayons X lié à la cellulose II issue des fibres d’Eucalyptus Smithii après traitement par hydrolyse acide (35% de NaOH) est présent é dans la figure I. 34 [131].

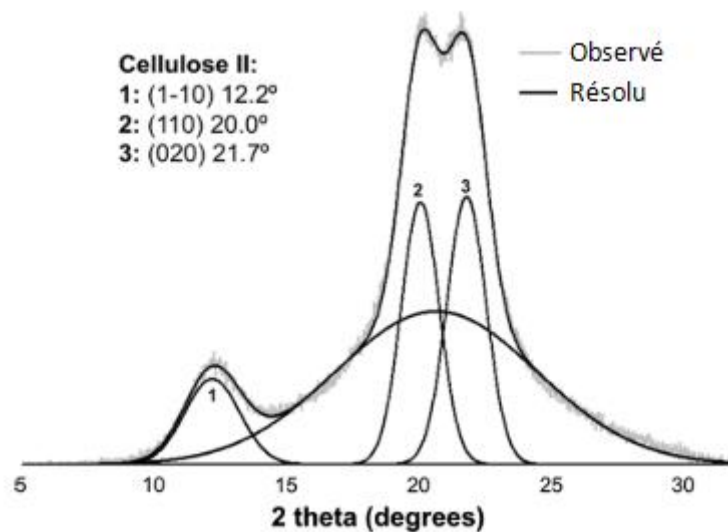


Figure I. 34 : Ajustement de la courbe de diffractogramme des rayons X lié à la cellulose II issue des fibres d’Eucalyptus Smithii après traitement par hydrolyse acide (35% de NaOH) [131].

Récemment, Carillo-Varela et al. en 2018 [131] ont estimé la teneur en cellulose II dans les échantillons du bois d'Eucalyptus, en tenant compte du rapport de la somme des aires des pics cristallins de la cellulose II divisé par la somme des aires des pics cristallins appartenant à la fois à la cellulose I et II (équation 6):

$$\text{Cellulose II (\%)} = \frac{\sum A_{\text{CII}}}{\sum(A_{\text{CI}}+A_{\text{CII}})} \times \text{CrI} \quad (6)$$

avec :

A_{CI} : aires des pics de la cellulose I situés à 2θ de $14,7^\circ$, $16,4^\circ$ et $22,3^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques $(\bar{1}10)$, (110) et (200) respectivement, A_{CII} : aires des pics de la cellulose II localisés à $2\theta=14.5^\circ$, 16.8° et 21.6° correspondant aux plans cristallographiques $(1\bar{1}0)$, (110) et (020) respectivement et CrI: indice de cristallinité calculé à partir l'équation de Hermans et al. (voir équation 7, page : 57) [132, 135].

II.3. Cellulose III

Les formes cristallines des deux celluloses III_I et III_{II} sont obtenues de manière réversible, respectivement à partir des allomorphes I et II. Ainsi, le polymorphe de la cellulose III_I est obtenu à partir du matériau initial qui est la cellulose native et dont les arrangements des chaînes sont parallèles, tandis que le polymorphe III_{II} est obtenu à partir du traitement de la cellulose II présentant des arrangements de chaînes antiparallèles [52].

De nombreux travaux de la littérature ont été consacrés à l'étude des transformations réversibles de la cellulose I en cellulose III_I et faisant appel à la technique de diffraction des rayons-X [130, 136]. Récemment, les travaux menés par Carillo-Varela et al. [131] sur le bois d'Eucalyptus apportent de nouvelles données à la nature et à la structure de la cellulose III_I . Les diffractogrammes des rayons X des deux polymorphes III_I et III_{II} [137] sont illustrés dans la Figure I.35. Les dimensions des mailles cristallines des deux polymorphes ont été établies par diffraction de rayons-X [136]. L'allomorphe III_I cristallise dans une maille de dimensions $a=4.45 \text{ \AA}$, $b=7.85 \text{ \AA}$ et $c=10.33 \text{ \AA}$ et $\gamma=105.1^\circ$, tandis que l'allomorphe III_{II} cristallise dans une maille de dimensions : $a=4.45 \text{ \AA}$, $b=7.64 \text{ \AA}$ et $c=10.36 \text{ \AA}$ et $\gamma=106.96^\circ$. Cependant, d'après Chundawat et al. [126], ces deux allomorphes cristallisent dans une maille de mêmes dimensions : $a=10.5 \text{ \AA}$, $b=10,25 \text{ \AA}$ et $c=7,78 \text{ \AA}$ et $\gamma=10,3^\circ$. Ils ont la même cellule unitaire contenant deux chaînes. Les chaînes de glucopyranose dans la cellulose III_I sont orientées de manière parallèle, tandis que celles de la cellulose III_{II} se trouvent antiparallèles.

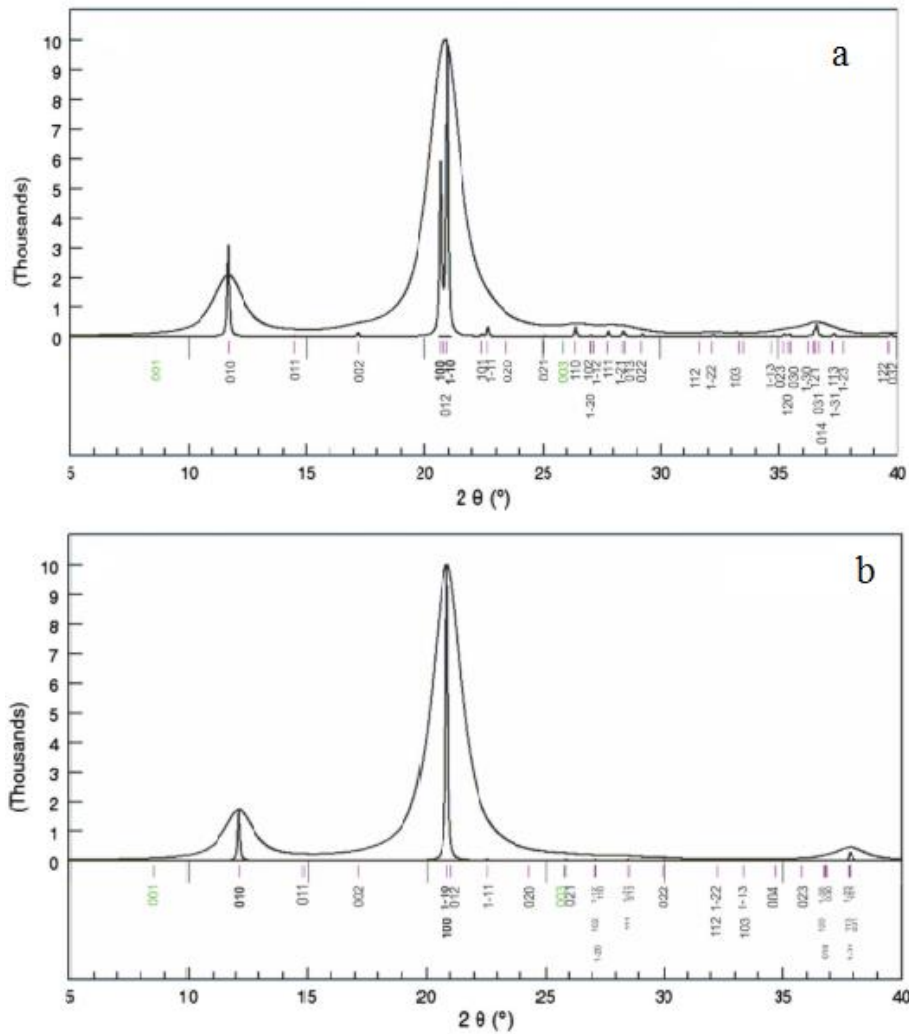


Figure I.35 : Diffractogrammes des rayons X simulé de deux polymorphes de la cellulose III_I (a) et III_{II} (b) selon l'orientation préférée des cristallites le long de l'axe des fibres [137].

L'analyse des diffractogrammes obtenus (Fig. I. 35 : a et b) a permis de conclure que les deux polymorphes (III_I et III_{II}) présentent le même profil cellulosique caractérisé par les plans cristallographiques (010), (100) et ($\bar{1}10$) correspondants aux angles 2θ suivants : $2\theta=12.1^\circ$, 20.6° et 20.6° [130, 136]. Par comparaison entre les deux types de cellulose, le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour la cellulose III_I semble être similaire à celui de la cellulose III_{II}. D'après Wada et al. 2009 [138], la cellulose III_I ne diffère de III_{II} que par leurs phases cristallines.

II.4. Cellulose IV

Au cours de la production de la cellulose régénérée à des températures élevées, une proportion de la cellulose IV est obtenue. Cette dernière présente deux formes de

polymorphes, la cellulose IV_I et IV_{II} [134, 139]. La conversion vers la cellulose de type IV n'est jamais totale, ce qui explique les difficultés d'obtention d'un diagramme de diffraction des rayons X [130]. Néanmoins, Wada et al 2004 [140] ont présenté un diffractogramme des rayons X de cellulose IV_I après traitement de cellulose III_I par le glycérol à une température de 260 °C pendant 0,5 h (Fig. I.36).

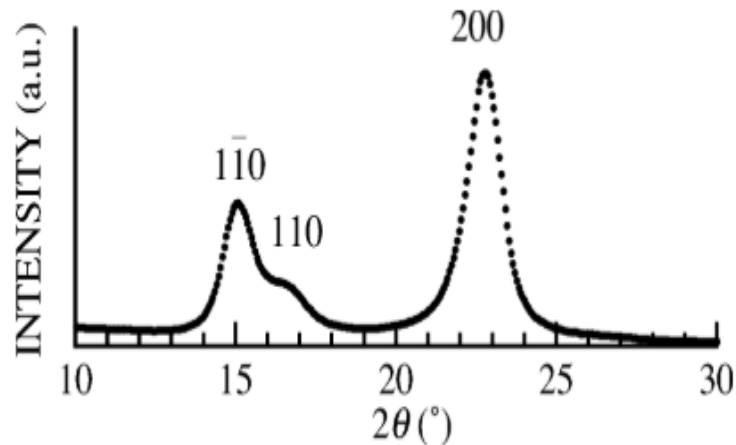


Figure I. 36 : Diffractogramme des rayons X de polymorphe cellulose IV_I traité par glycérol à une température de 260 °C pendant 0,5 h [140].

La cellulose IV_I est identifiée par les plans cristallographiques ($1\bar{1}0$), (110) et (200) situés à $2\theta=14,5^\circ$; $16,8^\circ$ et $22,6^\circ$. Il apparaît que les deux pics liés aux plans ($1\bar{1}0$), (110) sont non résolus, ce qui différencie le diffractogramme de la cellulose IV_I de $I\beta$.

L'allomorphe IV_I cristallise dans une maille de dimensions : $a=8.03 \text{ \AA}$, $b=8.13 \text{ \AA}$ et $c=10.34 \text{ \AA}$, qui est proche de celle trouvée pour la forme IV_{II} : $a=7.99 \text{ \AA}$, $b=8.10 \text{ \AA}$ et $c=10.34 \text{ \AA}$ [130, 141]. Le taux en cellulose IV augmente avec la température pour un DP donné (22-24) et diminue avec le degré de polymérisation (DP) pour une température donnée (150 °C) [142].

III. Évaluation du taux de cristallinité de la cellulose

Le taux de cristallinité de la cellulose peut être mesuré par plusieurs méthodes. Les plus courantes sont les spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman et SFG), moléculaires (XRD, synchrotron XRD) et/ou nucléaires (RMN du ^{13}C). Il est estimé en se basant sur le rapport des intensités des bandes cristallines/amorphes, fournissant des informations importantes sur les changements produits et la progression d'altération aussi bien au niveau des fibres cellulosiques qu'au niveau de la lignine.

III.1. Détermination de l'indice de cristallinité par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique non-destructive la plus utilisée pour l'estimation du taux de cristallinité des polymorphes de la cellulose cristalline par calcul d'indice de cristallinité CrI% en se basant sur trois méthodes : méthode d'Hermans (1947) [132, 135], méthode de calcul empirique de Segal (1959) [143] et celle d'Hult (2003) [144].

III.1.1. Méthode de calcul d'Hermans

Hermans et al. 1947 [132], ont calculé l'indice de cristallinité CrI en se basant sur le rapport des sommes des aires des pics cristallins divisées par la somme des aires totales, comme illustré dans l'équation (7):

$$\text{CrI (\%)} = \frac{A_{\text{crist}}}{A_{\text{total}}} \quad (7)$$

où A_{crist} désigne la somme des aires intégrées des pics de diffraction relatifs à la phase cristalline ((101), (10 $\bar{1}$), (002) et (012)) et A_{total} : représente la surface totale de tous les pics de diffraction des rayons X.

D'après les travaux de la littérature [132, 135] et avant de calculer l'indice de cristallinité (CrI), les diffractogrammes DRX qui sont obtenus dans le cas d'un matériau semi-cristallin doivent être traités par des logiciels, de type Peakfit (SPSS Inc) ou Fityk (Logiciel libre) permettant de déconvoluer les pics en soustrayant à la fois la ligne de base (intensité du fond continu) et le halo amorphe (cas du bois : matériau semi-cristallin).

III.1.2. Méthode de calcul empirique de Segal

La méthode de calcul empirique de Segal permet de calculer l'indice de cristallinité (CrI%) à partir des intensités de diffraction. En raison de l'anisotropie, les échantillons de bois doivent toujours être orientés de la même manière de telle façon à ce que le rayon incident est perpendiculaire au plan transversal. L'indice de cristallinité est donné par la méthode empirique suivante appliquée à la cellulose native ou à la cellulose I [143] :

$$\text{CrI (\%)} = \frac{I_{200} - I_{\text{am}}}{I_{200}} \times 100 \quad (8)$$

où I_{200} est l'intensité maximale de diffraction du pic situé entre $2\theta = 22$ et 23° caractéristique du plan cristallin (200) et I_{am} l'intensité minimale du pic de diffraction de la cellulose amorphe, prise à un angle 2θ entre 18 et 19° .

III.1.3. Méthode d'Hult

Selon Hult et al. 2003 [144], l'indice de cristallinité (CrI) peut être déterminé en utilisant la méthode de l'aire des pics cristallographiques ($1\bar{1}0$), (110), (012), (200) et (004) caractéristiques de la fraction cristalline de la cellulose, et l'aire liée à la fraction amorphe (A_{am}):

$$CrI (\%) = \frac{A_{1\bar{1}0} + A_{110} + A_{012} + A_{200} + A_{004}}{A_{1\bar{1}0} + A_{110} + A_{012} + A_{200} + A_{004} + A_{am}} \times 100 \quad (9)$$

où A_{hkl} représente les aires des pics cristallographiques dans le bois désignés par les indices de Miller (hkl) et A_{am} correspond à l'aire de la fraction amorphe. La partie amorphe est en effet attribuée au bruit de fond du spectre de DRX, puisque n'ayant pas de diffusion aux grands angles.

III.2. Détermination de l'indice de cristallinité par spectroscopie vibrationnelle IR

Pour quantifier le degré de cristallinité de la cellulose mercerisée par spectroscopie IR, O'Connor et al. 1958 [145] ont développé le rapport des aires des bandes suivantes I_{1429} / I_{893} , tandis que Nelson et O'Connor 1964 [146] se sont intéressés au rapport des aires de bandes I_{1372} / I_{2900} pour différencier la cellulose I_{β} de la cellulose II. En 2014, Poletto et al. [147] ont calculé les trois rapports des bandes suivants I_{1372} / I_{2900} , I_{1429} / I_{897} et I_{3400} / I_{1320} pour déterminer, respectivement, les trois types d'indices de cristallinité suivants : indice de cristallinité total (TCI), indice d'ordre latéral (LOI) et indice sur les intensités des liaisons hydrogènes (HBI). D'autres auteurs ont considéré que le rapport I_{1372} / I_{895} est le plus adéquat pour une bonne estimation du CrI [148–150]. Récemment, Ling et al. 2019 [151] ont estimé le CrI de la cellulose en exploitant les cinq ratios suivants : I_{1372} / I_{895} , I_{1372} / I_{2900} , I_{1430} / I_{894} , I_{1280} / I_{1200} , et $I_{708-800} / I_{730-800}$.

III.3. Détermination de l'indice de cristallinité par spectroscopie vibrationnelle Raman

Quant à la spectroscopie Raman, l'indice de cristallinité CrI a été estimé en considérant les ratios des aires de bandes I_{1481} / I_{1462} et I_{380} / I_{1096} afin d'identifier les teneurs cristallines et amorphes de la cellulose [151–153]. Dans une étude récente, Agarwal et al. 2018 [154] ont développé une nouvelle méthode d'estimation du CrI, en se basant sur le rapport d'aire (I_{93} / I_{1096}) des bandes localisées à 93 et 1096 cm^{-1} , permettant de distinguer les phases cristallines. Ces auteurs ont montré que, pour les échantillons du bois des résineux et des feuillus, la réduction de l'indice de cristallinité est liée à la présence de l'hémicellulose.

Cependant, le taux de la cristallinité augmente en présence du squelette phénolique syringyle-lignine.

III.4. Détermination de l'indice de cristallinité par spectroscopie génération des fréquences (SFG)

La spectroscopie par génération des fréquences (SFG), est l'une des méthodes utilisées pour déterminer l'indice de cristallinité de la cellulose I_{β} en calculant le rapport d'intensité $I_{2968}(\text{épaulement}) / I_{2944}$ des deux bandes CH_2 asymétriques [151]. La diminution de ce rapport est due à la transformation de la cellulose I_{β} envers la cellulose II [151, 155].

Conclusion

Cette revue bibliographique dédiée au matériau bois, nous a permis de faire une description détaillée de ce matériau naturel qui a de nombreux atouts et qui convient parfaitement pour de nombreuses utilisations dans le domaine artisanal. Le bois est décrit comme un polymère complexe constitué principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Cependant, et en fonction de la structure anatomique, on peut distinguer les bois résineux des bois feuillus. Comme tout matériau naturel, le bois est exposé à des altérations qui sont dues à différents facteurs environnementaux physico-chimiques et/ou biologiques.

Le vieillissement artificiel, qui est un processus de dégradation, affecte les propriétés mécaniques, chimiques, thermiques et photolytiques du bois. Des modifications profondes de la composition chimique ont été occasionnées principalement par réactions d'oxydation et/ou d'hydrolyse. Par conséquent, l'application d'un traitement de conservation-restauration est importante pour sauvegarder ce matériau noble qui reflète l'identité de peuple et éviter sa disparition.

Le suivi des échantillons de bois vieillis peut être réalisé par diffraction X (DRX) en se basant sur le calcul de plusieurs paramètres (CrI , D_{hkl} , etc). Cette technique a permis d'identifier les différentes phases de la cellulose présentes dans les matériaux analysés et déterminer les structures cristallines en fonction des paramètres géométriques et du système cristallin.

Introduction

Vu la complexité de constituants du bois, son polymorphisme, ses changements conformationnels, ainsi que les différents métabolites obtenus après dégradation, plusieurs techniques de caractérisation structurales ont été rapportées dans la littérature [156–161], et peuvent être résumées dans la figure suivante (Fig. II.1).



Figure II.1: Différentes techniques d'analyse utilisées dans la caractérisation structurale et l'étude de l'effet du vieillissement artificiel sur les matériaux archéologiques.

Dans ce chapitre nous exposons la méthodologie expérimentale utilisée pour caractériser les deux types de bois (cèdre et arganier), identifier les différents composés dont ils sont constitués et enfin comprendre les processus d'altération responsables de la dégradation de chacun des échantillons étudiés par l'utilisation des méthodes non-invasives à savoir :

- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (IRTF-ATR)
- la spectroscopie Raman
- la diffraction des rayons X (DRX)
- et enfin la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (MEB-EDS).

Ces techniques d'analyses permettent de caractériser les différents composés lignocellulosiques qui constituent le bois sans engendrer d'altération de l'objet analysé. Elles ne demandent pas de prélèvement, même microscopique, ou de préparation préalable de l'objet, telle que la mise en solution, broyage, ou dépôt de surface à l'exception de la

microscopie MEB-EDS. Cette dernière a demandé plusieurs essais et un traitement de métallisation effectués au Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat afin d'avoir des images MEB-EDS bien résolues. et d'autres en appliquant des traitements de métallisation. Une autre caractéristique de ces méthodes est qu'elles doivent être adaptées à l'étude d'objets de tailles et formes variées.

Il est à signaler que les analyses IRTF-ATR, Raman et XRD ont été effectuées sans aucun prétraitement, tandis que l'analyse par MEB-EDS a nécessité un prétraitement spécial dans le cas des échantillons à l'état dégradé pour pouvoir obtenir des images plus claires et exploitables. Les analyses par spectroscopie IRTF-ATR, diffraction aux rayons X et microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (MEB-EDS) ont été réalisées au Centre d'innovation de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah. Cependant, l'analyse par spectroscopie Raman a été réalisée au Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat. Tous les spectres enregistrés soient par spectroscopie IRTF-ATR, Raman ou DRX ont été superposés en utilisant le logiciel Origin pro. 9.

A. Échantillonnage

I. Cèdre (*Cedrus atlantica*)

Huit échantillons proviennent du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) datant du 21^{ème}, 19^{ème}, 17^{ème} et 16^{ème} siècles ont été analysés. Les échantillons vieillissés sont des matériaux de bois morts, exception faite pour l'échantillon récent datant du 21^{ème} siècle qui a été prélevé au niveau d'un tronc d'arbre vivant.

Le bois de Cèdre (*Cedrus atlantica*) provient du parc national de Tazekka (WGS84: 34° 6'0 " nord, 4° 11'0" ouest) situé dans le moyen Atlas du Maroc (Fig. II.2).

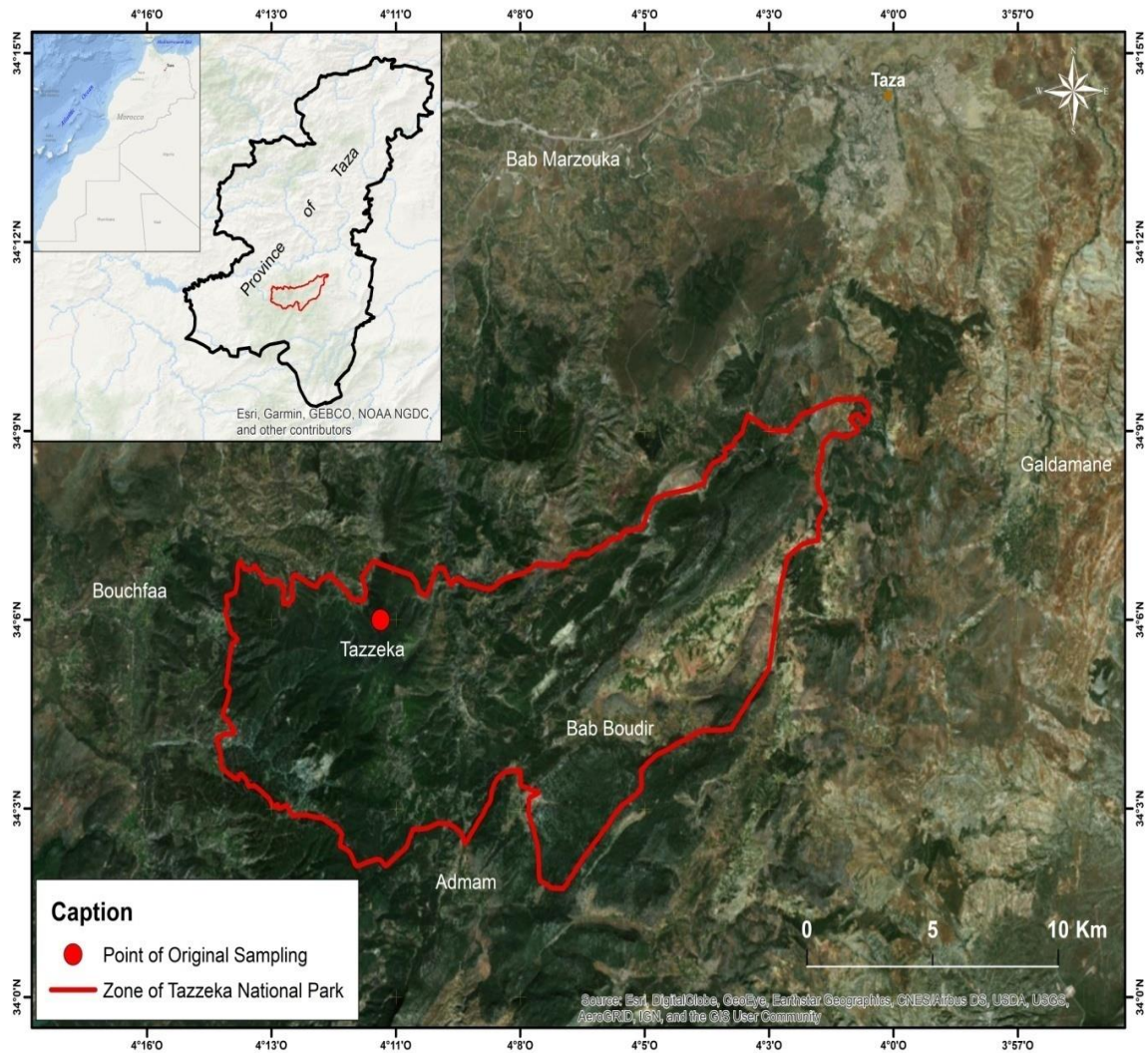


Figure II.2: Carte géographique du site d'échantillonnage (WGS84: 34° 6'0 " nord, 4° 11'0 " ouest) montrant la distribution du bois de cèdre dans le parc national de Tazekka (région de Taza).

Il est à signaler que les échantillons d'égradés ont été prélevés à partir des surfaces externes des objets (faces exposées à l'air et aux phénomènes environnementaux), et comparés avec ceux prélevés des faces internes (échantillons non d'égradés) (Fig. II.3). Cette comparaison vise à évaluer les effets du processus de la dégradation naturelle. Les dimensions de chaque échantillon se présentent comme suit : direction tangentielle × radiale × longitudinale (1 × 1 × 2 cm).

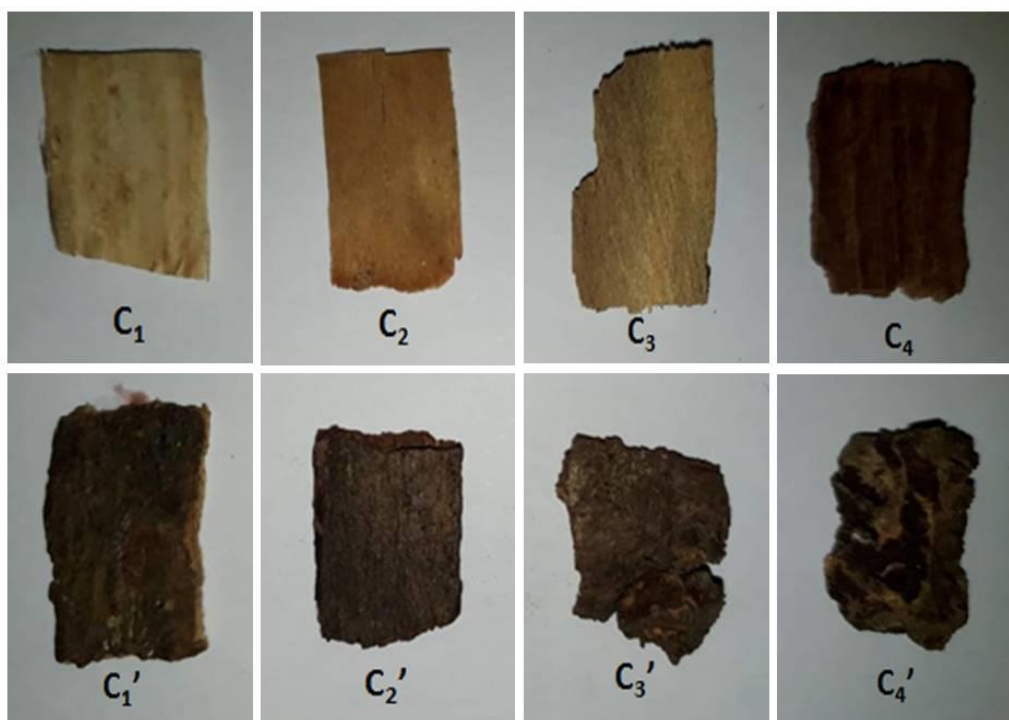


Figure II.3: Images des différents échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (C₁: 21^{ème} si ècle, C₂: 19^{ème}, C₃:17^{ème} et C₄: 16^{ème} si ècle) et dégradé (C₁' :21^{ème} si ècle, C₂' : 19^{ème}, C₃' : 17^{ème} et C₄' : 16^{ème} si ècle).

Les caractéristiques des échantillons de bois analysés sont présentées dans le tableau suivant (tableau II.1).

Tableau II.1: Description des échantillons du bois de cèdre.

Age de l'échantillon (si ècle)	Symbole	
	État non dégradé	État dégradé
21 ^{ème}	C ₁	C ₁ '
19 ^{ème}	C ₂	C ₂ '
17 ^{ème}	C ₃	C ₃ '
16 ^{ème}	C ₄	C ₄ '

II. Arganier (*Argania spinosa*)

La présente étude porte sur les parties dégradées et non dégradées de quatre matériaux de bois d'arganier datant du 21^{ème}, 20^{ème}, 18^{ème} et 17^{ème} siècles (Fig. II.4), originaires de la

région Ait Baha (Agadir). Les échantillons dégradés ont été prélevés des surfaces externes des matériaux en bois et comparés à ceux dégradés coupés à 1 cm en dessous de cette surface. Cette comparaison vise à évaluer l'effet du processus de dégradation naturelle.

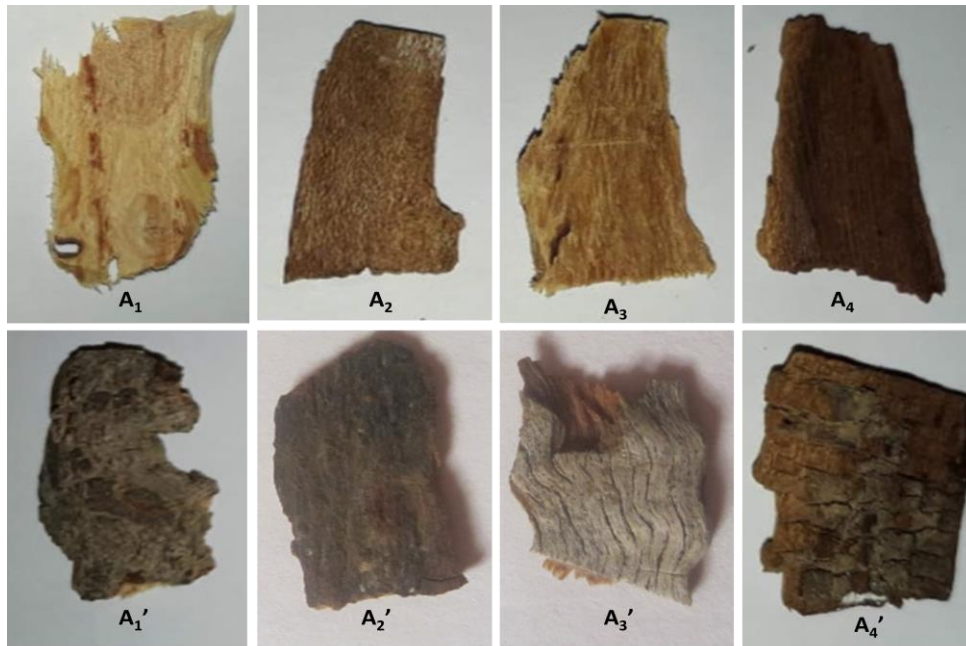


Figure II.4: Images des différents échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A₁: 21^{ème} si ècle, A₂: 20^{ème}, A₃: 18^{ème} et A₄: 17^{ème} si ècle) et dégradé (A₁' : 21^{ème} si ècle, A₂' : 20^{ème}, A₃' : 18^{ème} et A₄' : 17^{ème} si ècle).

Les dimensions des échantillons de bois prélevés se présentent comme suit: directions tangentielle×radiale×longitudinale (1×1×2 cm). Les huit échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Description des échantillons analysés du bois d'arganier.

Age de l'échantillon (si ècle)	Symbole	
	État non dégradé	État dégradé
21 ^{ème}	A ₁	A ₁ '
20 ^{ème}	A ₂	A ₂ '
19 ^{ème}	A ₃	A ₃ '
17 ^{ème}	A ₄	A ₄ '

B. Techniques instrumentales de caractérisation

I. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

I.1. Généralités

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Un spectromètre IRTF permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné. Contrairement aux autres analyses chimiques conventionnelles, cette technique nécessite des échantillons de petite taille et un temps d'analyse court [162].

Dans l'archéologie, l'application des techniques d'analyse des produits chimiques ou des solvants est obligatoire. En outre, et compte tenu du grand nombre des études pour établir l'état de conservation d'une collection, le temps d'analyse doit être court. L'échantillonnage des objets historiques pour l'analyse est rarement permis. De plus, seules les techniques analytiques non-destructives ou au moins micro-destructives sont autorisées. La spectroscopie infrarouge est adaptée à toutes ces exigences et présente un grand intérêt pour la conservation et la restauration des études de matériaux de surface. Elle est beaucoup plus employée pour la caractérisation des objets d'art patrimoniaux exposés à la dégradation.

En raison de son caractère non destructif, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est utilisée pour évaluer la composition et la structure de la paroi cellulaire lors du développement de la fibre [163], et considéré parmi les méthodes les plus utilisées dans la caractérisation du bois [164]. Elle couvre plusieurs domaines d'application dans l'analyse de ce dernier. En effet, elle permet l'identification de l'essence du bois analysé, la détermination de sa composition chimique (cellulose, lignine, hémicellulose) et joue un rôle important dans l'étude des processus de sa détérioration. Les modifications chimiques et structurales des composants du bois dues à différents traitements (vieillessement naturel, vieillissement artificiel, oxydation et dégradation thermique) ont été analysées par cette technique [81].

Srinivas et al. [165], ont montré par IRTF les différents changements morphologiques et structurels ayant lieu sur les composantes (carbohydrates et lignines) de bois dégradé thermiquement. Les études spectroscopiques ont révélé une dégradation de la lignine du fait

de l'exposition aux rayons ultraviolets. Les changements de couleur et les mesures IRTF indiquent que la modification thermique du bois était inefficace pour limiter les changements de couleur induits par la lumière et la photodégradation des polymères du bois.

I.2. Protocole expérimental

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode réflectance totale atténuée (ATR) a été effectuée à température ambiante en utilisant un spectromètre BRUCKER VERTEX 70® couplé à un microscope Hyperion®. Les échantillons de bois ont été placés directement sur le cristal ATR (diamant de réflexion) et enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} moyennant un nombre de scans de 16 pour pouvoir collecter les spectres dans un intervalle allant de 400 jusqu'à 4000 cm^{-1} . Les spectres ont été aussi normalisés au niveau du pic le plus élevé correspondant à l'absorbance de 1,5.

II. Spectroscopie Raman

II.1. Généralités

La spectroscopie Raman exploite l'interaction entre l'échantillon à analyser et une onde électromagnétique. Lors de cette irradiation, la majorité de la lumière est transmise ou réfléchi par le matériau de l'échantillon tandis qu'une faible partie est diffusée.

Au cours de la transition vibrationnelle, les molécules du matériau sont portées à un niveau d'énergie virtuel par absorption des photons incidents et émettent une radiation en revenant à un état stable. Deux groupes de photons sont émis [166]:

- Diffusion Rayleigh : qui est une diffusion élastique de la lumière (les photons sont réémis à la même longueur d'onde que les photons incidents).
- Diffusion Raman, correspond à la diffusion inélastique de la lumière (les molécules absorbantes ou émettantes de l'énergie).

La spectroscopie Raman a été appliquée à différents types d'objets d'art. En outre, même la sensibilité de cette technique, elle permet également de déterminer les mécanismes de dégradation de certains matériaux du patrimoine culturel. Cette technique doit être combinée avec d'autres techniques analytiques complémentaires permettant une meilleure compréhension de la chimie du bois archéologique [167].

Récemment en 2020, la spectroscopie Raman est utilisée pour évaluer l'effet de la dégradation sur le bois archéologique gorgé d'eau, et caractériser les échantillons modèles simulant ce processus d'altération induit par le fer et le soufre dans un but de conservation

préventive [168]. D'après Tran et al. [169], cette technique a été employée pour mettre en évidence les différents sulfures de fer présents dans les bois archéologiques et de comprendre leurs mécanismes d'évolution au contact de l'air.

En 2018, Xia et al.[170] ont élucidé les caractéristiques structurales du matériau bois dégradé par plusieurs techniques spectroscopiques non-destructives, y compris la spectroscopie Raman. Ce travail est une contribution à la compréhension du processus de la dégradation des échantillons. Les auteurs ont montré que la spectroscopie FT-Raman peut être considérée comme un outil efficace pour identifier les processus de dégradation du bois archéologique. L'étude réalisée par V. A. Gerasimov et al. sur différents types de bois (cèdre, tremble, pin, épicéa, bouleau, frêne, sapin et alder), a montré que la spectroscopie Raman est l'une des méthodes les plus adaptées pour l'identification de différentes espèces de bois et l'évaluation des modifications chimiques survenues au niveau de la structure de chaque espèce sous l'influence des attaques physico-chimiques et/ou biologiques sans endommager sa surface ou son support [171].

II.2. Protocole expérimental

Les spectres de Raman à transformée de Fourier ont été réalisés sur un spectromètre FT-Raman de marque Bruker MultiRAM Stand Alone. L'instrument est équipé d'une source d'excitation Nd:YAG pompé par diode avec une forte intensité d'émission à 1,064 nm. Le signal a été capté au moyen d'un détecteur à base de germanium refroidi par l'azote liquide. Pour chaque mesure du spectre FT-Raman, 100 scans par 3 min ont été réalisés, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Tous les spectres FT-Raman ont été enregistrés dans l'intervalle allant de 0 jusqu'à 3500 cm^{-1} pour la longueur d'onde de 1064 nm.

III. Diffraction des rayons X (DRX)

III.1. Généralités

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse qualitative (identification des phases cristallisées) et quantitative (estimation des proportions relatives des phases identifiées) utilisée pour l'évaluation structurale des matériaux. Soumis à une source monochromatique de rayons X, les atomes régulièrement arrangés d'un édifice cristallin émettent à leur tour ce rayonnement dans toutes les directions de l'espace. Le rayon primaire atteint chaque atome à des temps légèrement différents. Il arrive sur la surface du cristal avec un angle d'incidence θ [62, 172].

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux en vue d'identifier les groupements présents dans la matière. C'est une technique expérimentale très importante pour l'identification des phases et la détermination des structures cristallines en fonction des paramètres géométriques et du système cristallin. Ces matériaux peuvent être analysés par cette technique afin d'étudier les changements structurels qui pourraient se produire durant le processus de dégradation.

Pour les matériaux lignocellulosiques, la diffraction des rayons X est notamment utilisée pour évaluer le degré de cristallinité car, parmi les composants du bois, seule la cellulose présente un certain degré de cristallinité en raison de la présence des groupements hydroxyles libres dans les macromolécules de la cellulose qui peuvent être impliqués dans différentes liaisons hydrogènes *intra-* et *inter-* moléculaires et peuvent donner lieu à divers arrangements cristallins ordonnés.

De très nombreuses études ont été entreprises pour étudier la cristallinité de la cellulose présente dans le bois à l'aide de cette technique [121, 173]. Une comparaison structurale entre bois de chêne, bois archéologique gorgé d'eau et bois artificiellement dégradé a été établie par Broda et Popescu [174] qui ont montré que la forme naturelle de la cellulose (cellulose I) dans la paroi cellulaire de ces trois types de bois présente un profil typique avec un pic intense diffracté ($2\theta=22,3^\circ$) correspondant au plan cristallographique (200) et trois autres pics moins intenses à environ $2\theta=14,8^\circ$, $16,8^\circ$ et $20,0^\circ$ attribués aux plans cristallographiques (101), $(10\bar{1})$ et (102), respectivement. En se basant sur le calcul d'indice de cristallinité CrI, des changements significatifs de la cristallinité relative ont été détectés justifiant les modifications structurales du bois archéologique et bois artificiellement dégradé. Les échantillons du bois de chêne ont une valeur de CrI à environ 46,2%, tandis que les échantillons archéologiques gorgés d'eau et ceux du bois vieillis, présentent des valeurs inférieures allant de 37,2% jusqu'au 42,5%. L'apparition du nouveau pic à $2\theta=12,7^\circ$, l'augmentation de l'intensité du pic à $2\theta=20,1^\circ$ et le décalage du pic à $2\theta=22,3^\circ$ vers $2\theta=21,6^\circ$ indiquant la transformation de la cellulose I en sa forme allomorphe (cellulose II).

Une étude récente menée par Łucejko et al. [80] avait pour but de caractériser et d'évaluer l'altération du bois de pin (*Pinus sylvestris*) enfoui dans un site préhistorique du 8^{ème} siècle. Les auteurs ont montré qu'au cours du processus de décomposition, une augmentation significative de l'indice de cristallinité de la cellulose a été enregistrée, ce qui suggère un métabolisme préférentiel de la cellulose amorphe. Les propriétés physiques telles que la teneur en humidité et la densité conventionnelle ont été aussi déterminées, car ces

paramètres sont les plus couramment utilisés pour établir la stabilité mécanique du bois dégradé

III.2. Protocole expérimental

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre X'pert Pro, avec une anode de cuivre et un monochromateur ayant une radiation $K_{\alpha}(\text{Cu})$ de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, généré à un courant de 30 mA et à une tension de 40 kV. L'angle de diffraction de 2θ est situé dans un intervalle entre 10° à 70° à l'aide d'une échelle de $0,016^{\circ}$ avec un pas de 40 s pour chaque étape. L'étude de la cristallinité a été basée sur la détermination des deux paramètres suivants: indice de cristallinité CrI (%) et taille des cristallites L.

L'indice de cristallinité CrI (%) a été décrit par la méthode de Segal [143] selon l'équation suivante :

$$\text{CrI (\%)} = \left(\frac{I_{200} - I_{\text{am}}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (10)$$

avec :

- I_{200} est l'intensité maximale de diffraction du pic caractéristique du plan cristallin (200) et situé entre $2\theta = 22$ et 23° ,
- I_{am} est l'intensité minimale du pic de diffusion de la cellulose amorphe, prise à un angle de 2θ entre 18 et 19° .

La taille des cristallites D_{hkl} a été calculée en se basant sur la largeur des modes de diffraction en utilisant l'équation de Scherrer [115] :

$$D_{\text{hkl}} = K\lambda / H \cos\theta$$

avec:

- D_{hkl} est la taille de la cristallite (nm),
- K est la constante de Scherrer (0,89),
- λ est la longueur d'onde des rayons X ($1,5406 \text{ \AA}$),
- H est la largeur à mi-hauteur de la réflexion hkl en radians,
- θ est l'angle de Bragg correspondant (l'angle de réflexion).

Dans ce travail, la taille des cristallites a été calculée à partir des plans du réseau cristallin ($1\bar{1}0$), (110), (200) et (004) de la cellulose microcristalline (MCC) présent dans les différents échantillons analysés.

IV. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

IV.1. Généralités

La microscopie électronique à balayage MEB associée à la microsonde EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) est une technique qui permet l'observation morphologique de tout matériau. Il peut être équipé de détecteur approprié comme la microsonde EDS permet de déterminer à la fois la composition élémentaire et la nature de charges présentes dans les échantillons analysés. Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\ \mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels) [175].

La technique MEB-EDS peut aider à avoir une meilleure connaissance sur la morphologie des objets d'art patrimoniaux comme le bois. Cette méthode a été utilisée par Tamburini et al. [176], et Xia et al. pour caractériser le bois archéologique [170]. Différentes études ont été menées sur la dégradation du bois en utilisant la microscopie MEB-EDS [107, 160, 177].

Elle peut aider à caractériser les détails de la structure du bois à savoir les fibres, les pores, les vaisseaux et les trachéides. En outre, on peut avoir des informations concernant la nature des charges minérales en comparant les résultats obtenus par EDS avec ceux d'autres techniques spectroscopiques utilisées comme l'infrarouge et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) [178].

Salem, grâce à l'utilisation du MEB-EDS, a pu évaluer les changements de la composition élémentaire de la surface du bois attaqué superficiellement par les moisissures. L'étude suggère que les moisissures métabolisent de manière proportionnelle les constituants riches en carbone et produisent de grandes structures de fructification qui libèrent un grand nombre de spores dans la nature [179].

IV.2. Protocole expérimental

IV.2.1. Analyse des échantillons par MEB-EDS

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope FEI Quanta200 MK2 associé à une microsonde EDS. Les microphotographies ont été enregistrées à une résolution élevée (grossissement x 2000). Les microimages ont été enregistrées en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Pour les échantillons non dégradés, les observations ont été effectuées directement sur l'échantillon analysé. Concernant les échantillons dégradés et vu les difficultés de résolution des images, un processus de métallisation a été effectué afin d'augmenter la résolution et d'avoir des images de bonne qualité.

Les images des échantillons dégradés obtenues par microscope électronique à balayage sont floues et difficilement exploitables à cause de l'accumulation de charges à la surface des échantillons analysés. Ces charges négatives génèrent de nombreux défauts ou artefacts à la fois en imagerie mais également en microanalyse. Pour remédier à ces problèmes (effets de charges) et obtenir des images claires, il est recommandé de réaliser un traitement de métallisation pour rendre les échantillons conducteurs sous l'effet des faisceaux d'électrons et permettant par la suite de les observer au MEB.

IV.2.2. Procédure de métallisation

Dans la présente étude, les échantillons dégradés ont été métallisés par pulvérisation cathodique à l'aide d'un enduit EDWARDS Scancoat Six SEM afin de les recouvrir d'une fine couche de carbone (entre 20 et 40 nm), tout en respectant leur topographie. Les échantillons métallisés sont ainsi rendus conducteurs sous l'effet du faisceau d'électrons du microscope à Balayage (MEB).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques d'analyse à caractère non destructif pour la caractérisation exhaustive des matériaux bois étudiés dans le cadre de cette thèse. Ces techniques de caractérisation présentées ont permis l'évaluation des propriétés chimiques, structurales et morphologiques du matériau bois ainsi que ses composés telles que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Le choix de ces techniques analytiques est basé sur leur aspect non destructif permettant la caractérisation des échantillons du bois et l'identification de leur composition chimique.

Les spectroscopies IRTF-ATR et Raman ont été utilisées pour identifier la présence des fibres de la cellulose, hémicellulose ainsi que les lignines à partir de leurs bandes d'absorption caractéristiques.

La diffraction des rayons X a été réalisée pour évaluer l'indice de cristallinité de la cellulose et comparer leur différence de phases (cristalline et amorphe) dans tous les échantillons étudiés.

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'étudier la morphologie de la surface des fibres cellulosiques et leur état de dégradation. L'analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire des échantillons analysés.

Introduction

Depuis l'antiquité, les matériaux en bois utilisés dans le secteur artisanal reflètent les caractéristiques culturelles, l'identité et l'histoire de nombreux peuples. Ils constituent également une partie importante de la civilisation mondiale qui attire l'attention des touristes, des chercheurs et des scientifiques du monde entier. Malheureusement, dans certains musées des pays moins avancés, les conditions environnementales comme l'humidité, la température et la lumière UV ne sont pas contrôlées par les conservateurs [180]. Par conséquent, des effets d'altération dus aux conditions environnementales, aux processus chimiques et aux activités biologiques peuvent avoir lieu, entraînant par la suite la détérioration des objets archéologiques en bois [92].

La décomposition de ces objets en tant que matériaux hygroscopiques, dépend directement des changements fréquents de température et d'humidité de l'air. Ils finissent par se gonfler et/ou se déformer. Quant au milieu où l'air est très sec, ils finissent par dégager de l'humidité et devenir fragiles, jusqu'à se rétrécir, se fendre ou se fissurer [181]. La variation du niveau d'humidité relative peut favoriser aussi le développement de différents types de champignons qui finissent par attaquer la lignine et la cellulose, provoquant à la fin une défibrillation profonde des matériaux en bois [86]. Parallèlement à cela, la lumière UV qui provient de l'irradiation solaire et/ou des outils d'éclairage installés à l'intérieur des musées, émet une chaleur considérable pouvant assécher les matériaux et accélérer leur dégradation. Ces effets sont considérés comme un phénomène très important dans la détérioration qui implique la perte des propriétés structurales et moléculaires, puis mécaniques et enfin esthétiques de ces matériaux archéologiques [88].

Pour conserver en bon état les objets historiques, il serait nécessaire et avant tout traitement de conservation, d'exécuter deux tâches importantes, dont la première est la détermination de la composition chimique des matériaux en bois analysés, et la seconde concerne l'évaluation de l'effet de la dégradation naturelle sur les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces matériaux à l'intérieur des sites archéologiques.

Concernant sa composition chimique, le bois est défini comme étant un bio-polymère hydroscopique constitué des fibres lignocellulosiques : la cellulose, hémicellulose et lignine [82]. La cellulose est un homopolymère constitué d'unités anhydroglucopyranoses reliées par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ -glycosidiques, quant à l'hémicellulose, elle est considérée comme un polymère amorphe ramifié constitué d'unités de monosaccharide à 6 carbones, et enfin, la

lignine qui est défini comme étant un hétéropolymère d'alcool coniférylique et sinapylique. D'autres variétés sont présentes mais de faible poids moléculaire appelés extractibles [182]. Les fibres lignocellulosiques sont susceptibles à la dégradation et à la détérioration surtout quand elles sont exposées aux conditions combinées de rayonnement solaire (lumière), humidité (pluie et eau), gaz atmosphérique (oxygène et gaz polluant) et température, par conséquent, réduisent les propriétés mécaniques et physiques du bois [183].

Pour contrôler le processus de dégradation qui est lié principalement à la décomposition des fibres lignocellulosiques et avoir plus d'information sur leur structure moléculaire, des approches combinant les techniques analytiques non-destructives ont été réalisées par de nombreux chercheurs [107, 184]. Ces dernières présentent une simplicité dans la mesure et la possibilité d'effectuer de nombreuses répétitions augmentant de façon significative l'exactitude des données.

Le présent chapitre est consacré à l'étude par spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) de deux espèces de bois archéologique marocain : le cèdre (*Cedrus atlantica*) originaire du moyen Atlas et l'arganier (*Argania spinosa*) originaire de sud-ouest Marocain (la région d'Agadir). La caractérisation structurale des différents échantillons a été menée en combinant les deux techniques d'analyse spectroscopiques suivantes : infra-rouge en mode ATR (IRTF-ATR) et Raman. La spectroscopie IRTF-ATR a été utilisée pour l'analyse qualitative du bois en raison de sa capacité à identifier la présence des groupements fonctionnels dans chaque échantillon et à fournir des informations sur la principale voie chimique responsable de sa dégradation. Elle permet la détermination des changements produits au niveau de la structure de la cellulose, hémicellulose et dans le cas de la lignine, et cela durant l'exposition à la dégradation naturelle. Par analogie à la spectroscopie IRTF, la spectroscopie Raman informe aussi sur la composition chimique, la structure moléculaire et les interactions moléculaires produites dans les différents composants de bois analysés.

A. Analyse par spectroscopie infrarouge du bois de cèdre et arganier

I. Analyse par spectroscopie infrarouge du bois de cèdre

I.1. Caractérisation structurale du bois de cèdre par IRTF

L'analyse par spectroscopie ATR-FTIR a permis d'étudier la structure chimique du bois de cèdre en identifiant les groupements fonctionnels des différents échantillons analysés.

La figure III.1 représente les spectres IRTF enregistrés en mode ATR des échantillons du bois de cèdre (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) à l'état non dégradé.

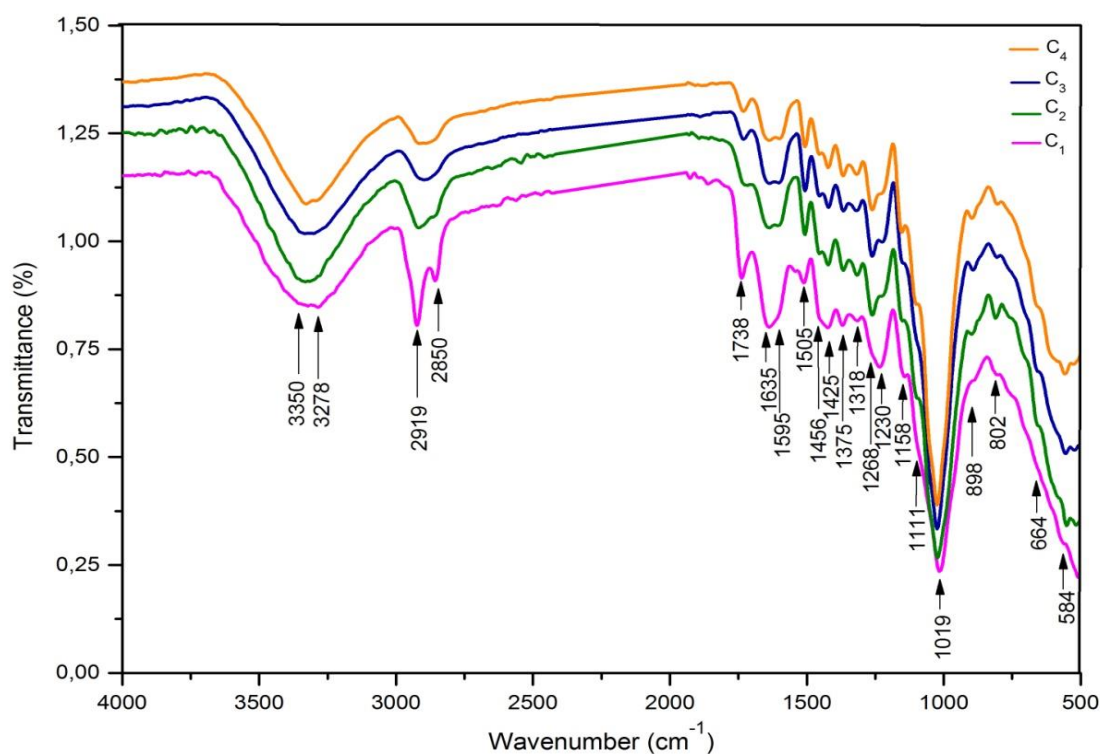


Figure III.1: Superposition des spectres IRTF-ATR de 4 échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (C_1 : 21^{ème} siècle, C_2 : 19^{ème} siècle, C_3 : 17^{ème} siècle et C_4 : 16^{ème} siècle).

Les résultats issus de l'attribution de l'ensemble des bandes caractéristiques de la cellulose et de l'hémicellulose et des lignines sont regroupés dans le tableau III.I.

Tableau III.1: Attribution des bandes IR de la cellulose, hémicellulose et de la lignine dans les échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé [69, 174, 184–196]

Fréquence (cm ⁻¹)	Attributions	Fraction
3700-3100	ν OH vibration d'élongation d'OH lié (groupements hydroxyles)	cellulose, hemicelluloses et lignine
	ν O6 H6 ···O3 liaison hydrogène intermoléculaire	cellulose I_{β} (3278cm ⁻¹) et cellulose I_{α} (3240 cm ⁻¹)
3000-2850	ν_{as} CH ₂ et ν_s CH ₂ du méthylène	cellulose cristalline et amorphe
	ν_{as} CH ₃ , ν_s CH ₃ du groupement méthyle	hémicellulose et lignine
1738	ν C=O: acétyl H ₃ C-(C=O)-	hémicellulose
1650	ν C=O de quinone ou <i>p</i> -quinone	lignine
1640-1620	δ OH	eau absorbée
1595,1510	ν C=C _{ar} dusquelette aromatique phénolique (alcool coniférylique et sinapylique)	lignine
1456	δ OH	cellulose
	δ CH ₂	lignine
	δ CH ₃ dans (CH ₃ -(C=O)-)	hémicellulose
1425	δ OH de l'attraction intermoléculaire de l'hydrogène dans le groupement C ₆	cellulose
1375	δ C-H et δ_s CH ₃	cellulose et hémicellulose
1318	δ CH ₂	cellulose cristalline
1268	ν C _{ar} -O du groupement méthoxyle de l'alcool coniférylique	lignine (unité guaiacyle)
1230	ν C _{ar} -O de l'alcool sinapylique	lignine (unité syringyle)
1158	ν C-O-C asymétrique	cellulose cristalline et amorphe
1111	CH vibration d'élongation	cellulose
1019	ν C-O	polysaccharides de la cellulose
898	ν C ₁ -O-C β -(1-4)-liaison glycosidique	cellulose cristalline I et amorphe
650	δ OH hors du plan	cellulose

I.1.1. Caractérisation de la cellulose et de l'hémicellulose

Comme présenté en figure III.1, un mélange de liaisons hydrogène *intra-* et *inter-*moléculaires dans la cellulose et hémicellulose ont été détectés dans la région entre 3700 et 3000 cm^{-1} . La large bande centrée à 3330 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements hydroxyle liés entre eux par liaison hydrogène intermoléculaire dans la cellulose cristalline [133]. La cellulose de forme cristalline I_β (monoclinique) a été identifiée par le pic à 3278 cm^{-1} lié aux liaisons hydrogènes $\text{O}_6 \text{H}_6 \cdots \text{O}_3$ intermoléculaires, alors que l'autre forme cristalline I_α (triclinique) a été détectée par la bande à 3240 cm^{-1} [104, 150]. On peut donc conclure que nos échantillons ne contiennent que la cellulose monoclinique I_β . On remarque aussi la présence d'une autre bande à faible absorption située entre 1640 et 1620 cm^{-1} liée à la vibration de déformation de l'eau absorbée (Fig. III.1) [36, 81]. Afin de mieux visualiser la présence de certaines bandes OH, un étalage de l'intervalle spectral entre 4000-2500 cm^{-1} a eu lieu (Fig. III.2).

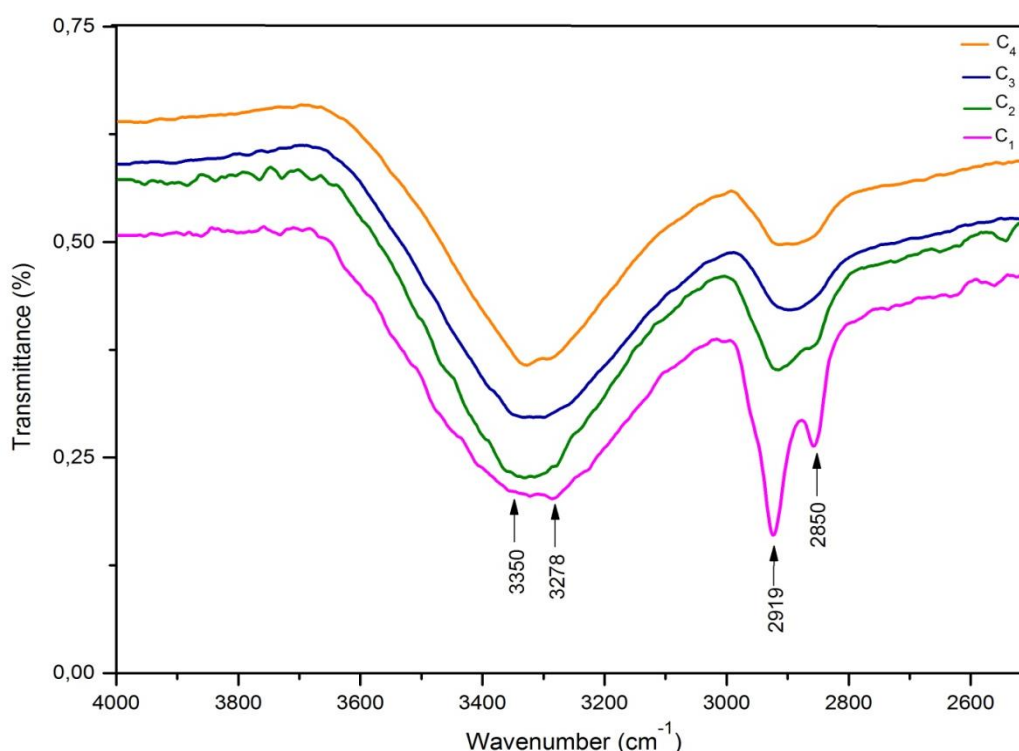


Figure 7I.2: Zoom de la région spectrale en IR [4000-2500 cm^{-1}] de 4 échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (C1: 21^{ème} siècle, C2: 19^{ème} siècle, C3: 17^{ème} siècle et C4: 16^{ème} siècle).

L'eau absorbée par les échantillons peut s'identifier par les vibrations d'élongation OH détecté entre 4000 et 3400 cm^{-1} [197, 198]. Les groupements alkyles (sp^3) présentent

généralement de multiples vibrations d'élongation. Ainsi, la bande située à 2850 cm^{-1} est attribuée à $\nu_s\text{CH}_2$, cependant celle à 2919 cm^{-1} est attribuée aux $\nu_{as}\text{CH}_2$ et aux $\nu_s\text{CH}_3$ [133, 199]. Quant à celle de déformation de CH_3 , elle absorbe à 1375 cm^{-1} [190].

L'empreinte digitale de la cellulose est comprise entre $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, et pour mieux visualiser les différentes absorptions un étalage a été effectué sur cette région (Fig. III.3). La bande observée à 1738 cm^{-1} est attribuée aux $\nu\text{C}=\text{O}$: acétyl $\text{H}_3\text{C}-(\text{C}=\text{O})-$ de l'hémicellulose. Ce résultat est confirmé récemment par Monachon et al. 2020 [168].

Pour chaque échantillon, on remarque la présence des bandes suivantes à 1425 , 1318 et 1158 cm^{-1} caractéristiques, respectivement, des δOH de l'attraction intermoléculaire de l'hydrogène dans le groupement C_6 de la cellulose, δCH_2 de la cellulose cristalline et des $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asymétriques de la cellulose amorphe et cristalline [36, 84, 186].

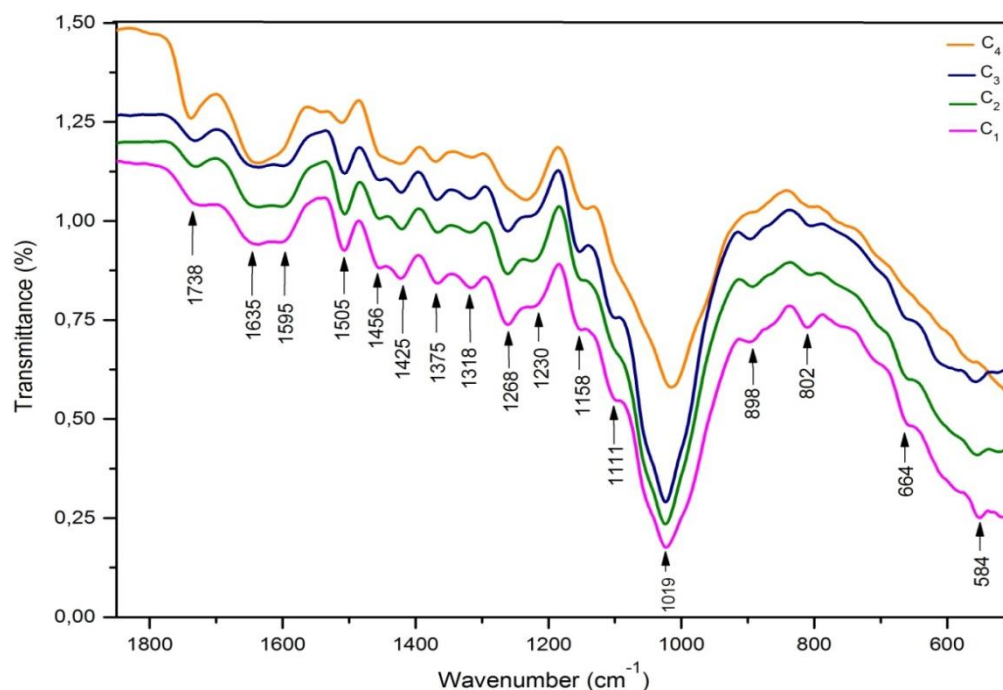


Figure III.3: Expansion de la région spectrale [$2000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$] en IR de 4 échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (C_1 : 21^{ème} siècle, C_2 : 19^{ème} siècle, C_3 : 17^{ème} siècle et C_4 : 16^{ème} siècle).

La large et l'intense bande apparaissant dans la région située entre $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est considéré comme empreinte digitale de la cellulose attribuée à ses C-O glycosidiques [200]. Dans la même région, la bande caractéristique à la liaison C-O-C glycosidique est située à 1111 cm^{-1} . Le petit pic détecté à 898 cm^{-1} (Fig. III.3) représente le $\text{C}_1\text{-H}$ rocking (déformation

du C₁-H) caractéristique de la liaison glycosidiques β -(1-4) entre les unités du cycle glucose dans la cellulose amorphe [201]. D'après S. Acharya et al. [150], le rapport de l'intensité des pics I₁₄₂₅ et I₈₉₈ a été utilisé pour déterminer l'indice de cristallinité empirique de la cellulose. Dans la figure III.3, on remarque la présence de la bande située à 1019 cm⁻¹ qui est reliée à la vibration d'élongation des C-O dans les polysaccharides de la cellulose [187]. Récemment en 2019, Ling et al. [151] ont établi d'autres rapports d'intensité de bandes pour déterminer le degré de cristallinité de la cellulose.

Le mode de balancement des chaînes longues (CH₂)_n a été détecté entre 900-700 cm⁻¹ [202, 203]. D'après Schwanninger et al. 2004 [148], cette région est également connue pour contenir des bandes caractéristiques des deux formes cristallines de la cellulose I α et I β à 750 et 710 cm⁻¹ et qui sont confirmées par les vibrations d'élongation ν OH intermoléculaire à 3240 et 3278 cm⁻¹ respectivement.

Selon Chang et al. 2002 [189], le signal à 650 est attribué aux vibrations d'élongation C-OH hors du plan dans cellulose. Agarwal et al. en 2018 [154] ont rapporté que la présence des lignines et de l'hémicellulose influence la quantité de fibres de la cellulose cristalline présente, et la lignine est considérée comme étant la plus responsable de cette évolution.

I.1.2. Caractérisation de la lignine

La présence des lignines dans les spectres IR (Fig. III.3) se manifeste par les bandes d'absorption à 1595 et 1505 cm⁻¹ attribuées aux vibrations d'élongation ν C=C_{ar} du cycle aromatique (benzène) de l'alcool sinapylique (syringyle) et/ou l'alcool coniférylique (guaïcyle), et la bande ν C_{ar}-O [204–206]. D'après Boukir et al. 1998 [207] la bande fine à 1595 cm⁻¹ représente des composés aromatiques non polaires, tandis qu'une forte absorption représente des composés aromatiques polaires de type phénols [133, 184, 208]. Dans notre cas, la forte absorption à 1595 cm⁻¹ indique bien la présence des aromatiques plus polaires assignés aux phénols de la lignine substitués par groupements OH méthoxyle. Les résultats obtenus ont montré une bonne corrélation avec ceux de la spectroscopie Raman (voir section suivante).

Les lignines ont été également évaluées en étudiant les bandes caractéristiques des unités monomériques en alcool coniférylique (1,3,4-trisubstitués) et alcool sinapylique (1,3,4,5-tétrasubstitués). D'après Sharma et al. [209] et Pandey et al. [210], les bandes caractéristiques d'alcool coniférylique (lignine des résineux) sont détectées à 1268 et 1230 cm⁻¹ alors que d'alcool sinapylique (le type principal de lignine des feuillus) n'est identifié

que par la bande à 1230 cm^{-1} . Nos résultats ont montré la présence de ces deux bandes dans tous les spectres des échantillons non dégradés (Fig. III.3), et nous ont permis de confirmer que le bois de cèdre est un bois tendre qui appartient à la famille des résineux. D'après Acherar et al. [211], la déformation hors du plan du CH aromatique a été observée à 664 cm^{-1} .

La bande à 802 cm^{-1} correspond à la déformation hors du plan du C-H_{ar} dans les composés phénoliques renseignant sur leur degré de substitution [202] et peut être attribuée aux vibrations de déformation hors du plan $\gamma\text{C-H}_{\text{ar}}$ (2C-H_{ar} adjacent) caractéristique du composé 1,3,4-trisubstitué des lignines.

I.2. Évaluation de l'effet de la dégradation naturelle sur la structure du bois de cèdre

I.2.1. Étude de la dégradation de cellulose et hémicellulose

Les spectres IR des différents échantillons à l'état dégradé (Fig. III.4) ont montré de nombreux changements au niveau des profils des spectres IR et plus exactement au niveau des intensités des bandes caractéristiques de la cellulose, hémicellulose et lignines.

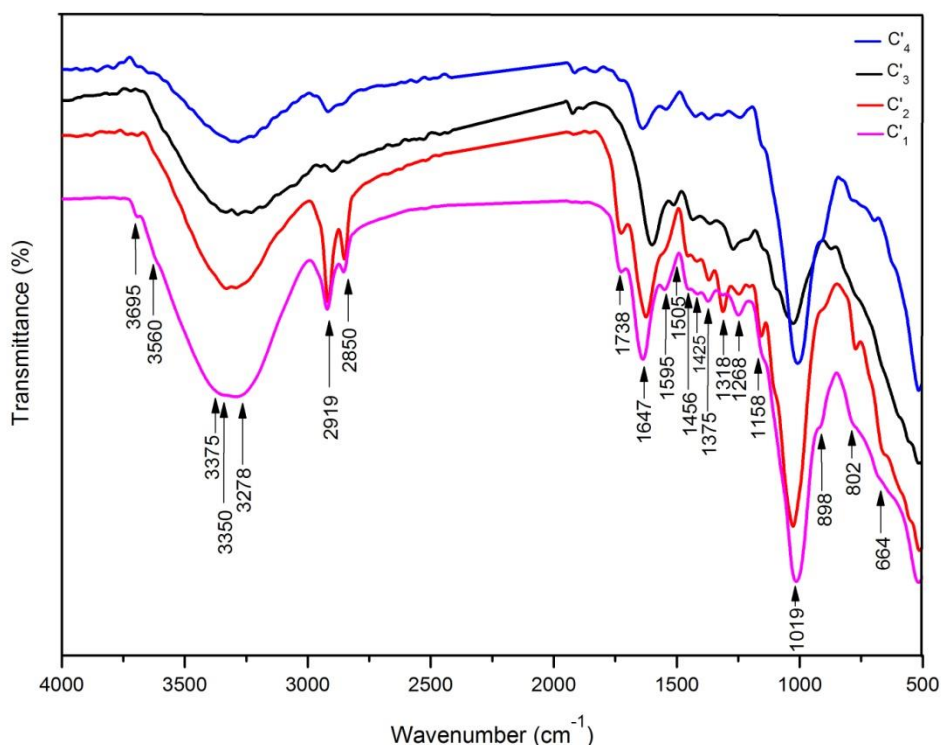


Figure III.4: Superposition de 4 spectres IRTF de 4 échantillons dégradés du bois de cèdre à l'état dégradé (C'_1 : 21^{ème} siècle, C'_2 : 19^{ème} siècle, C'_3 : 17^{ème} siècle et C'_4 : 16^{ème} siècle)

La figure III.4 montre une diminution notable au niveau des intensités des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation OH associées par liaisons hydrogènes *intra-* et *inter-* moléculaires, détectées dans la région entre 3500 et 3000 cm^{-1} et sont influencées par l'âge et le degré du vieillissement artificiel. Ceci peut être expliqué par le phénomène de désorption de l'eau dans le bois vieilli entraînant une diminution des forces d'attractions dues aux liaisons hydrogènes entre les chaînes cellulosiques et l'eau, résultant par la suite la destruction de la structure cristalline de la cellulose. D'après les travaux de la littérature [212], lorsque la température augmente, les liaisons hydrogènes dans la cellulose cristalline deviennent faibles et les microfibrilles de la cellulose deviennent plus fragiles, impliquant une réduction importante des liaisons hydrogènes.

Dans l'intervalle compris entre 3000-2800 cm^{-1} (Fig. III.4), les bandes à 2919 et 2850 cm^{-1} sont dominantes et clairement visibles dans le cas des spectres des échantillons les moins vieillis C'1 et C'2 (21^{ème} et 19^{ème} siècles, respectivement), alors qu'elles présentent de faibles intensités finissent par disparaître dans le cas des spectres des échantillons dégradés C'3 et C'4 (17^{ème} et 16^{ème} siècles, respectivement). Cette attribution est confirmée par la déformation CH_2 ($\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$) [213] dans la lignine à 1456 cm^{-1} [214].

La bande à 1738 cm^{-1} reliée C=O à l'ester non conjugué dans l'hémicellulose garde leur intensité pour la majorité des spectres IR et disparaissent dans les spectres des échantillons les plus anciens datant des 17^{ème} et 16^{ème} siècles (Fig. III.4: C'3 et C'4). Cette observation indique que les hémicelluloses peuvent être moins vulnérables à la dégradation ou pouvant être éliminées en second rang après l'élimination des autres polymères du bois (cellulose).

Hajji et al. 2016 [215] ont rapporté que lors de l'oxydation de la cellulose, des réactions de recombinaison intramoléculaire entre les groupements OH des alcools et des groupements OH des acides carboxyliques entraînant la formation des fonctions lactones (ester cyclique) identifiées par les bandes entre 1732-1715 cm^{-1} . Pour le type δ -lactone (hétérocycle à six), la bande C=O carbonyle de l'ester se situe dans la région de 1760 à 1720 cm^{-1} , tandis que la γ -lactone saturée (hétérocycle à cinq) présente une bande entre 1735-1770 cm^{-1} . Dans notre spectre, les δ lactones ont été caractérisées par une seconde bande d'absorption forte à 1111 cm^{-1} attribuée au lien C-(C=O)-O [216]. Les intensités de ces bandes ont été considérablement réduites en l'absence de la large absorption à 1620-1635 cm^{-1} dans le cas du bois dégradé du 16^{ème} siècle, indiquant une forte désorption de l'eau (ou absence) qui pourrait

être due à l'effet d'une longue période d'exposition au vieillissement naturel et probablement à l'effet de la température.

Ce phénomène a fait l'objet de plusieurs travaux, ainsi Hajji et al. en 2015 [217] et Aydınli et Tinçer en 2001 [218], ont rapporté que la dégradation des macromolécules de cellulose peut s'effectuer par différentes voies réactionnelles, à savoir la dégradation chimique (hydrolyse acide, hydrolyse enzymatique, dégradation alcaline et oxydation), la dégradation thermique (température élevée) et l'irradiation lors de l'exposition au rayonnement ultraviolet et visible (rayonnement de haute énergie). Par exemple, l'hydrolyse des liaisons β -(1-4)-glycosidiques (Fig. III.5) affecte la structure polymérique de la cellulose en forçant le réarrangement dans le réseau de liaisons hydrogène (transformation de la forme cristalline en amorphe), provoquant ainsi des changements au niveau des liaisons des C-C-H, O-C-H, C-O-H, déformation dans le plan de H-C-H et vibrations de déformation de H-O-H des molécules d'eau [96, 217, 219].

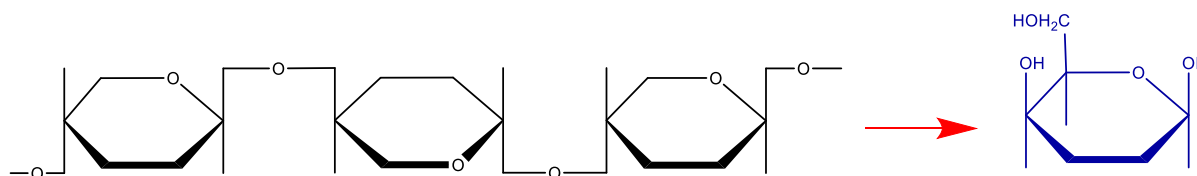


Figure III.5 : Réaction d'hydrolyse de la cellulose [59]

Concernant les bandes à 1318 et 1158 cm^{-1} , Broda et al. 2019 [174] rapportent que la diminution de l'intensité de ces deux bandes est corrélée à la diminution du degré de la cristallinité de cellulose (cellulose I) dans l'échantillon analysé. D'habitude, dans la cellulose cristalline (structure ordonnée) ces bandes étaient localisées à 1336 et 1156 cm^{-1} , respectivement. Il est à noter que le processus de dégradation affecte beaucoup plus la fraction cristalline du composant cellulosique.

En général, la cristallinité est influencée par différents types de mécanismes de dégradation, comme l'oxydation et l'hydrolyse. Dans l'échantillon du 16^{ème} siècle (Fig. III.4 C₄), une augmentation de l'intensité de la bande large et intense entre 1738 - 1650 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation du groupement C=O, informant sur la présence d'une altération prononcée au niveau de l'échantillon C₄. Ceci peut être expliqué par le mécanisme d'oxydation de la cellulose (ouverture de la chaîne cyclique accompagné de la formation des fonctions C=O) comme illustré en figure III.6.

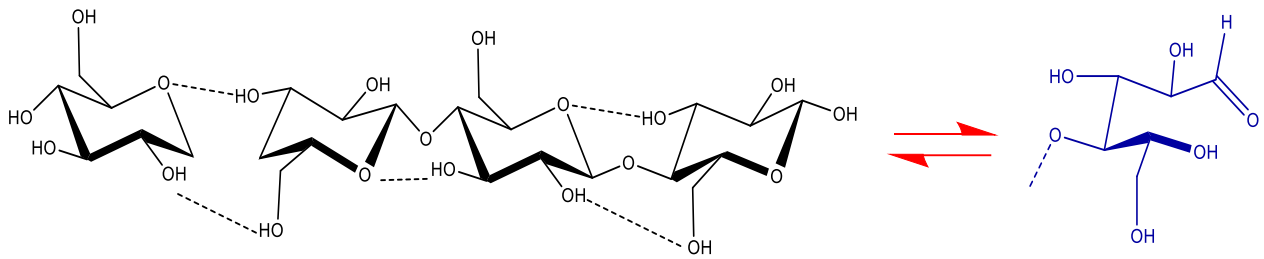


Figure III.6: Réaction d'oxydation de la cellulose ($C_6H_{10}O_5)_n$ [220]

Dans la région spectrale entre $900-700\text{ cm}^{-1}$ connue pour contenir des bandes caractéristiques de la cellulose I_β et I_α et à la diminution de l'intensité de la bande détectée à 898 cm^{-1} indique la destruction de la fraction de cellulose cristalline au cours du processus de dégradation [148]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux du XRD mentionnés dans la section suivante spécifique à l'étude par rayons X.

I.2.2. Étude de dégradation des lignines

Selon Huang et al. 2006 [221], le clivage de la liaison β -O-4 donne naissance au radical phénoxy-aromatique, qui à son tour s'est transformé en formant des chromophores (quinone) après d'autres réactions d'oxydation et/ou des cétones di-conjugués de type $Ar-CO-C=C$. Le mécanisme d'oxydation des lignines est illustré en détail dans la figure III.7.

Une diminution progressive des intensités des bandes caractéristiques de la lignine à $1595, 1505, 1456, 1427, 1268, 1230, 1111$ et 1019 cm^{-1} a été remarquée au niveau des spectres des échantillons à l'état dégradé (Fig. III.4 : C'_1, C'_2, C'_3 et C'_4), informant sur l'altération des lignines. Cette hypothèse est justifiée par la formation de nouveaux groupements carbonyles ($C=O$) augmentant en intensité vers 1647 cm^{-1} et sont assignés au chromophore type de quinone et/ou $Ar-CO-Ar$ résultant de l'oxydation de groupements phénoliques des lignine exposés à la dégradation [201, 202, 222].

Ce mécanisme de transformation des composés phénoliques en produit des structures de type *o*- et/ou *p*-quinonoïdes se fait par oxydation des phénols ou par diméthylation du CH_3-O-Ar par clivage de la chaîne latérale formant des groupements chromophores de base carbonyle contenant une fonction conjuguée.

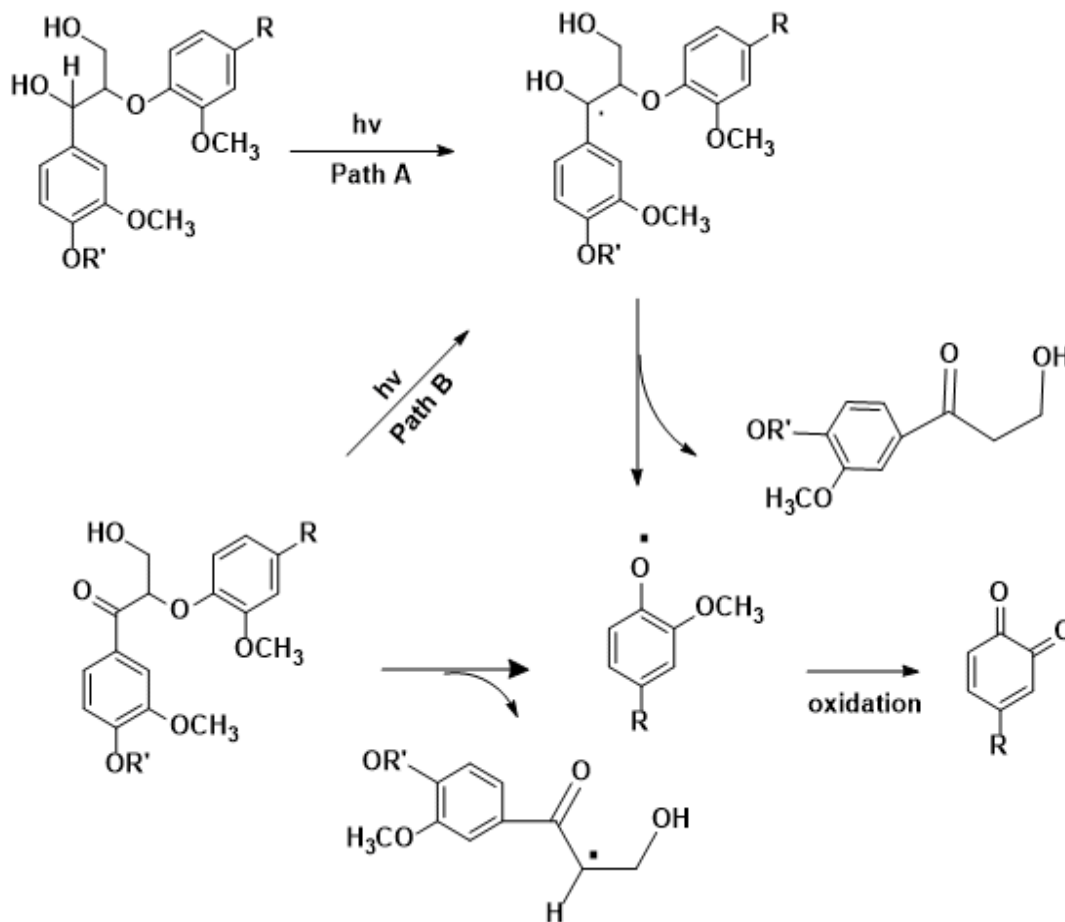


Figure III.7: Clivage de la liaison β -O-4 suivi de la formation de deux types de chromophore *o*-quinone et Ar-CO-CH-CH₂OH

Des études par spectroscopie IR ont montré que la lignine est partiellement oxydée lorsque le bois est soumis à l'air sec pendant une longue durée, entraînant une augmentation de la proportion relative des groupements carbonyles [223]. Cependant, les matériaux en bois peuvent subir une hydrolyse dans des conditions anoxiques, suivie d'une lixiviation des glucides hydrophiles, contribuant à une prédominance des lignines.

L'analyse de cette bande (1647 cm^{-1}) liée aux groupements carbonyles C=O pose certains problèmes, une fois chevauchée par la déformation dans le plan de OH de l'eau adsorbée ($1620\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$) [133, 213, 215].

Il est à noter que l'absence du pic à 1230 cm^{-1} ($CH_3\text{-O-Ar}$) dans tous les spectres des échantillons dégradés (Fig. III.4) informe sur la disparition des méthoxyles dans les monomères de l'alcool sinapylique. Quant au ($CH_3\text{-O-Ar}$) de l'alcool coniférylique, sa dégradation s'effectue d'une manière lente, en présentant parfois une certaine rémanence.

II. Analyse par spectroscopie infrarouge du bois d'arganier

II.1. Caractérisation du bois d'arganier par IRTF

Les spectres IRTF des échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A_1 , A_2 , A_3 et A_4) sont représentés en figure III.8.

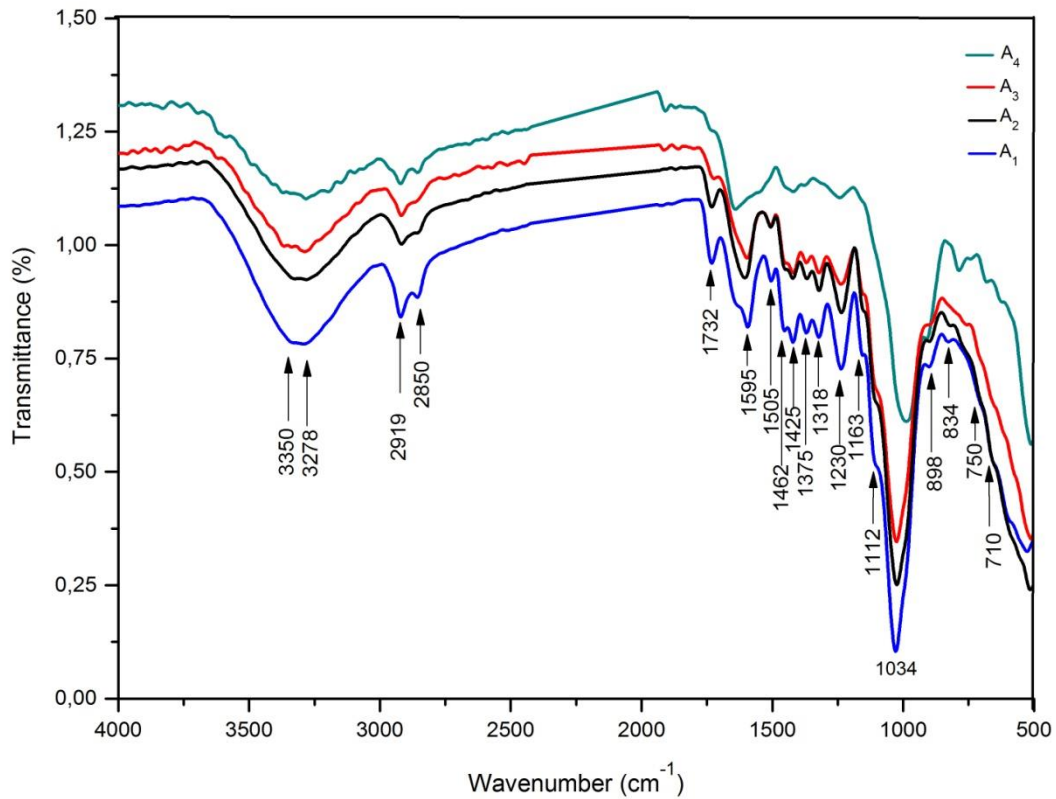


Figure III.8: Superposition des spectres IRTF-ATR de 4 échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A_1 : 21^{ème} siècle, A_2 : 20^{ème} siècle, A_3 : 18^{ème} siècle et A_4 : 17^{ème} siècle).

Les principaux résultats IRTF issus de l'attribution des différents échantillons sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Attribution de différentes bandes de cellulose, hémicellulose et lignine détectées dans les spectres IRTF des échantillons de bois d'arganier.

Fréquences (cm ⁻¹)	Attributions
3750-3000	ν OH des groupements hydroxyles de la cellulose, hémicellulose et lignine+liaisons hydrogènes <i>intra-</i> et <i>inter-</i> amoléculaires
3278	O6 H6 ··· O3 intermoléculaire de la cellulose I _β monoclinique
3240	O6 H6 ··· O3 intermoléculaire de la cellulose I _α (triclinique)
3000-2850	ν_{as} CH ₂ et ν_s CH ₂ du groupement méthylène ν_{as} CH ₃ , ν_s CH ₃ du groupement méthyle
1732	ν C=O carbonyle ν C=O ester du groupement acétyle (H ₃ C-(C=O)-O-) de l'hémicellulose
1650	ν C=O de la quinone ou <i>p</i> -quinone
1595, 1505	ν C _{ar} =C _{ar} squelette de la région phénolique (alcool coniférylique et sinapylique)
1462	δ CH ₂ des lignines δ OH de la cellulose δ CH ₂ déformation asymétrique de la cellulose I δ CH ₃ déformation symétrique des lignines (CH ₃ -O) et l'hémicellulose (CH ₃ -(C=O)-)
1425	δ CH ₂ déformation symétrique de la cellulose I à l'état cristallin et la cellulose amorphe (bande forte) δ CH ₂ déformation symétrique de la cellulose II à l'état cristallin et la cellulose amorphe (faible bande à 1420 cm ⁻¹)
1375	δ C-H et δ_s CH ₃ de la cellulose et hémicellulose
1318	δ CH de la cellulose I à l'état amorphe
1268	ν C _{ar} -O de l'alcool coniférylique (lignine)
1230	ν C _{ar} -O de l'alcool sinapylique (lignine)
1163	C-O-C vibration d'élongation asymétrique de la cellulose et l'hémicellulose
1112	CH vibration d'élongation de différents groupes de la lignine, la cellulose et l'hémicellulose
1034	ν C-O des lignines C-O-C vibration squelette des polysaccharides
898	ν CH rocking de β -(1-4)- glycosidique entre les unités du glucose (faible et large pour la cellulose I et forte pour la cellulose II)
834	γ C-H _{ar} (C-H _{ar} isolé) déformation hors du plan de 1,3,4,5-tétrasubstitué dans la lignine
750	δ CH ₂ rocking de la cellulose I _α
710	δ CH ₂ rocking de la cellulose I _β
650	δ O-H déformation hors du plan

II.1.1. Caractérisation de la cellulose et l'hémicellulose

Comme il est illustré dans le tableau III.2, les principales bandes associées à la cellulose et l'hémicellulose ont été détectées à 3340, 3278, 3240, 2890, 1732, 1462, 1425, 1375, 1318, 1163, 1112, 1034 et 898 cm^{-1} .

La figure III.8 a montré la présence d'une large bande dans l'intervalle 3750 et 3000 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation νOH des groupements hydroxyles liés à la cellulose cristalline, l'hémicellulose et la lignine [133, 224]. Le pic centré à environ 3278 cm^{-1} provenant des liaisons hydrogènes intermoléculaires $\nu(\text{O}_6 \cdots \text{O}_3)$ de la cellulose cristalline monoclinique I_β a été observé [148, 164] et confirmé par le pic de faible sommet à 710 cm^{-1} (Fig. III.9) [151, 184]. Quant au pic absorbant à 3240 cm^{-1} et présentant un faible épaulement à 750 cm^{-1} est relié à la cellulose cristalline triclinique I_α [148, 164]. Ces données de spectroscopie IR corroborent bien avec nos résultats de DRX (voir chapitre suivant).

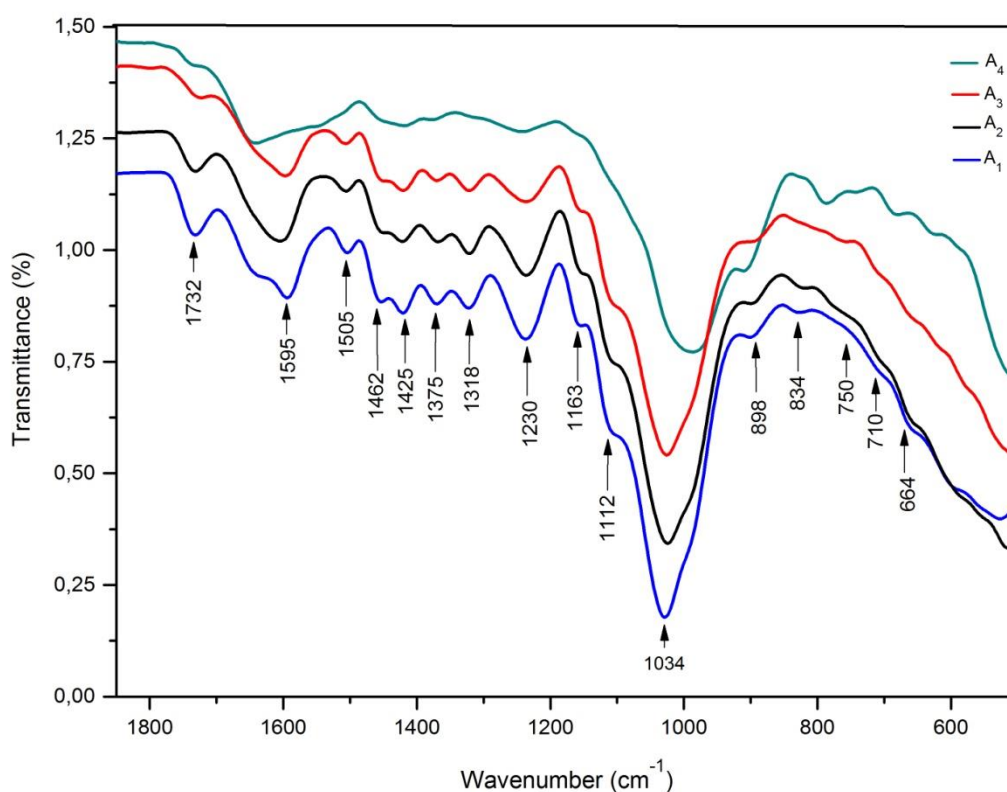


Figure III.9: Zoom de la région spectrale en IR [1800-500 cm^{-1}] des échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A₁: 21^{ème} siècle, A₂: 20^{ème} siècle, A₃: 18^{ème} siècle, A₄: 17^{ème} siècle).

La bande détectée à 2919 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du CH_{sp^3} (νCH_3 , $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), alors que celle à 2850 cm^{-1} est assignée à $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ représentant dans les groupements méthyle et méthylène [225]. Des vibrations de déformation $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ et $\delta_{\text{as+s}}\text{CH}_3$ asymétriques et symétriques dans les lignines ($\text{H}_3\text{C-O-Ar}$) et l'hémicellulose ($\text{H}_3\text{C-(C=O)-O-}$) ont été détectées à 1465 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ et $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$) et à 1375 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), respectivement [81]. La bande à 1430 cm^{-1} a été attribuée à la cellulose II, tandis que la cellulose amorphe est caractérisée par un faible pic détecté à 1420 cm^{-1} [50]. Par ailleurs, les bandes à 1425 et 1375 cm^{-1} attribuées, respectivement, aux vibrations de déformation CH caractérisant le mélange de cellulose cristalline et amorphe [84].

D'après Colom et al. 2003 [81], les bandes à 1318 et 1163 cm^{-1} correspondent, respectivement aux vibrations δCH et C-O-C et constituent une preuve sur la présence de la cellulose I cristallisée. Généralement dans la cellulose amorphe, ces bandes sont localisées à 1336 et 1156 cm^{-1} [78]. Cependant, il est à noter que leur absence dans nos spectres IRTF (Fig. III.9) suggérant que la structure microcristalline de la cellulose I (état natif) dans nos échantillons à l'état non dégradé persiste toujours et n'a pas été trop affectée par le processus de dégradation naturelle indiquant son caractère récalcitrant [127, 226].

Dans tous les spectres IRTF (Fig. III.9: A₁, A₂, A₃ et A₄), la bande C = O apparu à 1732 cm^{-1} est caractéristique du groupement acétyle ($\text{H}_3\text{C-(C=O)-O-}$) de l'hémicellulose et/ou C=O carboxylique [104, 194]. Dans l'intervalle $1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ lié à une partie de l'empreinte digitale des carbohydrates, la bande intense centrée à 1034 cm^{-1} est corrélée à la vibration d'élongation -C-O des polysaccharides [118, 227]. La bande d'absorption de faible épaulement légèrement pointu à 898 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation C₁-O-C des liaisons β -(1-4)- entre les unités glycosidiques de la cellulose I et sa fraction amorphe [150]. Il est à noter que cette bande suscite de nombreuses controverses [148]. D'après Sun et al. 2004 [228], cette bande correspond à la vibration provoquée par le balancement du CH₂ et/ou à la déformation de C₁-H glycosidique du matériau cellulosique, tandis que Schwanninger et al. 2004 [148], l'attribue aux groupes anomères C, ou à la déformation C₁-H. Zghari et al. 2018 [213] et Song et al. 2015 [50], l'ont référé à la fois à la vibration d'élongation C₁-O-C de la liaison β -(1-4)- glycosidique de la cellulose I (bande faible et large), et de la cellulose II et la cellulose amorphe (bande intense et forte). En outre, Manzato et al. 2017 [229], l'ont attribuée à la vibration de balancement C-H glycosidique de la cellulose.

II.1.2. Caractérisation des lignines

En se référant aux travaux de la littérature [184], nos lignines ont été caractérisées par les bandes suivantes à 1595, 1505, 1457, 1268 et 1230, 1153, 1112, 1031 et 834 cm^{-1} . Les bandes situées à 1595 et 1505 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}$ constituant le noyau aromatique l'alcool sinapylique/coniférylique des lignines [133]. La forte absorption à 1595 cm^{-1} est corrélée au composé aromatique polaire substitué par un groupement confirmant la présence de la lignine [207], mais risque de se chevaucher des fois avec la bande d'eau absorbée détectée habituellement entre 1640 et 1620 cm^{-1} [217].

En outre, le polymère de lignine était également caractérisé par l'apparition d'une bande de $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ située à 1230 cm^{-1} [207]. Ainsi, pour distinguer la présence de l'alcool sinapylique (1,2,4,5-tétrasubstitué) de l'alcool coniférylique (1,2,4-trisubstitué) dans les lignines du bois d'argan, la région $<1000 \text{ cm}^{-1}$ considérée comme empreinte digitale des aromatiques est une piste à exploiter. Ainsi, l'absence de la bande $\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ à 866 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ isolé) permet d'écartier la présence de l'alcool coniférylique (1,2,4-trisubstitué) confirmant ainsi la présence de l'alcool sinapylique (1,2,4,5-tétrasubstitué) par la bande à 834 cm^{-1} caractéristique du $\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ avec contribution des pics à 900-870 cm^{-1} chevauchant avec la liaison $\nu\text{C}_1-\text{O}-(\beta-(1-4)\text{-glycosidique de la cellulose})$ [207]. Il est largement admis que la région entre 1200-900 cm^{-1} couvre les vibrations d'élongation complexes de C-O, C-C et le pont antisymétrique C-O-C ainsi que les vibrations de déformation CCH et OCH. Dans tous les spectres IRTF de nos échantillons, la bande située à 1112 cm^{-1} est attribuée à la déformation du CH, du CO ou des vibrations d'élongation dans différents groupements des lignines et des glucides [215].

Les lignines sont aussi caractérisées par la bande νOH vers 3553 cm^{-1} et celle vers 3450 cm^{-1} assignée aux multiples liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les groupements phénoliques et leurs combinaisons avec les groupements alcooliques [162]. Ces polymères ont été aussi caractérisés par les bandes $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ du groupement méthyle et méthylène vers 2919 et 2850 cm^{-1} .

II.2. Évaluation de l'effet de la dégradation naturelle sur la structure du bois d'arganier

II.2.1. Dégradation de la cellulose et l'hémicellulose

Dans cette seconde approche, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet de la dégradation naturelle sur les échantillons du bois dégradés tout en étudiant et comparant leurs

profils à ceux non dégradés. Les principales modifications spectrales et structurales sont illustrées en figure III.10.

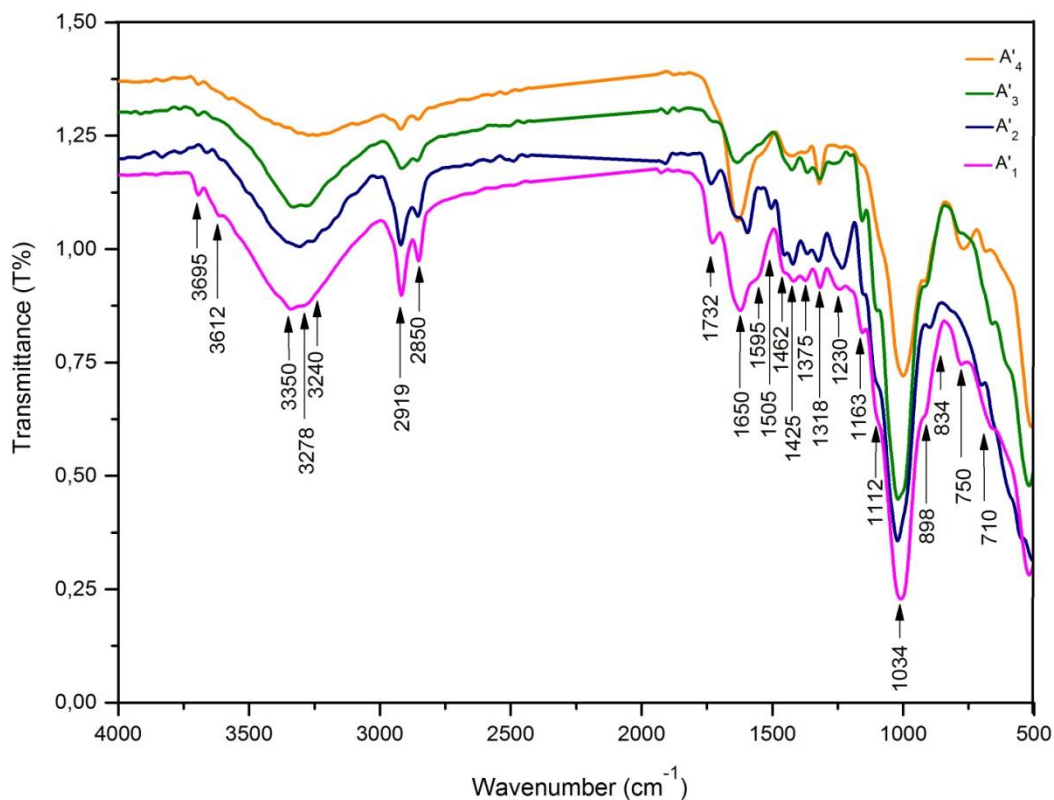


Figure III.10: Superposition des spectres IRTF-ATR de 4 échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé (A'_1 : 21^{ème} siècle, A'_2 : 20^{ème} siècle, A'_3 siècle: 18^{ème} siècle et A'_4 : 17^{ème} siècle)

Un changement notable a été observé dans l'intervalle $3650-3100\text{ cm}^{-1}$ pour tous les échantillons analysés à l'état dégradé montrant une diminution de l'intensité des bandes d'élongation OH centrées à 3300 cm^{-1} due à l'effet de l'âge des échantillons. La disparition de ces bandes dans le spectre de l'échantillon du 17^{ème} siècle (Fig. III.10: A'_4) est associée au phénomène d'oxydation des groupements alcools contenus dans l'échantillon analysé. Dans les spectres des échantillons du 21^{ème} et 20^{ème} siècles, la détection de la bande entre 3568 et 3577 cm^{-1} (Fig. III.11: A'_1 et A'_2) est attribuée à ν OH lié par liaison hydrogène intramoléculaire des groupements phénoliques des lignines renseignant sur la présence de la lignine résiduelle [222].

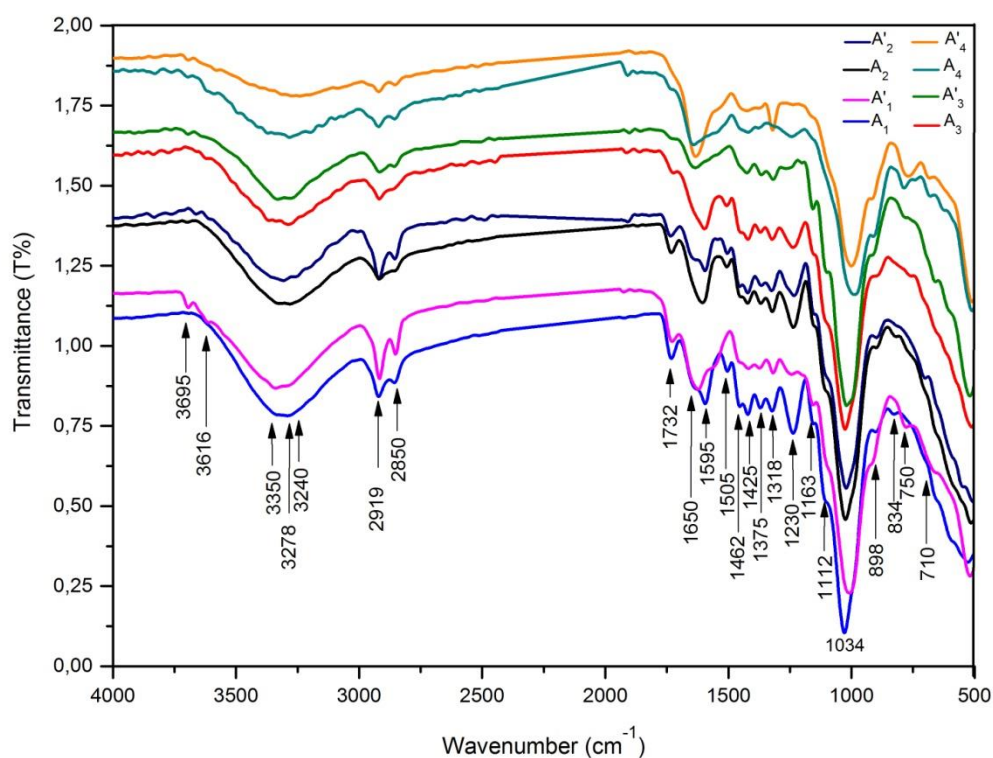


Figure III.11: Comparaison des spectres IRATR des échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé et dégradé (A_1 et A'_1 : 21^{ème} siècle, A_2 et A'_2 : 20^{ème} siècle, A_3 et A'_3 : 18^{ème} siècle, A_4 et A'_4 : 17^{ème} siècle).

Les intensités des pics entre 3000 et 2850 cm^{-1} correspondant aux groupements méthylène et méthyle ($-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}-$) diminuent légèrement avec l'âge, dues probablement au processus du vieillissement naturel. L'absence d'absorption de C-H aldéhydique entre 2850 et 2720 cm^{-1} et celle de 1720 cm^{-1} confirme l'oxydation de la fonction aldéhyde en acide carboxylique vers 1732 cm^{-1} . Par conséquent, nous pouvons suggérer que l'altération avancée a affecté en plus de l'hémicellulose les constituants cellulose en vers des acides carboxyliques.

Des changements ont été observés au niveau des profils des spectres IR (Fig. III.10) principalement ceux liés au CH_2 et CH situés entre 1462 et 1300 cm^{-1} qui semblent être très sensibles à la dégradation naturelle, exception faite sur le pic localisé à 1318 cm^{-1} qui apparaît stable dans les spectres du 21^{ème}, 20^{ème} et 18^{ème} siècles. La disparition de ce dernier dans le spectre de l'échantillon du 17^{ème} siècle à l'état non dégradé (Fig. III.11: A_4) informe sur la dégradation totale de la fraction amorphe de la cellulose. Quant à l'augmentation de son

intensité dans l'échantillon à l'état dégradé (Fig. III.12: A₄'), elle est probablement due à la transformation de la cellulose vers une autre forme [159].

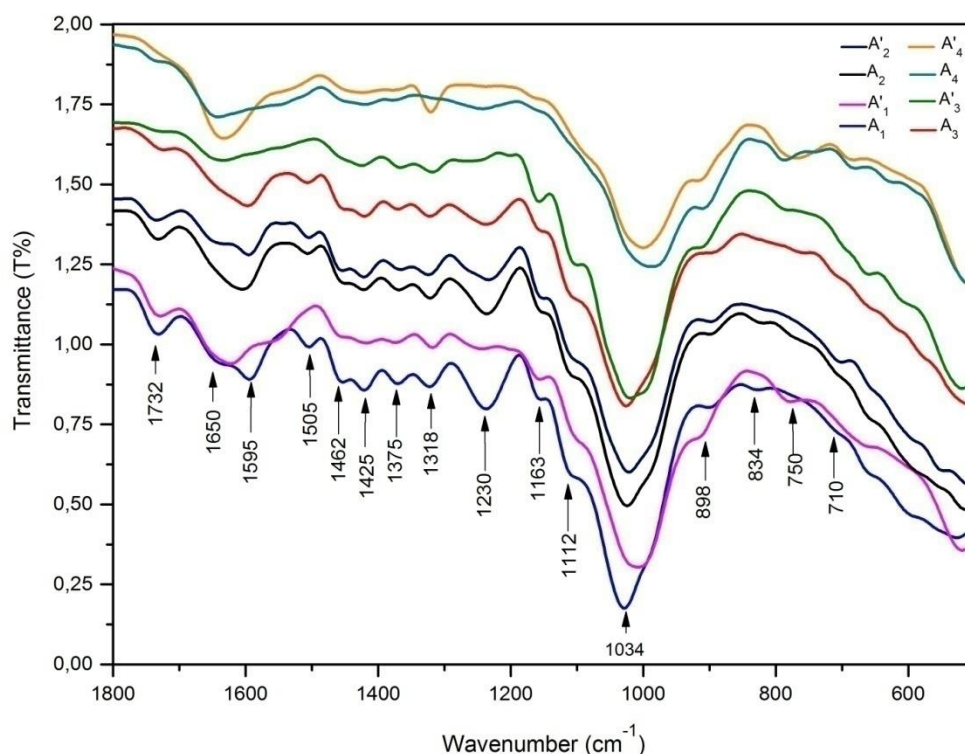


Figure III.12: Zoom de la région spectrale en IR [1800-500 cm⁻¹] des échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé et non dégradé (A₁ et A'₁: 21^{ème} siècle, A₂ et A'₂: 20^{ème} siècle, A₃ et A'₃: 18^{ème} siècle, A₄ et A'₄: 17^{ème} siècle).

Dans l'échantillon récent, la bande du carbonyle non conjugué (acétyl ester, gluconate) et spécifique à l'hémicellulose à 1732 cm⁻¹ se voit diminuer en intensité selon l'âge et la durée d'exposition aux processus de dégradation naturelle mais disparaît dans l'échantillon du 17^{ème} siècle à l'état dégradé (Fig. III.12: A₄') ou donnant lieu à des dérivés oxydés sous forme d'acide carboxylique. Des réactions d'hydrolyse des fonctions ester se sont probablement produites, conduisant à la formation des fonctions alcools qui à leur tour s'oxydent suivis par la dégradation oxydative du noyau du sucre donnant lieu à l'apparition de nouvelles fonctions C=O de type cétone, aldéhyde ou allant jusqu'à l'acide carboxylique.

II.2.2. Dégénération des lignines

La lignine est extrêmement résistante aux différents types de dégradation en formant des liaisons à la fois avec la cellulose et les hémicelluloses. Elle crée une barrière à toutes les solutions ou enzymes, et empêche la pénétration des enzymes lignocellulosiques au sein de la

structure lignocellulosique. Cependant, sa structure subit plusieurs changements qui pourraient être justifiés par l'influence des conditions environnementales (température, humidité UV) et biologiques (champignons). Les profils examinés des spectres IRTF des échantillons dégradés et non dégradés ont montré que la fraction abondante correspond à la cellulose et à l'hémicellulose qui sont des biopolymères plus influencés par le processus de dégradation et donc moins stables que les biopolymères des lignines.

L'évaluation de la dégradation des lignines a été basée sur l'évolution de bande C-H_{ar} à 3100-3000 cm⁻¹, νC_{ar}-O à 1230 cm⁻¹, νC=C à 1595 et 1505 cm⁻¹ et γC-H_{ar} à 834 cm⁻¹. En raison de cette complexité, le C_{ar}-O a été choisi pour suivre le processus de dégradation. L'échantillon du 17^{ème} siècle s'est montré le plus dégradé (Fig. III.12: A₄'), avec des modifications importantes de ses constituants : cellulose, hémicellulose et lignines. La réduction des absorptions typiques de C_{ar}-O et de C=C_{ar} a eu lieu confirmant ainsi les processus de dégradation. Ce phénomène est beaucoup moins prononcé ou absent dans l'échantillon récent du 21^{ème} siècle (Fig. III.12: A₁').

Le pic à 1230 cm⁻¹ relatif aux C_{ar}-O des lignines perd considérablement de son intensité en fonction du temps prolongé et semble absent dans tous les spectres des échantillons dégradés du 18^{ème} et 17^{ème} siècle (Fig. III.12: A₃' et A₄'). La disparition et l'évolution de cette bande d'absorption C_{ar}-O envers l'apparition de C=O conjugué ou di-conjugué dans l'intervalle 1700-1650 cm⁻¹ a révélé que les constituants des lignines sont altérés (détérioration des biopolymères des lignines). Ce phénomène peut s'expliquer par la conversion des substituants méthoxy-aryl du cycle aromatique (désalkylation) en groupements hydroxy-phénoliques plus exposés aux réactions d'oxydation. Les réactions secondaires sur la chaîne latérale (hydroxy-allyle) des unités d'alcool coniférylique peuvent avoir lieu et conduisent à sa conversion en coniféraldéhyde [176], ou pouvant aller jusqu'à un grade d'oxydation plus avancé formant des acides coniféryliques.

Lu et al. 2016 [106], ont montré un nouveau mode de mécanisme pour le clivage des liaisons dans la structure de la lignine de type 2-phénoxy-1-phényléthanol en utilisant des catalyseurs au palladium, permettant d'expliquer la formation de deux structures oxydantes: forme quinone (cétone di-conjuguée) et forme acétophénone (cétone mono-conjuguée). Au niveau de nos spectres IR, le chromophore quinone initial pourrait être associé à la formation de groupements carbonyles di-conjugués entraînant par la suite une augmentation des bandes d'absorption carbonyle à 1650 cm⁻¹, accompagnée d'une diminution notable des intensités des

bandes localisées à 1505 et 1595 cm^{-1} justifiant la dégradation survenue au niveau des cycles aromatiques des lignines.

III. Étude comparative entre le bois de cèdre (tendre) et arganier (dur) par spectroscopie infrarouge

Les deux figures III.13 et III.14 représentent les superpositions des spectres liés au bois du cèdre (bois tendre) et d'argan (bois dur) à l'état non dégradé. En comparant les spectres IRTF des échantillons analysés, différents changements ont été décelés au niveau de leur intensité, et leur forme des bandes caractéristiques de la cellulose, d'hémicellulose et des lignines. Les majeures modifications ont été observées dans la région spectrale entre 3000-2850 cm^{-1} et 1850-500 cm^{-1} .

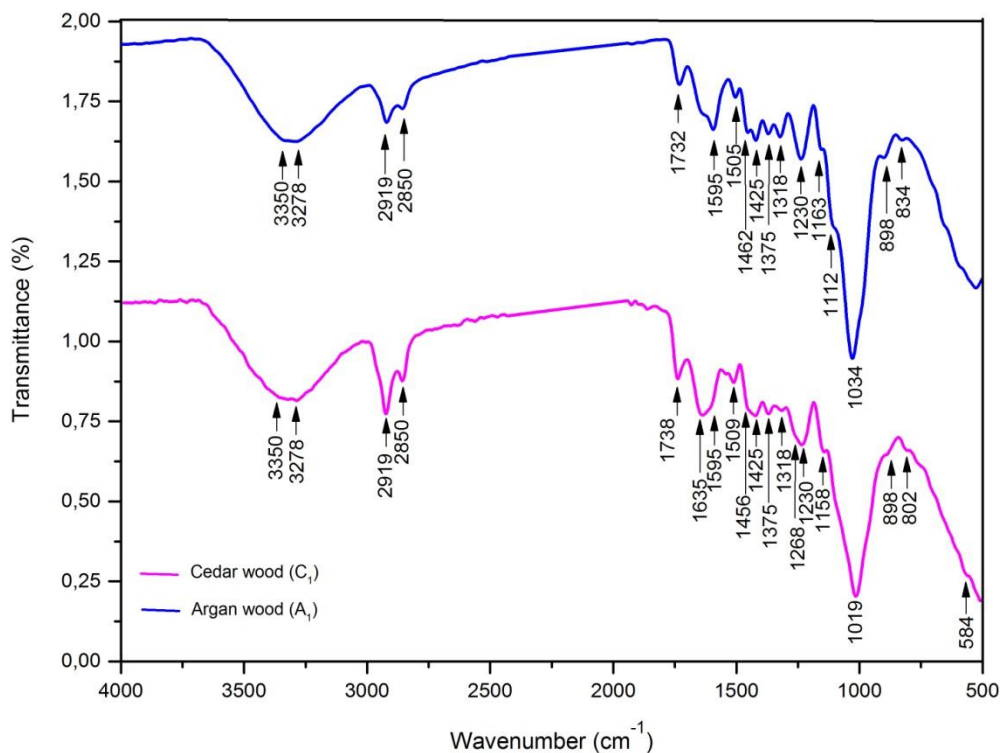


Figure III.13: Superposition des spectres IR de deux échantillons récents du 21^{ème} siècle à l'état non dégradé du bois d'arganier (A₁) et cèdre (C₁).

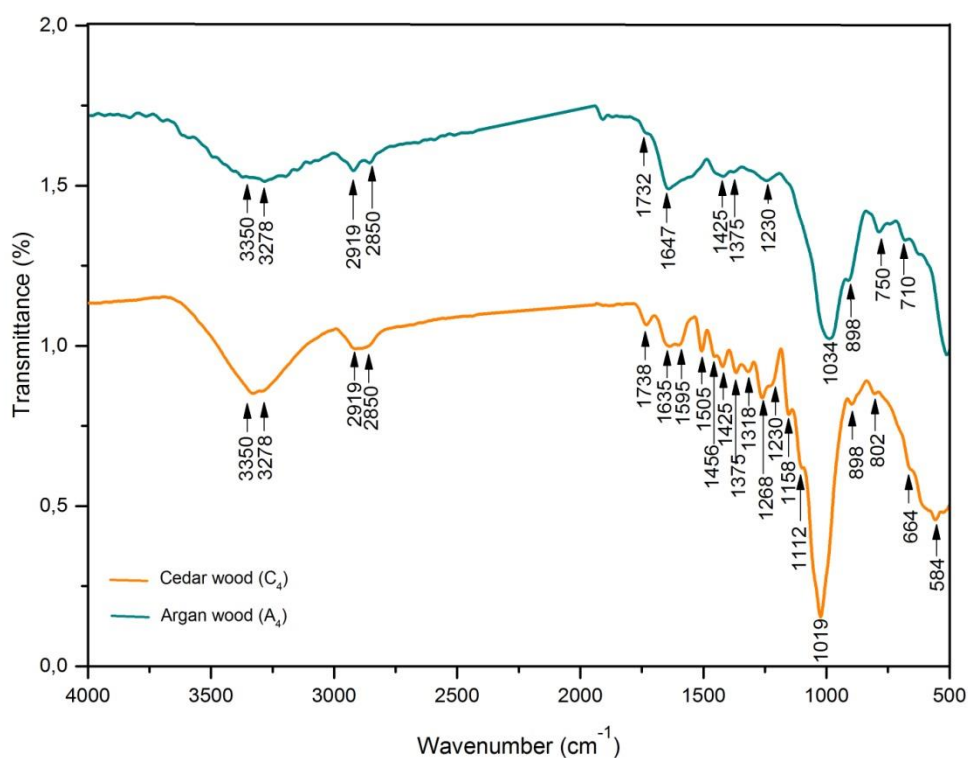


Figure III.14: Superposition des spectres IR de deux vieux échantillons à l'état non dégradé du bois d'arganier arganier (A₄: 17^{ème} siècle) et cèdre (C₄: 16^{ème} siècle).

Les différentes bandes identifiées par spectroscopie IRTF pour chacun des quatre échantillons de bois étudiés (cèdre et arganier) ont été comparées et rassemblées dans le tableau III.3. Pour le bois de cèdre, les bandes IR les plus intenses ont été détectées à 1510, 1425 et 1268 cm⁻¹ tandis que dans le cas du bois d'arganier les bandes à 1732, 1595, 1462, 1330 et 1230 cm⁻¹ se sont révélées les plus intenses.

Tableau III.3: Attribution des différentes bandes du bois de cèdre et arganier par spectroscopie IRTF.

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)		Attributions
Arganier	Cèdre	
3750-3000	3750-3000	$\nu(\text{OH})$ groupements hydroxyles de la lignine (phénolique+CH ₂ OH), la cellulose et l'hémicellulose
3278	3278	O6 H6 ··· O3 intermoléculaire de la cellulose I _β
3240	3240	O6 H6 ··· O3 intermoléculaire de la cellulose I _α
2919	2919	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ et $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ du méthylène
2850	2850	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ du groupement méthyle
1732	1738	$\nu\text{C}=\text{O}$ ester du groupe acétyl (H ₃ C-(C=O)-O-) de l'hémicellulose
1647	1635	$\nu\text{C}=\text{O}$ de quinone ou <i>p</i> -quinone
1595,1505	1595,1510	$\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ du squelette aromatique phénolique (alcool coniférylique et sinapylique)
1465	1456	δCH_2 déformation asymétrique de cellulose I δCH_3 déformation symétrique de lignine (CH ₃ -O) et/ou hémicellulose (CH ₃ -(C=O)-)
1425	1425	δCH_2 déformation symétrique de cellulose I à l'état cristallin et amorphe (bande forte) δCH_2 déformation symétrique de cellulose II à l'état cristallin et amorphe (faible bande à 1420 cm ⁻¹)
1375	1375	$\delta\text{C-H}$ et $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ de cellulose et hémicellulose
1318	1318	δCH_2 de cellulose I à l'état amorphe
-	1268	$\nu\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ de l'alcool coniférylique (noyau guaicycle)
1230	1230	$\nu\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}$ de l'alcool sinapylique (noyau syringyle)
1163	1158	C-O-C vibration d'élongation asymétrique de cellulose et hémicellulose
1112	1111	CH vibration d'élongation de différents groupes de lignine, cellulose et hémicellulose
1034	1019	C-O-C vibration d'élongation des polysaccharides
898	898	$\nu\text{C}_1-\text{O}-\text{C} \beta-(1-4)-$ cycle glycosidique (faible et large pour la cellulose I et forte pour la cellulose II)
834	802	$\gamma\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ déformation hors du plan de lignine avec contribution de la bande à 900-870 cm ⁻¹ (chevauche avec $\nu\text{C}_1-\text{O}-\text{C} \beta-(1-4)-$ du cycle glycosidique)
750	750	CH ₂ rocking de la cellulose I _β
710	710	CH ₂ rocking de la cellulose I _α
650	-	O-H déformation hors du plan

III.1. Différences chimiques au niveau de la cellulose et l'hémicellulose du bois de cèdre et arganier

En analysant les spectres des deux espèces de bois, nous remarquons un changement considérable au niveau de l'intensité et de la position de la bande localisée à 1738 cm^{-1} caractéristique du C=O ester de l'hémicellulose. Cette dernière semble moins intense dans le spectre du bois de d'arganier (feuillus) que dans celui du bois cèdre (résineux) (Fig. III.13). Ceci est dû à la teneur plus élevée en cycle xylane (hémicellulose) dans le bois tendre que dans le bois dur.

Pour toutes les espèces de bois, les intensités des bandes caractéristiques des groupements carbonyles dans les composants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) sont influencées par le rapport teneur en carbohydrates (cellulose et hémicellulose)/teneur en lignine. Nos résultats infrarouge (IRTF) sont en parfait accord avec l'étude de Colom et al. 2003 [81], qui ont apporté que la teneur élevée en xylane est confirmée par l'intense bande située à 1738 cm^{-1} dans les spectres du bois dur, alors que cette bande semble faible dans les spectres du bois tendre.

Dans le spectre du bois de cèdre, cette bande est située à 1738 cm^{-1} alors qu'elle s'est déplacée vers 1732 cm^{-1} pour les bois d'arganier. La même remarque a été rapportée par Colom et Carillo 2005 [196] dans le cas des échantillons de bois dur et tendre du nord de Catalogne (Espagne) par spectroscopie IRTF. Il a été également montré par Emandi et al. 2011 [230] que la bande située entre $1724\text{-}1736\text{ cm}^{-1}$, est attribuée à la vibration d'élongation de C=O cétone non conjugué dans le cas du xylane, mais reste très faible chez les résineux (bois tendre) alors qu'elle est forte chez les feuillus (bois dur).

Des changements considérables ont été observés dans la zone spectrale entre $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, en particulier pour les deux échantillons vieillis du cèdre (C₄) et arganier (A₄) (Fig. III.14: C₄ et A₄). Les intensités des bandes IRTF localisées à 1375 , 1163 , 1034 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation de la cellulose se trouvent plus intenses dans le cas des échantillons du bois d'arganier (feuillus) que dans le cas des échantillons du bois de cèdre (résineux). Ceci est dû à la forte concentration en groupements cellulosiques. La position de la bande à 1375 cm^{-1} est restée la même pour les deux espèces du bois, tandis que les deux autres bandes (1163 et 1034 cm^{-1}) se trouvent décalées vers les nombres d'ondes inférieurs (1158 et 1019 cm^{-1}) dans les spectres des échantillons du bois de cèdre (résineux) (Fig. III.13 et III.14).

Sur la figure III.14 C₁, l'augmentation de l'intensité de la bande située à 1318 cm⁻¹ attribuée à δCH₂ de cellulose à l'état amorphe est expliquée par la diminution du taux de cristallinité évoluant vers une teneur en cellulose amorphe plus élevée dans le cas du bois d'arganier et celui du bois de cèdre.

Au niveau de la figure III.13 et dans la région spectrale spécifique aux liaisons C-O-C de cellulose (1045-1014 cm⁻¹) se trouvent légèrement décalées. La bande située à 1158 cm⁻¹ pour l'échantillon du bois de cèdre du 21^{ème} siècle est déplacée vers 1163 cm⁻¹ pour l'arganier (Fig. III.13). Dans la cellulose cristallisée, cette bande est située généralement à 1163 cm⁻¹ tandis que celle de l'amorphe est située à 1156 cm⁻¹. Ces valeurs confirment que le bois d'argan présente une teneur en cellulose I cristallisée supérieure à celle présente dans le bois de cèdre.

III.2. Différences structurales au niveau des lignines (cèdre et arganier)

Généralement les lignines sont constituées de motifs aromatiques-phénoliques de type : alcool coniférylique (guaïcyle) appelé aussi férulique, alcool sinapylique (syringyle) et alcool *p*-coumarylique. Le schéma ci-après illustre ces différentes structures.

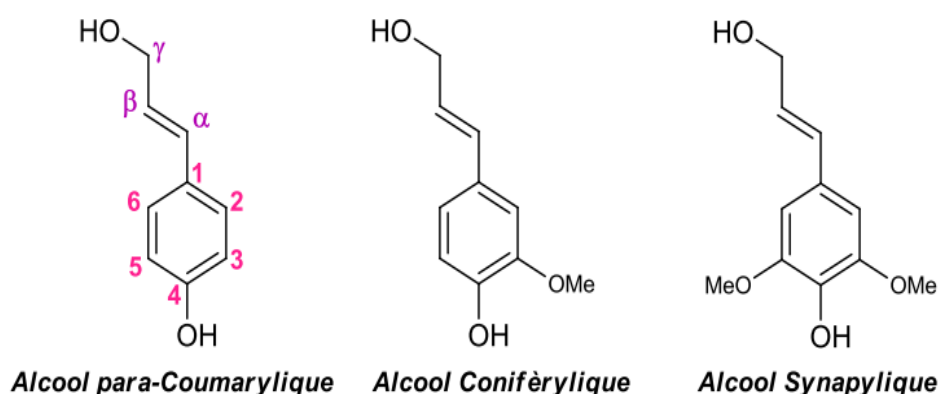


Schéma : Structures de trois motifs aromatiques-phénoliques des lignines [70].

La comparaison des spectres superposés des deux espèces de bois de cèdre et arganier (21^{ème} siècle) a révélé des changements considérables au niveau des bandes caractéristique des lignines. L'intensité relative des deux absorptions à 1595 et 1505 cm⁻¹ varie considérablement en fonction de l'espèce du bois étudié. Les bois résineux (tendre) présentent généralement des vibrations d'élongation C=C_{ar} typique du cycle aromatique au-dessus de 1509 cm⁻¹ tandis que les feuillus (bois durs) en absorbent généralement à moins de 1509 cm⁻¹. La figure III.13 montre la présence d'une absorption supérieure à 1509 cm⁻¹ pour tous les échantillons du bois de cèdre (résineux), alors que les échantillons du bois d'arganier

(feuillus) ont donné lieu à une absorption à 1505cm^{-1} (en dessous de 1509cm^{-1}). D'après Barker et Owen 2009 [231], une différence d'absorption entre les lignines des deux espèces de bois dur et tendre peut être évaluée à 10cm^{-1} .

D'après la littérature [162], un autre aspect à prendre en considération est celui du rapport spectral entre les intensités des bandes IR à 1595 et 1505cm^{-1} . Dans l'échantillon du bois d'arganier A_2 , les intensités de ces bandes sont similaires et peuvent être attribuées à la prédominance de l'unité syringyle, alors que dans le cas du spectre du bois de cèdre la bande à 1510cm^{-1} est plus intense que la bande à 1595cm^{-1} , due à une teneur plus élevée en unité guaïcyle (alcool trans-coniférylique) [81].

Généralement, cette première différence dans les constituants et dans la teneur en lignine permet d'éclaircir la deuxième principale différence dans la région de 1150cm^{-1} à 1300cm^{-1} . Le ratio des différents précurseurs de la lignine du bois dépend de l'espèce. Dans le bois dur (feuillus), le noyau aromatique guaïcyle-syringyle prédominant est appelé aussi alcool trans-coniférylique et alcool trans-sinapylique (avec un rapport approximatif de 50%). Chez les conifères, seules les lignines de type guaïcyle sont présentes dues aux précurseurs biosynthétiques structuraux composés principalement d'alcool trans-coniférylique (90%) et le reste d'alcool trans-*p*-coumarylique. Dans les spectres infrarouges des lignines, l'élongation du $\text{C}_{\text{alk}}\text{-O-C}_{\text{ar}}$ d'alkyle phénol permet d'expliquer la formation des pics $\text{C}_{\text{alk}}\text{-O-Ar}$ à 1230cm^{-1} caractéristiques des $\text{C}_{\text{alk}}\text{-O}$ des unités syringyles (un des principaux précurseurs de la lignine de bois feuillus). Quant aux pics localisés à 1260cm^{-1} , ils sont communément attribués à l'unité guaïcyle (principal précurseur de la lignine de bois résineux). Ainsi dans le cas de l'échantillon du bois de cèdre C_1 (21^{ème} siècle), la bande à 1268cm^{-1} est imputable de $\text{CH}_3\text{-O}$ de l'unité guaïcyle (alcool coniférylique). Les spectres du bois d'arganier ont montré la présence d'une bande prononcée à environ 1230cm^{-1} caractéristique du noyau syringyle (alcool sinapylique) dans les lignines.

D'après Lucejko et al. 2015 [107], les bois résineux contiennent plus de lignine que les xylanes et l'intensité de la bande à 1268cm^{-1} se trouve plus forte que celle à 1220cm^{-1} relative aux xylanes. Dans le cas des bois feuillus, cette dernière bande semble plus intense que celle à 1230cm^{-1} renseignant sur la teneur élevée en hémicellulose dans le bois dur.

L'une des différences spectrales la plus importante entre le bois d'arganier (feuillus) et celui du cèdre (résineux) se manifeste dans la région entre 900 et 800cm^{-1} . Sur les spectres du bois de cèdre (Fig. III.13 : C_1 et Fig. III.14 : C_2), la bande localisée à 802cm^{-1} est considérée comme empreinte digitale attribuée aux vibrations de déformations hors du plan des C-H_{ar}

renseignant sur le noyau aromatique tri-substitué correspondant à l'unité guaïcyle caractéristique du bois tendre. Cependant, sur les spectres du bois d'arganier, une bande intense apparaît à 834 cm^{-1} due aux déformations hors du plan des C-H_{ar} indiquant l'unité aromatique tétrasubstituée reliée au noyau syringyle caractéristique du bois dur (Fig. III.14).

Les lignines des bois tendres (cèdre) sont constituées de noyaux de guaïcyle, tandis que les lignines des bois feuillus (arganier) sont constituées d'une matrice guaïcyle-syringyle. Les résultats issus de la comparaison des spectres IR du bois de cèdre avec ceux du bois d'argan sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Différences structurales entre bois de cèdre et arganier par spectroscopie IRTF

Arganier (bois dur)	Cèdre (bois tendre)
Mélange de guaïcyle et syringyle (alcool trans-coniférylique et trans-sinapylique)	Guaïcyle (alcool trans-coniférylique (90%))
1505 cm^{-1}	1509 cm^{-1}
Une seule bande à 1595 cm^{-1}	Doublet à 1595 et 1610 cm^{-1}
$I_{1595\text{ cm}^{-1}} > I_{1505\text{ cm}^{-1}}$	$I_{1595\text{ cm}^{-1}} < I_{1509\text{ cm}^{-1}}$
Absence de la bande à 1268 cm^{-1}	Présence de la bande à 1268 cm^{-1} justifiant la prédominance de l'alcool trans-coniférylique
Bande intense à 834 cm^{-1} caractéristique de l'alcool sinapylique	802 cm^{-1} (bande caractéristique de l'alcool coniférylique)
Syringyle (C-O à 1230 cm^{-1}) se dégrade plus rapidement que le guaïcyle (C-O à 1268 cm^{-1})	Guaïcyle (C-O à 1268 cm^{-1}) se dégrade difficilement
Le bois dur (<i>Argania spinosa</i>) est moins résistant au processus de dégradation naturelle	Le bois tendre (<i>Cedrus atlantica</i>) est plus résistant au processus de dégradation naturelle

B. Analyse par spectroscopie Raman de deux types de bois : cèdre et arganier

I. Analyse par spectroscopie Raman du bois de cèdre

Les spectres Raman (région spectrale 3500 à 500 cm^{-1}) de chacun des échantillons du bois de cèdre (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) sont présentés en figure III.15.

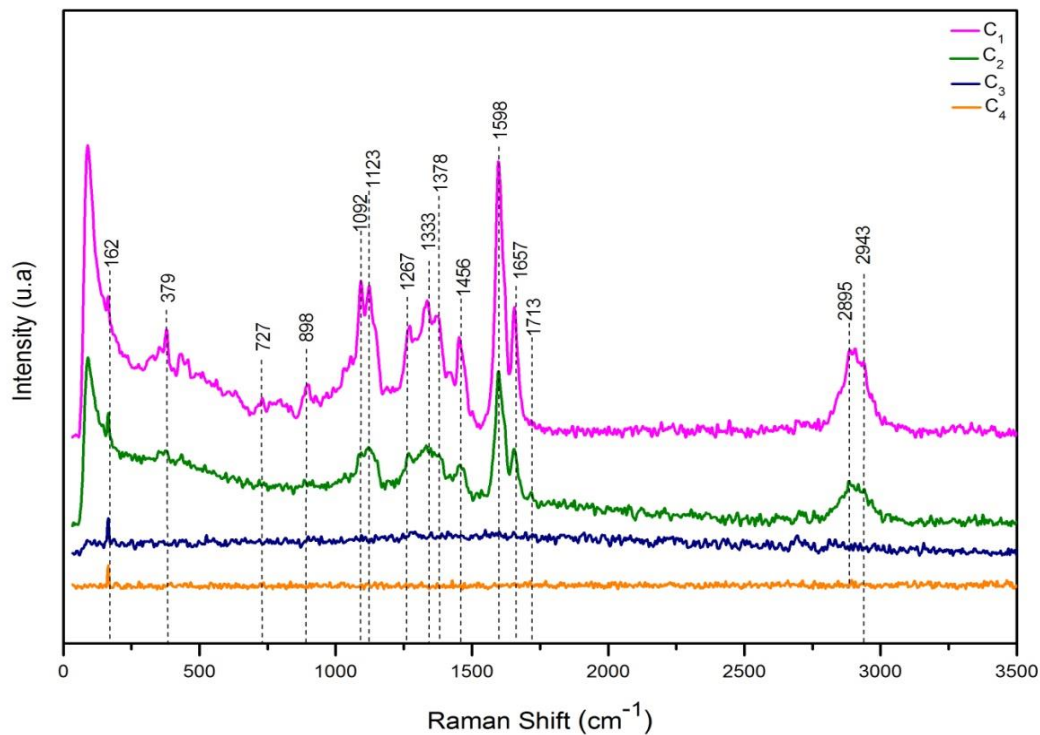


Figure III.15: Superposition des spectres Raman de 4 échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (C_1 : 21^{ème} siècle, C_2 : 19^{ème} siècle, C_3 : 17^{ème} siècle et C_4 : 16^{ème} siècle).

Les données Raman caractéristiques de différents biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine) dans les quatre échantillons du bois de cèdre (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) sont présentées dans le tableau III.5. En raison du chevauchement de certaines bandes de cellulose avec celles des lignines et hémicellulose des difficultés d'attributions ont été rencontrées. La confirmation des assignements a été basée sur les travaux antérieurs de littérature [182], qui se concentraient sur l'étude du bois et l'étude de l'effet de dégradation par spectroscopie FT-Raman.

Tableau III.5: Attribution des bandes FT-Raman caractéristiques du bois de cèdre
(C₁, C₂, C₃ et C₄).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions	Fraction
2943	$\nu_{as}CH$ groupement CH ₃ -O	Lignine
2895	νCH_2 du glucopyranose	Cellulose I _{β}
1657	$\nu C=C$ conjuguée de la chaîne latérale de l'alcool coniferylique (guaïcyle) avec C=O de coniferaldehyde	Lignine
1598	$\nu C_{ar}=C_{ar}$ des deux monomères guaïcyle et syringyle	Lignine
1456	δHCH et δHOC	Cellulose amorphe
1378	$\delta C-Het$ δCH_2	Cellulose et hémicellulose
1333	C-H vibration de la cellulose et C-O vibration d'alcool synapilique (syringyle)	Cellulose et lignine
1267	C _{ar} -O (aryl-O-CH ₃) et/ou C _{ar} -OH de la matrice guaïcyle /syringyle	Lignine
1123	$\nu C-O$, $\nu C-O-C$ glycosidique	Cellulose et hemicelluloses (xylane)
1092		
898	δCH	Cellulose amorphe
379	$\delta_s CCC$	Cellulose cristalline

I.1. Caractérisation de la cellulose et hémicellulose par Raman

Les bandes FT-Raman caractéristiques des fibres cellulosiques et hémicellulosiques ont été clairement observées dans la région située entre 3500-2800 cm⁻¹ et celle relative à l'empreinte digitale allant de 1750 à 250 cm⁻¹ (Fig. III.16).

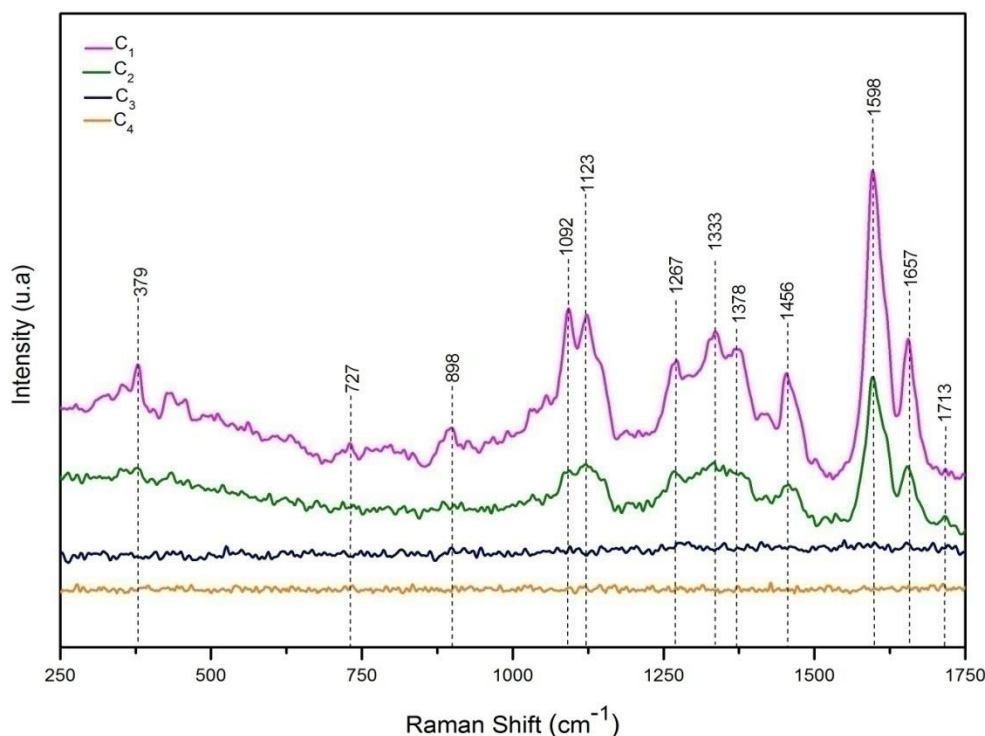


Figure III.16: Zoom de la région spectrale en Raman [1750-250 cm^{-1}] de 4 échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (C_1 : 21^{ème} siècle, C_2 : 19^{ème} siècle, C_3 : 17^{ème} siècle et C_4 : 16^{ème} siècle).

Concernant la première région entre 3500-2800 cm^{-1} (Fig. III.15), les bandes détectées correspondent principalement aux groupements hydroxyles et aux vibrations d'élongation des alkyles (méthyle et méthylène). Au niveau de la seconde région, les bandes observées dans la zone spectrale 1480-250 cm^{-1} , sont caractéristiques des vibrations de déformation du méthyle et méthylène, C-O-H dans le plan, CCC, COC, OCC et OCO. La détérioration des fractions cellulosiques et hémicellulosiques après exposition aux différents agents environnementaux de dégradation (température, humidité UV, etc) a été montrée dans la figure III.16 et justifiée par la diminution de l'intensité de ces bandes.

Les échantillons récents datant du 21^{ème} et 20^{ème} siècles (Fig. III.15 : C_1 et C_2) présentent clairement une bande caractéristique de la cellulose à 2895 cm^{-1} . D'après Barnette et al. 2012 [226], cette dernière a été attribuée aux vibrations d'élongation symétriques du groupement CH_2 dans le cycle glucopyranose de la cellulose I_β . La présence de cette bande dans les spectres des échantillons vieilliss C_3 et C_4 datant respectivement du 17^{ème} et 16^{ème} siècle (Fig. III.15 : C_3 et C_4) suggère que, lors d'une longue exposition au phénomène de

d'égradation, la fraction cristalline se décompose et donne naissance à une fraction amorphe qui à son tour se recristallise et forme une nouvelle fraction cristalline (cellulose I à l'état cristallin ou cellulose II). Cette observation peut être confirmée par la diminution des intensités des bandes caractéristiques de la cellulose amorphe situées à 1456 et 898 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation de HCH accompagnées de faible proportion de vibrations de déformations de HOC et de celles de CH dans la cellulose amorphe, respectivement [232].

Les vibrations de déformation du CH_2 dans la cellulose et hémicellulose ont été observées à 1378 cm^{-1} . Sur les spectres des échantillons C_1 et C_2 (Fig. III.16: C_1 et C_2), la présence d'un doublet de pics à 1123 et 1092 cm^{-1} est relatif à la vibration d'élongation $\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C-O-C}$ des liaisons glycosidiques de la cellulose et xylane (hémicellulose) [226]. La diminution des intensités de ces bandes fournit des informations sur la rupture des chaînes cellulosiques au niveau des liaisons éther β -1,4-glycosidiques. La disparition de ces deux bandes dans les spectres des vieux échantillons (Fig. III.16: C_3 et C_4) indique que la cellulose et l'hémicellulose sont extrêmement dégradés.

En se référant aux données de la littérature [233], la bande localisée à 379 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation CCC de la fraction cristalline de la cellulose. La figure III.15 montre une diminution perceptible de cette bande proportionnellement à l'âge de l'échantillon, indiquant la perte de rigidité mécanique de ces matériaux et par conséquent, la non résistance de la biomasse lignocellulosique au processus de détérioration. Les pics détectés à 379 et 440 cm^{-1} pourraient s'expliquer par les interactions intermoléculaires entre la lignine et les glucides, et pouvant entraîner de légers décalages dans les positions des pics et/ou des modifications dans la forme des bandes [60].

I.2. Caractérisation des lignines par spectroscopie Raman

Afin d'identifier les lignines dans les différents échantillons analysés du bois de cèdre, les bandes localisées à 2943, 1717, 1657, 1598, 1333 et 1267 cm^{-1} ont été étudiées. Dans la région située entre 3100 et 2800 cm^{-1} , la bande localisée à 2943 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations d'élongation C-H des groupements méthoxyles des lignines [234] qui apparaît moins prononcée dans le cas des échantillons les plus anciens datant du 19^{ème} et 18^{ème} siècles (Fig. III.15: C_3 et C_4). Ceci indique une faible présence des lignines par rapport aux échantillons récents (Fig. III.15: C_1 et C_2).

La détection d'une très faible bande à 1713 cm^{-1} dans les spectres des échantillons vieilliss C_2 , C_3 et C_4 (Fig. III.16: C_2 , C_3 et C_4) indique la présence de groupements carbonyles des lignines résiduelles après dégradation par le processus de dégradation naturelle [156]. Son intensité relative reste constante pour tous les échantillons vieilliss mais apparaît absente dans le cas du spectre de l'échantillon récent C_1 (Fig. III.15: C_1). Cela peut être expliqué par la résistance de cette fraction au processus de dégradation.

En outre, certaines bandes spécifiques aux lignines ont été détectées dans la région comprise entre 1657 et 1598 cm^{-1} et sont attribuées principalement aux monomères de la matrice de guaiacyle (unités d'alcool coniférylique chez les résineux) et la matrice de syringyle (unités d'alcool sinapylique chez les feuillus). Le signal à 1657 cm^{-1} est relatif à la vibration d'élongation du $C_{ar}=C_{ar}$ de l'alcool coniférylique des lignines qui chevauche avec le $C=O$ carboxylique de l'acide coniférylique après oxydation de l'alcool positionné dans la chaîne latérale [233]. D'après Kihara et al. 2002 [235], cette absorption peut également être attribuée aux groupements carbonyles conjugués (α,β -insaturé ou de type aryle). Le pic le plus intense à 1598 cm^{-1} (Fig. III.16 : C_1 et C_2) est attribué au vibration d'élongation $C_{ar}=C_{ar}$ aromatique polaire de type phénol [182] tel le cas des monomères guaiacyle et syringyle constituant les lignines du bois dur [236].

Autre bande prédominante et caractéristique des lignines a été détectée à 1267 cm^{-1} . Elle est assignée à $C_{ar}-O$ du squelette guaiacyle des lignines du bois résineux comme le cèdre [89] qui diminue en intensité lors de l'exposition au processus de dégradation naturelle, il diminue en intensité (Fig. III.15), car la guaiacyle-lignine est moins sensible que la syringyle-lignine. Quant aux feuillus (bois dur d'arganier), cette intensité de bande diminue rapidement. Ainsi, nous pouvons confirmer que nos échantillons de cèdre appartiennent à l'espèce de résineux. Il est à signaler que la décomposition d'hémicelluloses peut entraîner une diminution de la quantité de lignine et, par conséquent, une détérioration simultanée des matériaux en bois.

II. Analyse par spectroscopie Raman du bois d'arganier

La spectroscopie Raman a été utilisée pour la caractérisation structurale et moléculaire des différents polymères présents dans le bois d'argan à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Les spectres Raman des quatre échantillons étudiés sont schématisés sur la figure III.17.

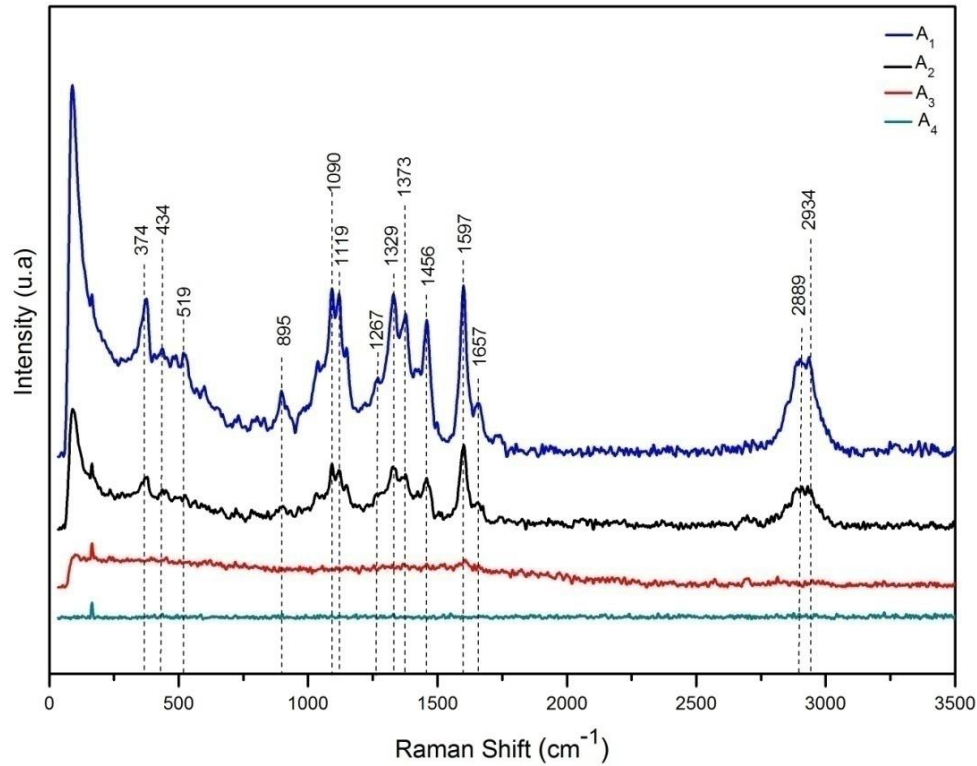


Figure III.17: Superposition des spectres Raman de quatre échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A₁: 21^{ème} siècle, A₂: 20^{ème} siècle, A₃: 18^{ème} siècle et A₄: 17^{ème} siècle).

La complexité de l'analyse des spectres Raman réside dans le chevauchement de nombreuses bandes liées à la fois à la cellulose, hémicellulose et lignine, dont cette dernière constitue la matrice la plus complexe du bois. Les attributions de l'ensemble des bandes d'absorption enregistrées entre 3500 et 250 cm^{-1} sont indiquées dans le tableau III.6 suivant.

Tableau III.6: Attribution de différentes bandes Raman des échantillons du bois d'arganier.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions	Fraction
2934	$\nu_{\text{as}}\text{CH}$ groupement CH_3-O	lignine (guaïcyle)
2889	$\nu\text{CH} + \nu\text{CH}_2$	cellulose I_β
1657	$\nu\text{C}=\text{C}$ conjuguée (chaîne latérale) de l'alcool coniferylique + $\text{C}=\text{O}$ du coniferaldéhyde	lignine (guaïcyle)
1597	$\nu\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}$	lignine (guaïcyle et syringyle)
1456	δHCH avec une petite proportion de δHOC	cellulose amorphe
1373	$\delta\text{CHet } \delta\text{CH}_2$	cellulose et hémicellulose
1329	C-H vibration de la cellulose et C-O vibration d'alcool sinapylique	lignine (syringyle)
1267	$\nu\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{CH}_3$ et/ou $\text{C}_{\text{ar}}-\text{OH}$ de la fonction éther	lignine (guaïcyle /syringyle)
1119	νCO et $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ glycosidique linkage	cellulose cristalline et amorphe+ hémicellulose
1090		
895	δCH	cellulose amorphe
519	δCOC et δCCC	hémicellulose
434	δCCO	cellulose cristalline
374	$\delta_s\text{CCC}$	cellulose

II.1. Caractérisation structurale de la cellulose et hémicellulose par spectroscopie Raman

Afin de mieux analyser les spectres Raman des fibres cellulosiques, trois régions principales ont été exploitées : $3350-2700\text{ cm}^{-1}$, $1750-800\text{ cm}^{-1}$ et $610-150\text{ cm}^{-1}$ [237]. Ces dernières comprenant respectivement les vibrations d'élongation du méthyle et du méthylène,

celles de déformation dans le plan de COH et enfin les vibrations de déformation du CCC, COC, OCC et OCO [238].

La large bande à 2897 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation du groupement CH_2 du cycle glucopyranose, confirmant ainsi la présence de la cellulose monoclinique I_β . La présence du doublet à 1119 et 1090 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation de la liaison β -(1,4)-glycosidique asymétrique et symétrique respectivement [239]. Le rapport d'intensités des deux dernières fournit des informations sur le clivage hydrolytique des liaisons éther glycosidiques des chaînes cellulosiques. D'après Kavkler et Demsar 2011 [238], ce rapport peut être utilisé comme indicateur du vieillissement des objets d'art historiques, dont l'absence de ces deux bandes renseigne sur une dégradation avancée de la cellulose [167].

Quant à la cellulose amorphe, elle est caractérisée par la présence du signal à 1456 cm^{-1} associé à la déformation HCH et la présence d'une faible proportion de déformation H-O-C. Les bandes à 1119 et 1090 cm^{-1} assignées aux vibrations νCO et $\nu\text{C-O-C}$ sont aussi caractéristiques de l'hémicellulose. La bande attribuée à la déformation CH a été détectée à 896 cm^{-1} . Les absorptions enregistrées entre 1300 et 1410 cm^{-1} sont relatives au mode de déformation dans le plan du δCH_2 . Généralement, les bandes à 1476 , 1455 et 431 cm^{-1} (δCCO et δCCC) sont typiques de la cellulose cristalline I [240].

Le pic localisé à 519 cm^{-1} indique la présence de liaison glycosidique (δCOC , δCCC) relative à l'hémicellulose. La diminution des intensités de ces bandes en fonction de l'âge de l'échantillon est directement liée à la perte d'une structure cristalline (ordonnée) due à la rupture des liaisons hydrogènes *inter*-chaînes, suivie du clivage des liaisons glycosidiques. Ce résultat a montré une bonne corrélation avec les résultats de la spectroscopie infrarouge en mode ATR (voir section précédente).

Les absorptions localisées au niveau de l'intervalle allant de 300 à 600 cm^{-1} (519 , 434 et 374 cm^{-1}) peuvent être attribuées à la déformation $\delta(\text{CCC})$ dans la fraction cristalline de la cellulose [156]. Il est à noter que l'évolution de la cristallinité de la cellulose a été influencée par la présence des fractions amorphes telles que les lignines et l'hémicellulose.

II.2. Caractérisation structurale des lignines par spectroscopie Raman

La région la plus importante qui concerne la contribution des lignines est celle située entre 1850 et 1350 cm^{-1} (Fig. III.17) regroupant la plupart des bandes des cycles aromatiques. D'après Paris 2004 [166], des bandes caractéristiques des lignines sont situées à 1267 , 1329 , 1597 , 1657 et 2934 cm^{-1} . Concernant nos spectres, la bande relevée à 1657 cm^{-1} qui

correspond aux vibrations d'élongation $C_{ar}=C_{ar}$ conjuguée de l'alcool coniférylique (guaïacyle) a été clairement observée. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation de $C=O$ carboxylique de l'acide coniférylique après oxydation alcoolique dans la chaîne latérale.

Le signal à 1597 cm^{-1} est assigné à $\nu C_{ar}=C_{ar}$ polaire des composés phénoliques du noyau guaïcyle et syringyle constituant les lignines du bois dur [133]. D'après les résultats publiés par Fellak et al. 2018 [156], l'intense bande à 1267 cm^{-1} est caractéristique de $\nu C_{ar}-O-CH_3$ (éther phénolique) et/ou $C_{ar}-OH$ (phénolique) du noyau guaïcyle présent dans les lignines du bois tendre (cèdre par exemple), et c'est pour cette raison qu'elle présente une faible intensité dans nos spectres du bois d'arganier (bois dur)

III. Étude comparative des deux types de bois par spectroscopie Raman

En comparant les spectres Raman des deux espèces du bois récents de cèdre et arganier (Fig. III.18: C_1 et A_1), des résultats similaires ont été obtenus au niveau de l'intensité de certaines bandes caractéristiques de la cellulose détectées à 2889 , 1373 , 1119 , 1090 , 898 , 519 et 374 cm^{-1} . Cependant, des différences dans le profil ont été notées dans l'intervalle $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ au niveau des intensités des bandes caractéristiques des lignines à 1657 , 1597 , 1333 et 1267 cm^{-1} .

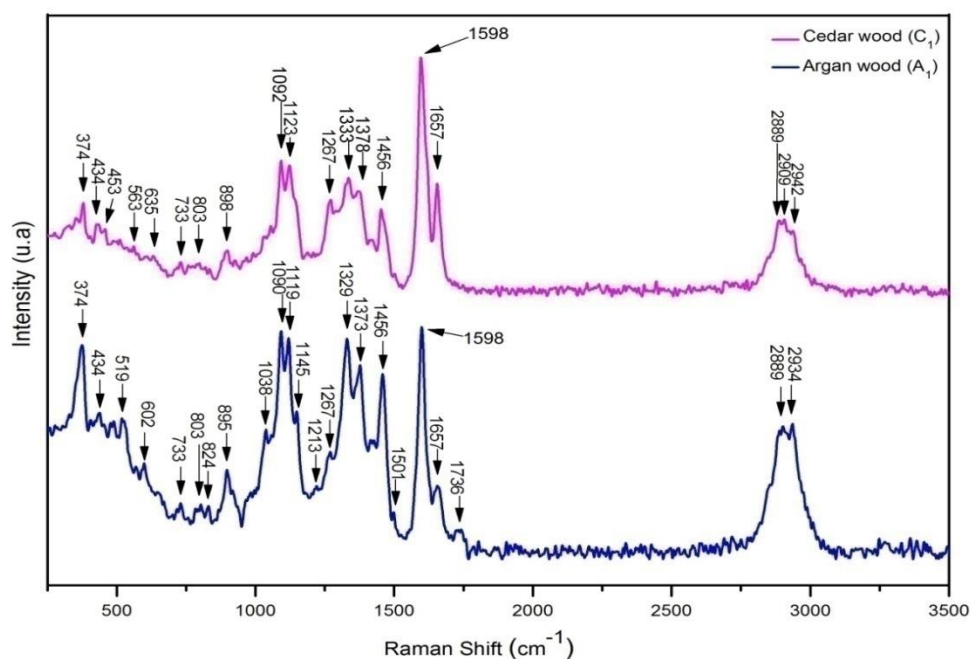


Figure III.18: Superposition des spectres Raman de deux échantillons récents (21^{ème} siècle) du bois de cèdre (C_1) et arganier (A_1) à l'état non dégradé

Le spectre de l'échantillon du bois de cèdre du 19^{ème} siècle (C₂) superposé avec celui du bois d'arganier datant du 20^{ème} siècle (A₂) sont présentés dans la figure III.19.

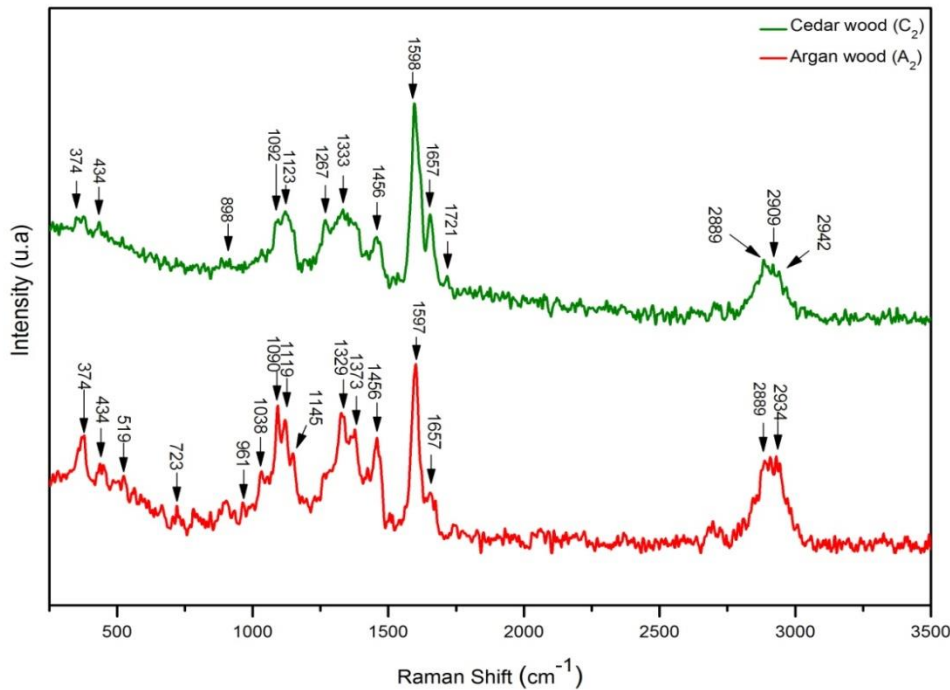


Figure 8: Superposition des spectres Raman de deux vieux échantillons du bois de cèdre (C₂ : 19^{ème} siècle) et arganier (A₂ : 20^{ème} siècle) à l'état non dégradé.

III.1. Différences structurales au niveau de la cellulose et l'hémicellulose

En se basant sur les spectres superposés dans les figures III.18 et III.19 des deux espèces de bois, nous notons la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de cellulose et d'hémicellulose dans le cas du bois de cèdre (Fig. III.18: C₁ et Fig. III.19: C₂). Ce changement peut être expliqué par la teneur élevée en carbohydrates (cellulose et hémicellulose) dans le cas d'arganier (feuillus).

Généralement, chez les feuillus (cas d'arganier), l'hémicellulose est constituée par des xylanes formant des biopolymères de chaîne composée principalement de xylose (glucide à cinq carbones) et de ramification (branchements) variable en nature et en quantité selon l'espèce du bois étudié. Cependant chez les résineux (conifères) comme le cas du cèdre, l'hémicellulose est majoritairement constitué de galactoglucomannanes, dont les chaînes principales sont formées d'unités de glucose et mannose ainsi que des unités de galactose.

L'intensité de la bande située à 1090 cm^{-1} , qui a été attribuée aux vibrations d'élongation C–O–C, diminue pour le bois de cèdre. Selon Özgenç et al. 2017 [233], une température élevée provoque la formation d'acide acétique, d'acide formique, de furfural et de méthanol, ce qui provoque la dégradation des polysaccharides et réduit leur degré de polymérisation. Par conséquent, la bande à 895 cm^{-1} (898 dans le cas du bois de cèdre) attribuée à la cellulose diminue en intensité dans le cas des deux échantillons vieilliss (Fig. III.18: A₁ et C₁) des deux espèces analysées (résineux et feuillus) sous l'effet d'une dégradation naturelle. Nos résultats Raman sont en parfait accord avec ceux de la spectroscopie IRTF montrant ainsi une dégradation de nos échantillons sous l'influence de la température (environnement très sec) causant une désorption des molécules d'eau justifiée par la diminution de l'intensité des bandes OH localisées à 3330 cm^{-1} et celles de déformation de l'eau absorbée à 1647 cm^{-1} .

Sur les spectres du bois d'arganier (Fig. III.18: A₁ et Fig. III.19: A₂), on note la présence des bandes à 1736 et 519 cm^{-1} caractéristiques des carbohydrates (cellulose et hémicellulose) qui se trouvent absentes dans le cas du bois de cèdre. Ceci signifie que la diminution observée dans les spectres est due principalement à la teneur élevée en cellulose et hémicellulose dans le cas des feuillus comme l'arganier.

III.2. Différences structurales au niveau des lignines

Parmi les contributions des composés aliphatiques des CH de la lignine, la bande de 2942 cm^{-1} est présente sur les spectres des échantillons du bois de cèdre, mais sur l'ensemble des spectres des échantillons du bois d'argan, cette bande était absente. Cela s'explique par le fait que, comparées aux lignines de feuillus, les lignines de résineux contiennent de plus grandes quantités de groupements méthoxyles aromatiques appartenant au squelette aromatique de type guaiacyle.

Les autres bandes caractéristiques de la lignine à 1657 et 1597 cm^{-1} apparaissent plus intenses dans les spectres des échantillons du bois de cèdre, alors qu'elles diminuent en intensité dans le cas des spectres du bois d'arganier. Le rapport d'intensité des bandes à 1597 et 2889 cm^{-1} est plus important dans le cas du bois tendre (cèdre) comparé au bois dur (arganier).

Les échantillons C₁ et C₂ diffèrent des échantillons A₁ et A₂ par la présence d'une bande relativement intense à 1267 cm^{-1} , attribuée à la lignine, dans les spectres du bois de cèdre, qui apparaît sous forme d'épaulement dans les spectres du bois d'arganier. Le tableau

III.7 récapitule les résultats Raman issus de la comparaison entre les deux types de bois (cèdre et arganier) par spectroscopie Raman.

Tableau III.7: Différence structurale entre les deux types de bois de cèdre (tendre) et arganier (dur) par spectroscopie Raman.

Arganier (bois dur)	Cèdre (bois tendre)
Absence de la bande à 2942 cm ⁻¹ caractéristique du guaïcyle	Présence de la bande à 2942 cm ⁻¹ caractéristique du guaïcyle (alcool trans-coniférylique)
Deux bandes moins intenses à 1657 et 1597cm ⁻¹	Deux bandes intenses à 1657 et 1598cm ⁻¹
Bande intense à 1329 cm ⁻¹ caractéristique du noyau syringyle	Faible bande à 1333 cm ⁻¹ caractéristique du noyau syringyle
Absence de la bande à 1267 cm ⁻¹ caractéristique du noyau guaïcyle	Présence de la bande à 1267 cm ⁻¹ caractéristique du noyau guaïcyle

Conclusion

L'analyse structurale des deux types de bois cèdre (tendre) et arganier (dur) a été conduit par les deux techniques de spectroscopie vibrationnelle (infrarouge en mode ATR et FT-Raman) qui ont permis de déterminer avec succès les bandes d'absorption caractéristiques à la cellulose, hémicellulose et lignines et ont fourni des informations importantes au niveau de la structure chimique et moléculaire des deux types de matériaux bois étudiés ainsi que les modifications structurales engendrées sur leurs constituants durant l'exposition aux différents agents de détérioration naturelle.

Pour les deux espèces du bois étudié (cèdre et arganier), les résultats de la spectroscopie IRTF ont montré que la dégradation des lignines a été prouvée par l'apparition d'une nouvelle bande C=O à 1650 cm⁻¹ caractéristique de l'altération des lignines en quinone. Ainsi, la détérioration de l'hémicellulose a été justifiée par la formation des bandes C=O relatives aux acides organiques dues à la dégradation des cycles polysaccharides entraînant une diminution du degré de polymérisation. Le processus de dégradation a provoqué une destruction de l'hémicellulose, induisant une diminution des groupements hydroxyles libres responsables de l'humidification du bois. La diminution de la teneur en cellulose et en

hémicellulose durant l'exposition au processus de dégradation naturelle augmente également la teneur relative en lignine.

Concernant l'étude comparative entre les deux espèces du bois étudiées, le bois de cèdre (résineux tendre), il est constitué du noyau aromatique guaïcyle (alcool coniférylique) identifié par des bandes IRTF intenses à 1595, 1509, 1267, 869 et 810 cm^{-1} , quant au bois d'arganier (feuillus dur) est constitué à la fois du noyau aromatique guaïcyle et syringyle qui est caractérisé par l'intense bande à 832 cm^{-1} et la bande localisée à 1230 cm^{-1} . Le noyau syringyle caractéristique du bois d'arganier (dur) se dégrade plus rapidement que celui guaïcyle caractéristique du bois de cèdre (tendre).

L'analyse par FT-Raman a montré les changements dans les bandes relatives aux lignines, en particulier la bande $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}$ aromatique pour la bande à 1597 cm^{-1} . La même remarque concernant la cellulose et l'hémicellulose qui voient diminuer en intensité de bandes en fonction de l'âge de l'échantillon étudié. Le bois de cèdre diffère à la fois de celui d'arganier par la présence de deux bandes à 2945 et 1267 cm^{-1} caractérisant le squelette aromatique guaïcyle des lignines et par l'intensité élevée des bandes spécifiques à cette fraction (1657 et 1598 cm^{-1}). Les lignines du bois d'arganier (dur) sont caractérisées par la bande intense localisée à 1329 cm^{-1} caractéristique du noyau syringyle. Cependant de faibles intensités de bandes ont été observées au niveau des absorptions caractéristiques de la cellulose et l'hémicellulose (1373, 1119, 1090, 898, 519 et 374 cm^{-1}) du bois de cèdre.

Introduction

Les matériaux en bois cellulosique ont été utilisés pour la production de nouveaux objets dans plusieurs domaines en raison de cette propriété unique et utile de la cristallinité car la fraction cristalline peut fournir une rigidité mécanique et une ténacité aux matériaux composites, et constitue une source de récalcitrance de la biomasse lignocellulosique contre les processus déconstructifs [226]. Quoiqu'il en soit, l'effet d'une dégradation de la fraction de cellulose peut détruire la forte liaison intermoléculaire, entraînant un changement important de la structure chimique de la cellulose ainsi que la diminution de sa cristallinité. Certaines propriétés comme la flexibilité, la sorption de colorant, la régularité de l'humidité, le gonflement et la réactivité chimique peuvent être améliorés, alors que d'autres comme la densité, la dureté, la résistance et la stabilité dimensionnelle peuvent être diminuées [36, 241]. Les principales modifications chimiques de la cellulose sont liées aux réactions des groupements hydroxyles libres situés dans les unités glucopyranoses donnant lieu à la formation de dérivés de la cellulose. Ainsi, l'estimation de la cristallinité est considérée comme une approche importante afin d'élucider les changements structuraux directement liés à la cellulose permettant de comprendre l'effet du processus de vieillissement sur les matériaux du bois étudié.

De nombreuses méthodes non-destructives comme la diffraction aux rayons X [133, 242], la spectroscopie infrarouge (IRTF) [36], la spectroscopie Raman [226], la RMN à l'état solide (RMN-¹³C) [226] et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [242], ont été employées dans plusieurs travaux pour pouvoir quantifier la cristallinité de la cellulose et comprendre la relation entre la cellulose et les propriétés mécaniques et biologiques des parois cellulaires végétales. Lionetto et al. 2012 [78] ont confronté la diffraction des rayons X avec la spectroscopie IRTF pour pouvoir quantifier la cellulose cristalline dans la biomasse lignocellulosique. Ils ont montré que lors de la dégradation des échantillons en bois l'indice de cristallinité (CrI %) a été augmenté, accompagné par une augmentation considérable de la taille des cristaux. Cependant, la présence de l'hémicellulose dans le matériau lignocellulosique du bois tendre et bois dur a entraîné une réduction du taux de cristallinité, alors que ce dernier augmente en présence des lignines de motif syringyle [154].

Aucun travail par DRX n'a été mené sur les deux types de bois Marocain (tendre et dur) permettant l'estimation de leur indice de cristallinité ainsi que les changements structuraux directement liés aux fibres cellulosiques. L'objectif de chapitre est d'analyser par

diffraction des rayons X les deux types de matériaux bois (cèdre et arganier) en quantifiant leur indice de cristallinité (CrI %) et leur taille de cristaux. Les données issues de ces analyses ont été exploitées pour comparer les différences de phases dans tous les échantillons du bois étudié à l'état non dégradé et après dégradation naturelle.

A. Analyse par diffraction des rayons X du bois de cèdre

L'analyse des échantillons de bois de cèdre par diffraction des rayons X a permis d'évaluer le taux de cristallinité de la cellulose en se basant sur l'examen fin des intensités des pics de diffraction dans les phases cristallines et amorphes, tout en calculant l'indice de cristallinité et la taille des cristallites D_{hkl} .

I. Détermination des plans cristallographiques

La cellulose du bois de cèdre (résineux) est caractérisée par les pics sortant à 2θ situés entre 22 et 23° ($2\theta = 22,6^\circ$) correspondant à la fraction cristalline et ceux sortant à $2\theta = 18,5^\circ$ reliables à la fraction amorphe (Fig. IV.1).

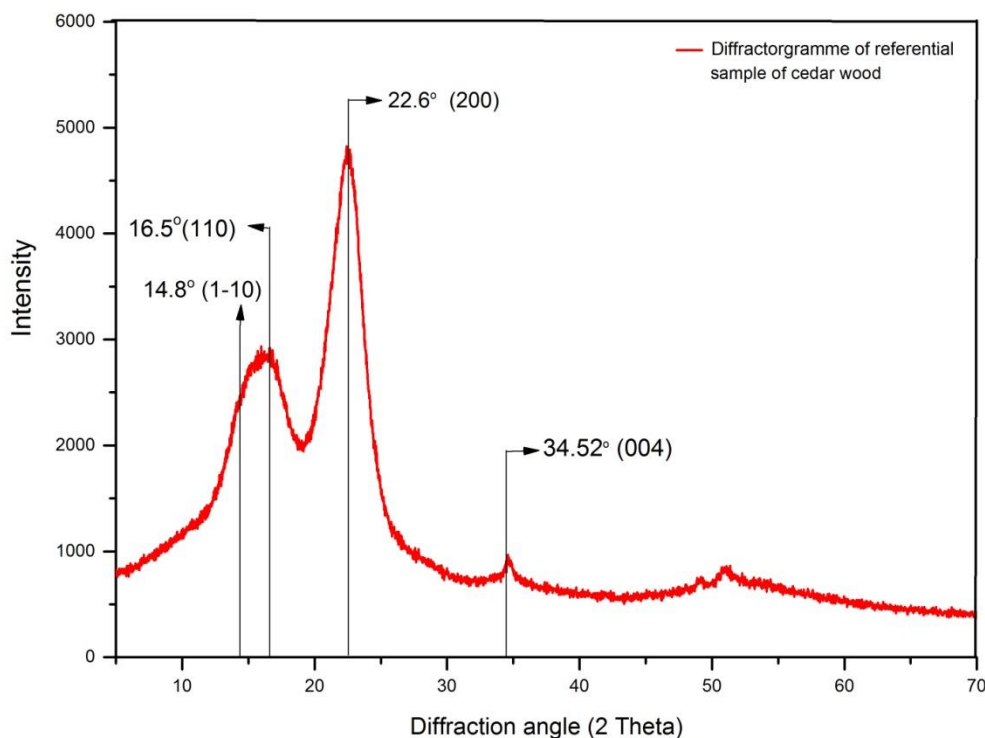


Figure IV.1: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon du bois de cèdre montrant les plans cristallographiques de la cellulose I_{β} : $(1\bar{1}0)$ à $2\theta = 14,8^\circ$; (110) à $2\theta = 16,5^\circ$; (200) à $2\theta = 22,6^\circ$ et (004) à $2\theta = 34,52^\circ$.

L'évaluation qualitative des diffractogrammes superposés et issus des échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé (Fig. IV.2), a montré des profils de diffraction similaires et sont caractéristiques de la cellulose cristalline I (cellulose native) comme phase dominante [208]. Les diffractogrammes des échantillons analysés présentent trois pics fondamentaux à $2\theta=14,8^\circ$; $16,5^\circ$ et $22,6^\circ$ spécifiques au profil typique de cellulose I_β (Fig. IV.2). Ces pics ont été attribués aux plans cristallographiques $(1\bar{1}0)$, (110) , et (200) respectivement [243]. Le petit pic supplémentaire apparaissant à $34,52^\circ$ au niveau de la figure 20, est assigné au plan cristallographique (004) de la cellulose I [133]. Dans le cas de la cellulose II, Manzato et al. [229] ont rapporté que cette fraction est caractérisée par trois pics intenses localisés entre $2\theta=10^\circ$ et 25° .

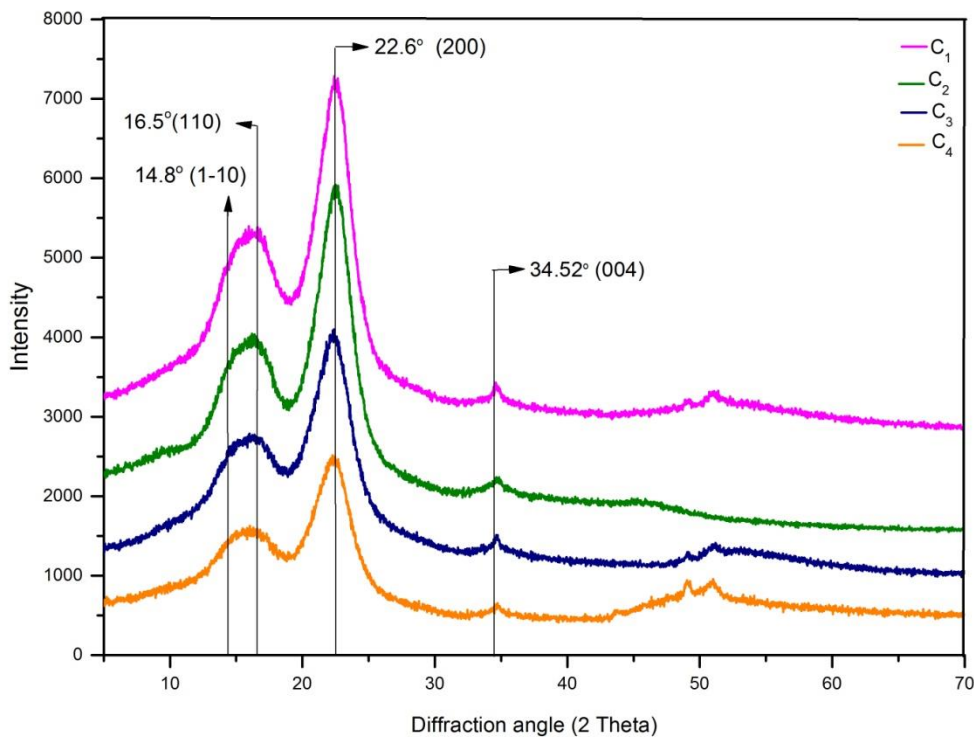


Figure IV.2: Diffractogrammes de rayons X de quatre échantillons de bois de cèdre à l'état non dégradé (C_1 : 21^{ème} siècle, C_2 : 19^{ème} siècle, C_3 : 17^{ème} siècle et C_4 : 16^{ème} siècle).

La figure IV.2 a montré que pour tous les échantillons du bois de cèdre étudiés les pics liés aux plans cristallographiques $(1\bar{1}0)$ et (110) sont confondus. De plus, la présence de l'épaule entre $2\theta=16,5^\circ$ et $22,6^\circ$ centrée à $19,6^\circ$ est affectée au plan cristallographique (012) . Pour les fractions amorphes, le profil diffracté a été décrit à $2\theta=18,5^\circ$ [212]. D'après Barnette et al. 2012 [226], l'hémicellulose et les lignines présentent des halos de diffusion

localisés dans l'intervalle allant de $2\theta=12^\circ$ à $2\theta=27^\circ$ qui se chevauchent avec les pics caractéristiques de la fraction cristalline de la cellulose.

Des changements concernant l'intensité du pic lié au plan cristallographique (200) ont été observés, en particulier dans le diffractogramme des échantillons vieillis du 16^{ème} siècle (Fig. IV.2: C₄). Il serait intéressant de noter que le pic du plan (004) apparaît inchangé dans les diffractogrammes des échantillons à l'état non dégradé illustrés dans la figure 53 suggérant ainsi que les chaînes moléculaires de la cellulose résistent aux effets chimiques et physiques de dégradation naturelle [121].

La figure IV.3 illustre la superposition des diffractogrammes des échantillons à l'état dégradé. Le pic à $2\theta=22,6^\circ$ relatif au plan cristallographique (200) de la cellulose I dans l'échantillon le plus ancien du 16^{ème} siècle (Fig. IV.3: C₄') se trouve déplacé vers $2\theta=26,8^\circ$ indiquant que le réseau de cellulose I a perdu sa structure ordonnée ou s'est transformé en une autre forme cristalline (cellulose II ou III).

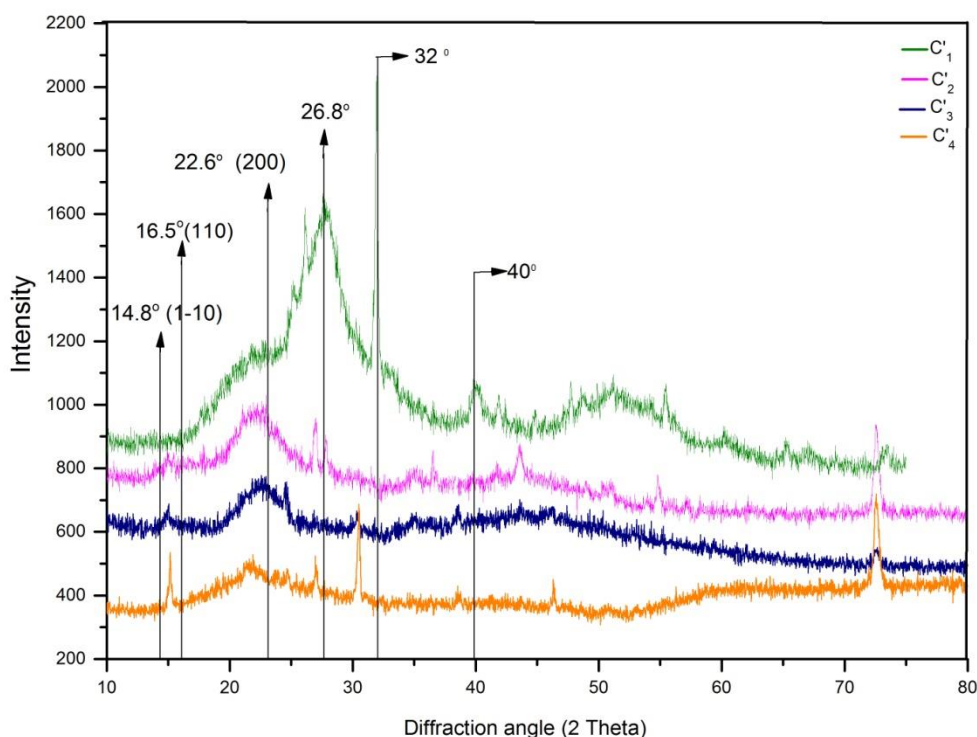


Figure IV.3: Diffractogrammes de 4 échantillons du bois de cèdre à l'état dégradé (C₁' : 21^{ème} siècle, C₂' : 19^{ème} siècle, C₃' : 17^{ème} siècle et C₄' : 16^{ème} siècle).

De plus, l'apparition des nouveaux pics dans tous les échantillons à $2\theta=43^\circ$ et $2\theta=73^\circ$ fait référence à des constituants étrangers (artefacts) à la composition du bois qui peuvent être

corrélés à plusieurs intrants comme, la fraction résiduelle résultante de la pourriture des composants du bois, le dépôt de polluants et/ou des substances issues de sécrétion des organismes vivants. Ce résultat est en accord avec l'étude morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) dont les résultats sont illustrés dans le chapitre suivant (chapitre V).

Au niveau de deux figures (Fig. IV.2 et Fig. IV.3), l'intensité maximale des pics diminue avec l'augmentation du degré de dégradation et s'accompagne d'un léger élargissement. Cela suggère la mise en place de différents mécanismes de dégradation comme l'hydrolyse et les réactions de dégradation par oxydation des hétérocycles qui se produisent au niveau des fractions amorphes et cristallines de la cellulose. Yin et al. 2017 [121] ont étudié l'influence de l'oxydation dans les domaines cristallins et ont proposé que l'oxydation se déroule de manière très hétérogène formant des fractions oxydées isolées plus sensibles à la dégradation entraînant une diminution du taux de cristallinité. Cette proposition a été discutée précédemment dans le chapitre III (partie spectroscopie IRTF) et confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande attribuée à la vibration d'élongation du groupement C=O carboxylique à 1738 cm^{-1} justifiant ce phénomène d'oxydation.

II. Évaluation de l'indice de cristallinité

Les valeurs de l'indice de cristallinité (CrI%) calculées pour les échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé et dégradé sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Indices de cristallinités (CrI%) calculés pour les échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé et dégradé.

Échantillons		Indice de cristallinité (CrI %)	
Age (si ècle)	Symbole	Etat non dégradé	Etat dégradé
21 ^{ème}	C ₁	51,77	-
	C ₁ '	-	36,12
19 ^{ème}	C ₂	47,65	-
	C ₂ '	-	28,50
17 ^{ème}	C ₃	45,03	-
	C ₃ '	-	26,30
16 ^{ème}	C ₄	44,74	-
	C ₄ '	-	20,19

L'indice de cristallinité mesuré dans le cas des échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé diminue en fonction de l'âge de l'échantillon selon l'ordre suivant $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ et selon l'ordre $C'_1 > C'_2 > C'_3 > C'_4$ dans le cas des échantillons à l'état dégradé. Conformément à ce résultat, le paramètre CrI diminue en passant de la partie non dégradée à la partie dégradée pour tous les échantillons de bois. Ces résultats peuvent être corroborés à l'état natif de la cellulose de bois qui était à l'origine cristallin et devenait plus amorphe lorsque le bois est exposé au processus de dégradation naturelle en l'absence de contrôle continu des conditions environnementales adéquates pour la préservation de ces matériaux.

Les résultats obtenus indiquent que tous les échantillons présentent des valeurs d'indice de cristallinité inférieures à 52%. L'échantillon C_1 du 21^{ème} siècle présente l'indice CrI le plus élevé avec une valeur de 51.77%, alors que la valeur la plus basse (20.19 %) est enregistrée pour l'échantillon C'_4 du 16^{ème} siècle. Cela pourrait être expliqué par l'augmentation d'effet de la dégradation en fonction du temps et de l'âge de l'échantillon. Par conséquent, l'altération de la structure cristalline de la cellulose se détruit en fonction de l'âge avancé.

Kim et al. 2001 [244] ont montré que la perte de cristallinité est le résultat de l'ouverture du cycle glucopyranose qui a entraîné la destruction des structures ordonnées de la cellulose. Par conséquent, plus le degré d'oxydation est élevé, plus le degré de cristallinité est faible. Généralement, la structure cellulosique cristalline résulte de la liaison hydrogène intermoléculaires entre les groupements hydroxyles et des molécules d'eau présentes dans les échantillons analysés [212]. La diminution de la cristallinité du bois au cours du processus de vieillissement a suggéré que, lorsque la température ou le degré d'oxydation augmente, les liaisons hydrogènes dans la cellulose cristalline deviennent faibles. Par conséquent, les microfibrilles de cellulose deviennent plus dures et donc une rupture facile des liaisons hydrogènes du matériau du bois analysé. Ces résultats suggèrent qu'évaporation rapide de l'eau à une température élevée causée durant le processus de dégradation naturelle limite la mobilité de la chaîne cellulosique. Ainsi, son alignement diminue le taux de cristallinité de la cellulose [245].

La stabilité et la rigidité du bois sont liées à la fraction cristalline qui inhibe les effets de dégradation. La réduction de la quantité de groupements hydroxyles (accessibles à l'adsorption de l'eau) lors de la dégradation thermique produit des changements importants au niveau de la fraction cristalline de la cellulose influençant sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux étudiés.

Enfin les résultats de DRX corroborent avec ceux de la spectroscopie IRTF (chapitre III, page 86) montrant que la diminution est manifestée au niveau de l'intensité des bandes à 1336, 1156 et 710 cm^{-1} , accompagnée d'une augmentation de l'intensité de la bande à 1738 cm^{-1} qui dépend étroitement de l'âge des échantillons étudiés. Ceci peut être corrélé à la diminution de la cristallinité de la cellulose.

III. Évaluation des tailles des cristallites D_{hkl}

Les tailles des cristallites D_{hkl} liées aux plans cristallographiques $(1\bar{1}0)$, (110) et (200) ont été calculées à partir de la relation de Scherrer pour les différents échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé. Les résultats issus de ces analyses sont regroupés dans le tableau IV.2 suivant.

Tableau IV.2: Données DRX des différents échantillons de bois de cèdre à l'état non dégradé (2θ : angles de diffraction et D_{hkl} : taille des cristallites).

Échantillons du bois de cèdre	$(1\bar{1}0)$		(110)		(200)		Phase amorphe
	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ
C ₁ (21 ^{ème} siècle)	15,30°	0,072	17,56°	0,035	22,29°	0,083	18,76°
C ₂ (19 ^{ème} siècle)	14,75°	0,053	16,63°	0,028	22,48°	0,047	18,96°
C ₃ (17 ^{ème} siècle)	15,08°	0,085	16,98°	0,078	22,48°	0,037	18,76°
C ₄ (16 ^{ème} siècle)	14,74°	0,084	16,68°	0,095	22,29°	0,045	18,57°

Les différents échantillons à l'état non dégradé (Tableau IV.2: C₁, C₂, C₃ et C₄), ne présentent pas une différence significative entre eux au niveau de la taille des cristallites: 0,053 à 0,085 nm pour le plan cristallographique (110) ; 0,028 à 0,095 nm pour le plan cristallographique $(1\bar{1}0)$ et 0,037 à 0,083 nm pour le plan cristallographique (200) . Il en résulte que la structure microcristalline n'a pas été sérieusement affectée par le processus de

d'égradation naturelle. Nous pouvons donc suggérer que le bois de cèdre (tendre) qui appartient à l'espèce de résineux possède une structure rigide qui lui confère une résistance permanente aux différents facteurs d'altération. Cette hypothèse a été déjà rapportée et discutée dans le chapitre réservé à l'étude par spectroscopie IR (chapitre III) et sera confirmée par les résultats du MEB exploités dans le chapitre suivant (chapitre V).

Concernant les échantillons à l'état dégradé (C'_1 , C'_2 , C'_3 et C'_4), les résultats de calcul de la taille des cristallites D_{hkl} sont regroupés dans le tableau IV.3. Très peu de différences ont été relevées exception faite sur l'échantillon C'_2 datant du 19^{ème} siècle dont l'absence des valeurs calculées sont liées aux plans cristallographiques (1 $\bar{1}$ 0) et (110). L'exception apparaît aussi dans le cas de l'échantillon du 19^{ème} siècle C'_2 pour le plan (200) qui voit sa distance (D_{200}) augmentée de 0,129 nm.

Tableau IV.3: Données DRX des différents échantillons de bois de cèdre à l'état dégradé (2θ : angles de diffraction et D_{hkl} : taille des cristallites).

Échantillons du bois de cèdre	(1 $\bar{1}$ 0)		(110)		(200)		Phase amorphe
	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ
C'_1 (21 ^{ème} siècle)	15,16°	0,068	16,23°	0,046	21,94°	0,040	19,01°
C'_2 (19 ^{ème} siècle)	-	-	-	-	27,78°	0,129	23,58°
C'_3 (17 ^{ème} siècle)	14,52°	0,061	16,83°	0,062	21,75°	0,050	19,57°
C'_4 (16 ^{ème} siècle)	15,02°	0,077	17,02°	0,054	22,67°	0,042	18,83°

Quant aux autres échantillons (C'_1 , C'_3 et C'_4) ce paramètre (D_{hkl}) varie de 0,061 à 0,077 nm pour le plan cristallographique (110); 0,046 à 0,062 nm pour le plan cristallographique (1 $\bar{1}$ 0) et 0,040 à 0,050 nm pour le plan cristallographique (200). Ceci peut être justifié par la recristallisation de la cellulose dégradée après élimination de la fraction amorphe, donnant lieu à de nouvelles formes cristallines (grands cristaux). Ce résultat a été

d'été à confirmé par la spectroscopie IRTF par augmentation de la bande localisée à 1318 cm^{-1} (Fig. III.4 : C_2') corrélée à la régénération de nouvelles phases cristallines de la cellulose.

D'après Nishiyam et al. 2003 [246], la bio-génération de la cellulose cristalline et sa transformation d'une phase à autre est influencée par la nature d'arrangement des liaisons hydrogènes (*intra-* et *inter-* moléculaires) de la fraction monoclinique I_β et/ou triclinique I_α .

B. Analyse par diffraction des rayons X du bois d'arganier

I. Détermination des plans cristallographiques

La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier les comportements de cristallinité de la cellulose dans le bois d'arganier (dur). Les diffractogrammes des différents échantillons étudiés à l'état non dégradé ont été rapportés sur la figure IV.4.

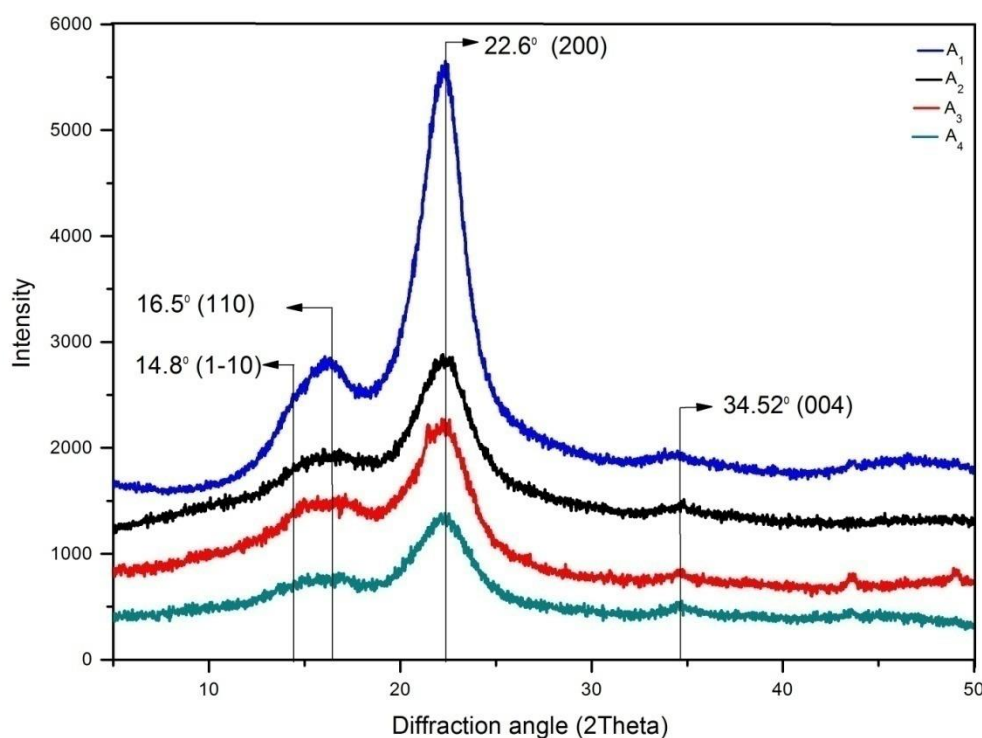


Figure IV.4: Diffractogrammes de quatre échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A_1 : 21^{ème} siècle, A_2 : 20^{ème} siècle, A_3 : 18^{ème} siècle et A_4 : 17^{ème} siècle).

Les pics correspondants aux plans cristallographiques dans l'intervalle de 2θ entre $[5-50^\circ]$ ont été clairement identifiés et mentionnés sur la figure IV.4 et également sur la figure IV.5 correspondante aux diffractogrammes des échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé. Le diffractogramme entre $2\theta=5^\circ$ et $2\theta=50^\circ$ couvre les pics caractéristiques à la fois

de la cellulose à l'état cristallin et amorphe. La première (cellulose cristalline I_{β}) a été identifiée par la présence de quatre pics principaux correspondants à $2\theta=14,8^{\circ}$; $16,5^{\circ}$; $22,6^{\circ}$ et $34,52^{\circ}$ et attribués aux plans cristallographiques $(1\bar{1}0)$, (110) , (200) et (004) , respectivement [247]. Quant à la phase amorphe, le profil diffracté a été décrit par le pic à $2\theta=18,5$ [125]. Les autres constituants amorphes du bois d'arganier (hémicellulose et lignine) ont été identifiés par la présence des halos diffus dans l'intervalle allant de $2\theta=12^{\circ}$ à $2\theta=27^{\circ}$ [247]. D'après Kubo et al. 2005 [248], ces pics se chevauchent avec ceux caractéristiques de la fraction cristalline de la cellulose.

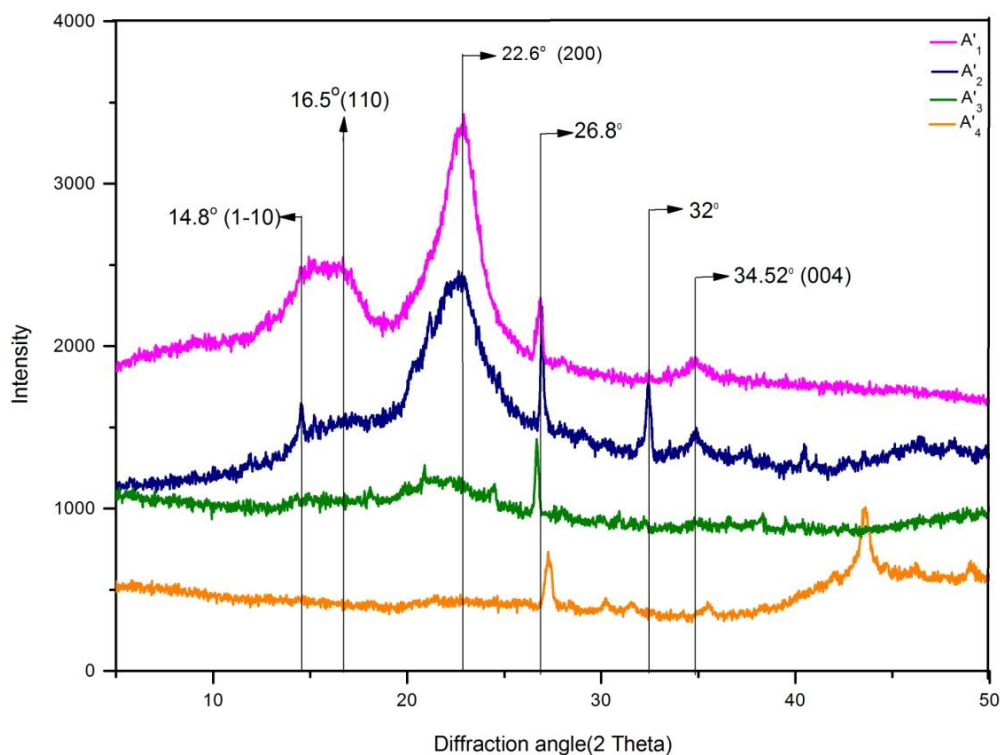


Figure IV.5: Diffractogrammes de quatre échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé (A'_1 : 21^{ème} siècle, A'_2 : 20^{ème} siècle, A'_3 : 18^{ème} siècle et A'_4 : 17^{ème} siècle).

Sur les diffractogrammes de la figure IV.5, on note la présence de deux formes de la cellulose cristalline avec un maxima à $2\theta=22,6^{\circ}$ et un minima à $2\theta=34,52^{\circ}$. Les profils des échantillons à l'état dégradé présentent quelques différences par rapport à ceux à l'état non dégradé (Fig. IV.4). D'autres pics supplémentaires sont présents à $2\theta=26,8^{\circ}$; 32° et $43,5^{\circ}$ qui peuvent être reliés aux impuretés, aux polluants et/ou à des charges minérales.

Pour les échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé, les différences ont été manifestées au niveau des intensités des pics relatifs à la cellulose native, qui décroissent progressivement en passant de l'échantillon le plus récent du 21^{ème} siècle (Fig. IV.4: A₁) au plus ancien du 17^{ème} siècle (Fig. IV.4: A₄). La même remarque a été faite pour les échantillons à l'état dégradé où la diminution des intensités des pics à $2\theta = 14,8^\circ$; $16,5^\circ$ et $22,6^\circ$ suit l'ordre suivant : $A'_1 > A'_2 > A'_3 > A'_4$. Ainsi, pour chaque échantillon, l'intensité de ces pics décroît en passant de son état non dégradé à celui dégradé ($A_1 > A'_1$; $A_2 > A'_2$; $A_3 > A'_3$ et $A_4 > A'_4$). La figure IV.6 illustre un exemple de comparaison des diffractogrammes pour l'échantillon du 20^{ème} siècle l'état non dégradé et dégradé

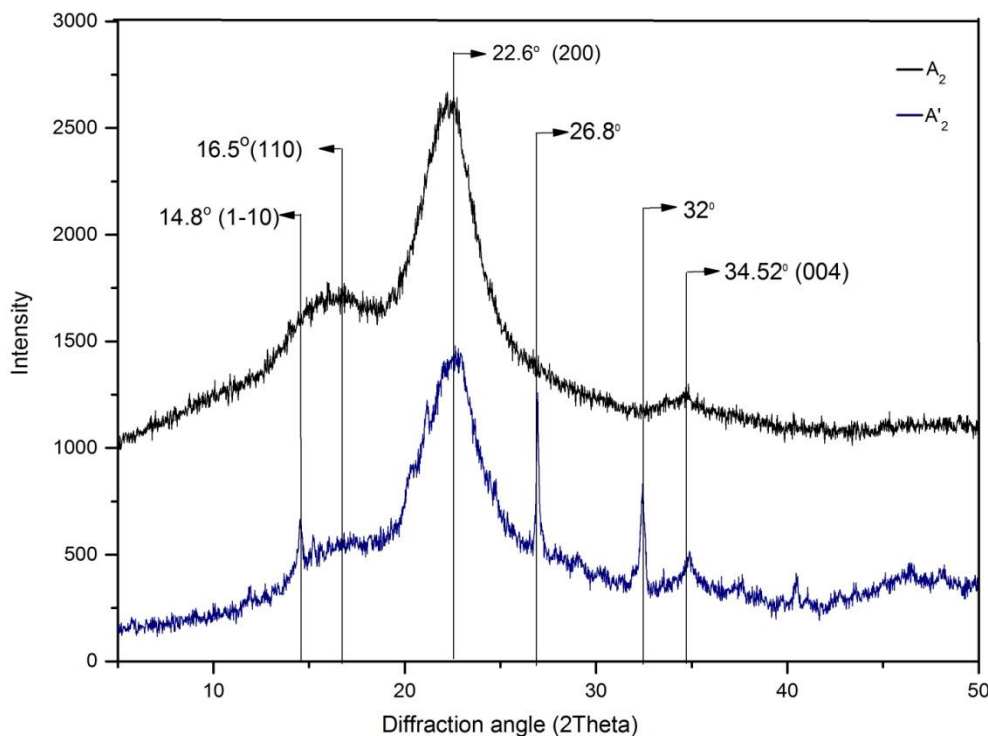


Figure 9: Étude comparative par diffraction des rayons X du bois d'arganier du 20^{ème} siècle à l'état non dégradé (A₂) et dégradé (A'₂).

On note une décroissance rapide de l'intensité du pic correspondant à la diffraction du plan (110) par rapport à celle des deux autres plans ($1\bar{1}0$) et (200) indiquant le clivage des cristaux s'effectue préférentiellement selon le plan (110).

La décroissance des intensités de différents pics cristallographiques est donc due au processus de dégradation naturelle responsable de la détérioration de la cellulose. Généralement, la structure de la cellulose cristalline est liée à la présence de liaisons

hydrogènes entre les groupements hydroxyles intermoléculaires [226]. Ainsi la perte de la cristallinité peut être justifiée par l'ouverture de cycles monosaccharidiques entraînant une destruction des chaînes ordonnées [232]. Ceci peut être dû à l'évaporation rapide de l'eau qui limite la mobilité de la chaîne cellulosique et par conséquent, son alignement, responsable de la diminution du taux de cristallinité. La quantification de la cristallinité de la cellulose peut être influencée par la présence d'autres fractions amorphes comme celles des lignines et de l'hémicellulose. Quant à la diminution de la fraction de masse cristalline, elle est directement liée à la réduction du paramètre de taille des cristallites. Les résultats obtenus corroborent avec ceux de l'infrarouge (voir chapitre précédent).

II. Évaluation de l'indice de cristallinité

L'indice de cristallinité CrI a été calculé pour les différents échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé afin de quantifier le taux de cristallinité de la cellulose et évaluer son comportement durant le processus de dégradation naturelle pour les échantillons étudiés. Les valeurs estimées sont résumées dans le tableau IV.4. On note que les échantillons présentent des indices de cristallinité de faible valeur (CrI < 50%), révélant une dégradation prononcée des fibres de la cellulose native. Une autre explication peut être avancée, c'est que nos échantillons du bois d'arganier présentent une structure fragile et moins rigide et donc sont plus sensibles au phénomène de dégradation.

Tableau IV.4: Indices de cristallinité (CrI%) calculés pour les différents échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé.

Échantillons		Indice de cristallinité (CrI%)	
		Etat non dégradé	Etat dégradé
21 ^{ème}	A ₁	49	-
	A ₁ '	-	49
20 ^{ème}	A ₂	43	-
	A ₂ '	-	48
18 ^{ème}	A ₃	42	-
	A ₃ '	-	36
17 ^{ème}	A ₄	32	-
	A ₄ '	-	25

Comme illustré dans le tableau IV.4, les valeurs de CrI mesurées diminuent en fonction de l'âge de l'échantillon selon l'ordre suivant $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ pour l'état non dégradé et $A'_1 > A'_2 > A'_3 > A'_4$ pour les échantillons à l'état dégradé. La diminution significative a été observée pour les deux échantillons du bois du 17^{ème} siècle (32% pour A_4 et 25% pour A'_4) et a été confirmée par l'absence du pic de diffraction à $2\theta = 22,6^\circ$ lié au plan cristallographique (200) (Fig. IV.5: A'_4). Ces résultats obtenus sont en totale concordance avec les résultats IRTF (Fig. III.7 et Fig. III.8 du chapitre III).

Les valeurs décroissantes (de 49% pour A_1 à 25% pour l'échantillon le plus vieux A'_4) confirment la présence de la déterioration avec changements structuraux des microfibrilles qui augmentent en fonction de l'âge de l'échantillon étudié. Les résultats obtenus dépendent à la fois de la durée d'exposition au vieillissement naturel, de la nature du phénomène de déterioration (chimique, physique, etc) et de la partie exposée au processus de déterioration.

Pour l'échantillon récent datant du 21^{ème} siècle à l'état non dégradé et dégradé (Fig. IV.4: A_1 et Fig. IV.5: A'_1), aucun changement considérable n'a été décelé. Les deux derniers présentent la même valeur de CrI (49% pour A_1 et A'_1). Ce résultat pourrait s'expliquer par l'altération de la structure non cristalline due à la cellulose récemment formée et fortement élaborée (régénérée) par des liaisons hydrogènes lui conférant une résistance à la dégradation et aux phénomènes de destruction.

Dans le cas de l'échantillon du bois d'arganier du 20^{ème} siècle, on note une augmentation de la valeur du CrI de 43% (pour l'échantillon à l'état non dégradé A_2) à 48% (l'échantillon à l'état dégradé A'_2) qui pourrait être due à l'effet de la température et au temps d'exposition au phénomène de dégradation naturelle entraînant une diminution des liaisons hydrogènes qui confèrent une faible élasticité dont le résultat est la dégradation de la microstructure cristalline [46]. Ceci peut être expliqué par la transformation des allomorphes de la cellulose vers autres (cellulose I vers cellulose II) donnant lieu à la formation des nouvelles fractions cristallines de grand diamètre [154]. Cette remarque est illustrée par l'augmentation de l'intensité des pics cristallins à $2\theta = 14,8^\circ$ et $2\theta = 34,52^\circ$ qui sont reliables aux plans cristallographiques (1 $\bar{1}$ 0) et (004) respectivement (Fig. IV.5 : A'_2). Nous pouvons aussi avancer que la dégradation partielle de la cellulose était responsable de la régénération des cristaux natifs et de l'enrichissement du contenu cristallin relatif à l'échantillon du bois étudié.

Les résultats obtenus par DRX concernant l'augmentation de l'indice de cristallinité de cet échantillon du 20^{ème} siècle ont été appuyés par les résultats de la spectroscopie IRTF (chapitre III) et ceux du MEB (chapitre V) qui convergent vers les mêmes données.

Des changements ont été visualisés sur les profils des spectres IRTF de l'échantillon A₂ et A₂' (Fig. III.7 et Fig. III.8) comme la diminution en intensité des bandes polaires et non polaires de la cellulose au niveau des régions 3700-3150 cm⁻¹ (ν OH), 1160-850 cm⁻¹ (ν COC), 3000-2850 cm⁻¹ (ν CH) et 1500-1310 cm⁻¹ (δ H-CC et δ H-CO), ainsi que la disparition des bandes spécifiques à la cellulose à l'état cristallin (cellulose I) situées à 1425 et 1375 cm⁻¹ qui confirment la dégradation des fractions de la cellulose [215]. Quant à la diminution du signal non résolu dans la région 1480-1330 cm⁻¹ (fraction cristalline et amorphe) [213, 249] accompagnée par l'augmentation de l'intensité de la bande à 1318 cm⁻¹ (cellulose II) confirme bien une évolution de la cellulose I envers la cellulose cristalline II non altérée en cours de régénération [149]. Cette bande qui chevauche celle à 1325 cm⁻¹ permet d'expliquer le changement du taux de CrI dans les deux échantillons A₂ et A₂' qui est imputé à la formation de nouvelles formes cristallines dans l'échantillon dégradé A₂' (pic non résolu dans l'intervalle 1480-1335 cm⁻¹).

L'apport de la spectroscopie infrarouge a montré que la détérioration partielle de la structure de la cellulose apparaît plus prononcée dans le cas de l'échantillon A₂' que dans A₂, ceci est justifié par l'augmentation des intensités des bandes C=O entre 1750-1650 cm⁻¹ caractéristiques de l'oxydation (Fig. III.8 : A₂'). Quant à l'analyse morphologique par MEB (chapitre V), le changement était clairement visible par l'apparition des nouveaux domaines cristallins distribués de manière aléatoire (voir chapitre V, page 144, Fig. V.4 A₂'), expliquant ainsi l'augmentation du taux la cristallinité de A₂ à A₂' consolidant les résultats obtenus par DRX et IRTF. La présence de petits trous sur les parois cellulaires altérées de A₂' peut être expliqué par les dommages au niveau de la microstructure du bois, affectant à la fois la fraction amorphe et une partie de la fraction cristalline de la cellulose.

III. Taille des cristallites D_{hkl}

Les données DRX concernant les angles de diffraction 2 θ et de la taille des cristallites D_{hkl} calculées pour les échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé ont été rapportées dans le tableau IV.5. La taille des cristallites D₂₀₀ de la cellulose native I liée au plan (200) dans les différents échantillons du bois d'arganier varie d'une manière significative et dépend de l'âge et de la nature de la surface analysée (non dégradée ou dégradée).

Tableau IV.5: Données DRX des différents échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (2θ : angles de diffraction et D_{hkl} : taille des cristallites).

Échantillons de bois de cèdre	$(\bar{1}\bar{1}0)$		(110)		(200)		Phase amorphe
	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ
A ₁ (21 ^{ème} siècle)	13,97	0,040	16,13	0,037	21,36	0,174	17,94
A ₂ (20 ^{ème} siècle)	14,03	0,067	15,95	0,075	21,36	0,057	18,14
A ₃ (18 ^{ème} siècle)	14,91	0,103	17,23	0,076	21,16	0,044	18,74
A ₄ (17 ^{ème} siècle)	14,67	0,079	16,55	0,089	21,36	0,039	18,54

Le tableau IV.5 regroupe les données DRX (angles de diffraction 2θ et taille des cristallites D_{hkl}) des différents échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé des phases cristallines et amorphes. La valeur la plus élevée de 0,174 nm a été trouvée pour l'échantillon non dégradé A₁ du 21^{ème} siècle (tableau IV.4), alors que la plus faible de 0,036 nm correspond à la taille des cristallites de l'échantillon A₃' du 18^{ème} siècle à l'état dégradé (tableau IV.6).

Tableau IV.6: Données DRX des différents échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé (2θ : angles de diffraction et D_{hkl} : taille des cristallites).

Échantillons de bois de cèdre	$(\bar{1}\bar{1}0)$		(110)		(200)		Phase amorphe
	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ	D(nm)	2θ
A'1 (21 ^{ème} siècle)	17,95	0,086	19,95	0,060	21,91	0,043	18,57
A'2 (20 ^{ème} siècle)	14,71	0,072	16,36	0,051	22,87	0,040	18,96
A'3 (18 ^{ème} siècle)	-	-	-	-	22,87	0,036	18,38
A'4 (17 ^{ème} siècle)	-	-	-	-	-	-	-

Les valeurs des tailles des cristallites de l'échantillon A₄' (17^{ème} siècle) à l'état dégradé n'ont pas été calculées contrairement à celles de l'état non dégradé (A₄). Cela peut être justifié par la détérioration totale des microfibrilles cristallines et/ou par la présence d'une quantité importante de fraction amorphe dans les matériaux de bois, comme les lignines, l'hémicellulose et la matière extractible. L'âge avancé de cet échantillon et son exposition prolongée au processus de dégradation naturelle constitue aussi une autre cause importante dans l'altération de la structure microcristalline du bois d'arganier trop vieilli.

D'après Ling et al. 2019 [151], la cellulose amorphe est plus sensible à l'altération que la cellulose cristalline car elle est plus accessible à l'eau, aux micro-organismes. En fait, le mécanisme de dégradation de la cellulose comme l'hydrolyse, passe par une étape de dépolymérisation, impliquant les régions amorphes de la cellulose, jusqu'à ce que la taille des oligomères devienne suffisamment petite pour permettre la métabolisation par les micro-organismes ou la solubilisation par l'eau. D'après les travaux de la littérature [162], la taille des cristallites, le degré de cristallinité, la proportion de chaînes intérieures de cristallites et la fraction cellulosique ont tendance à diminuer lorsque la densité du bois devient faible.

Concernant l'échantillon A_3' (Fig. IV.5: A_3'), une décroissance rapide des intensités des pics correspondant aux plans $(1\bar{1}0)$ et (110) par rapport au plan (200) a été signalée. Ceci peut être expliqué par les interprétations avancées précédemment (Fig. IV.5: A_3'). La diminution des distances serait liée à l'absence du matériau para-cristallin (ou non cristallin), de faible compacité qui altère les régions cristallines hautement ordonnées et plus compactes. Elle pourrait être due aussi au clivage des cristaux qui s'effectue préférentiellement suivant les plans $(1\bar{1}0)$ et (110) .

C. Étude comparative

I. Détermination des plans cristallographiques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude comparative entre le bois de cèdre et d'arganier en utilisant la technique de diffraction aux rayons X. Les diffractogrammes des deux échantillons récents (21^{ème} siècle) du bois de cèdre (A_1) et arganier (C_1) à l'état non dégradé (A_1 et C_1) sont présentés sur la figure IV.7 afin de déduire les principales différences dues à la nature et à l'espèce du bois étudié.

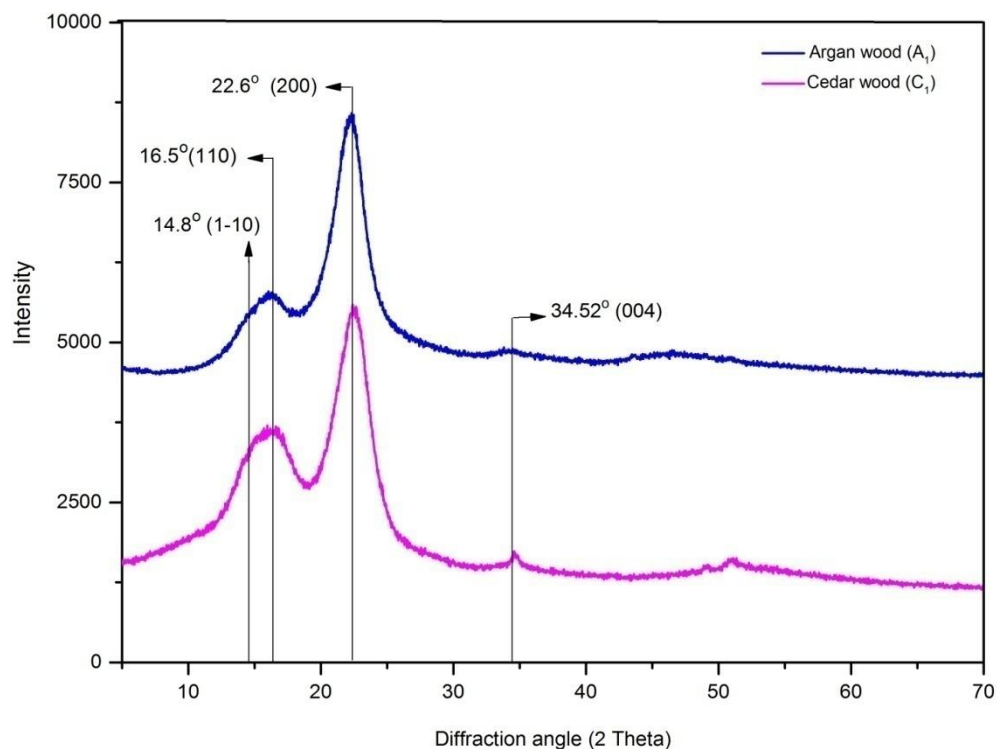


Figure 10: Étude comparative par DRX de deux échantillons récents du bois de cèdre et d'arganier à l'état non dégradé (A_1 : bois d'arganier du 21^{ème} siècle, C_1 : bois de cèdre du 21^{ème} siècle).

Pour évaluer l'effet du processus de dégradation sur la structure de chaque espèce de bois, d'autres diffractogrammes de deux échantillons du 17^{ème} siècle de bois de cèdre (C₃) et arganier (A₄) à l'état non dégradé ont été superposés. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.8. Dans tous les diffractogrammes, la phase dominante est la cellulose qui est principalement présente sous la forme de l'allomorphe cellulose I ou cellulose native comme il a été montré par Sugiyama et al. Les résultats obtenus pour les deux espèces du bois (Fig. IV.7 et Fig. IV.8) montrent que sur l'ensemble des diffractogrammes, la structure cristalline de la cellulose native est toujours conservée. En se référant aux travaux de Petroudy et al. 2019 [250], cette remarque est vérifiée par les pics de diffraction caractéristiques de la cellulose I qui ont gardé leurs formes bien résolues en même temps que leurs positions de diffraction de Bragg, caractéristiques de la cellulose I. Ils sont situés à $2\theta=14,8^\circ$ pour le premier plan cristallin (1-10), à $2\theta=16,5^\circ$ pour le deuxième plan cristallin (110), et $2\theta= 22,6^\circ$ pour le troisième plan cristallin (200) et à $34,52^\circ$ pour le troisième plan cristallin (004).

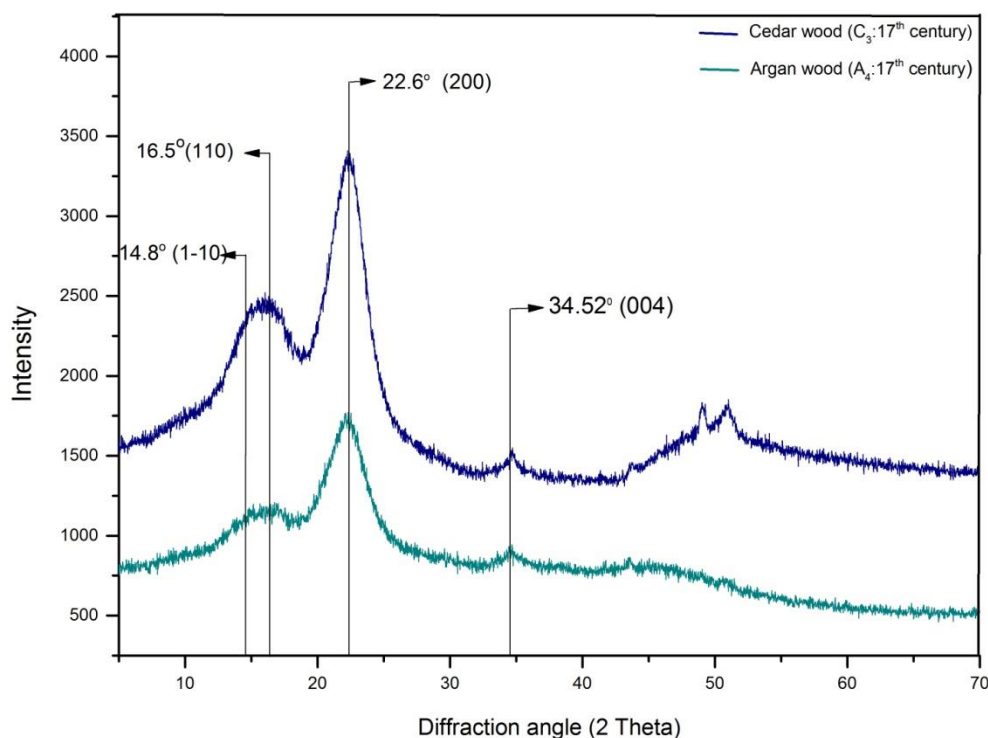


Figure IV.8: Étude comparative par DRX de deux échantillons âgés du bois de cèdre et d'arganier à l'état non dégradé (A₄ : bois d'arganier du 17^{ème} siècle, C₃: bois de cèdre du 17^{ème} siècle).

La comparaison entre les deux espèces montre que les quatre pics caractéristiques de la cellulose I apparaissent plus intenses dans les diffractogrammes du bois de cèdre que dans

ceux du bois d'arganier. Par conséquent, les deux échantillons du bois de cèdre C_1 et C_4 semblent ne pas être trop affectés par le processus de dégradation naturelle en les comparant avec les échantillons A_1 et A_4 du bois d'arganier. En se basant sur cette hypothèse, on peut conclure que le bois de cèdre a une structure rigide qui lui confère une résistance aux différents types de dégradation. Ces résultats sont conformes à ceux décrits dans le chapitre lié à IRTF, d'où l'absence de la bande située à 1318 cm^{-1} attribuée à la phase cellulosique cristalline sur le spectre A_1 (Fig. III.12: A_1) dans le cas du bois d'arganier (bois des feuillus) et signifiant une détérioration extrême de la cellulose cristalline. Cependant, pour le bois de cèdre, cette bande semble présente (Fig. III.12 : C_1), et donc la teneur en cellulose cristalline est plus élevée chez le bois de cèdre (bois tendre) que dans le bois d'arganier (bois dur). Par conséquent, une faible résistance de ce dernier au processus de dégradation naturelle.

La figure IV.9 illustre les diffractogrammes superposés des échantillons récents (21^{ème} siècle) du bois de cèdre et arganier à l'état dégradé (C_1' et A_1') afin d'évaluer la sensibilité à la dégradation des matériaux cellulosiques de chaque type de bois et de mieux comprendre la relation entre les deux espèces du bois et leur niveau de dégradation.

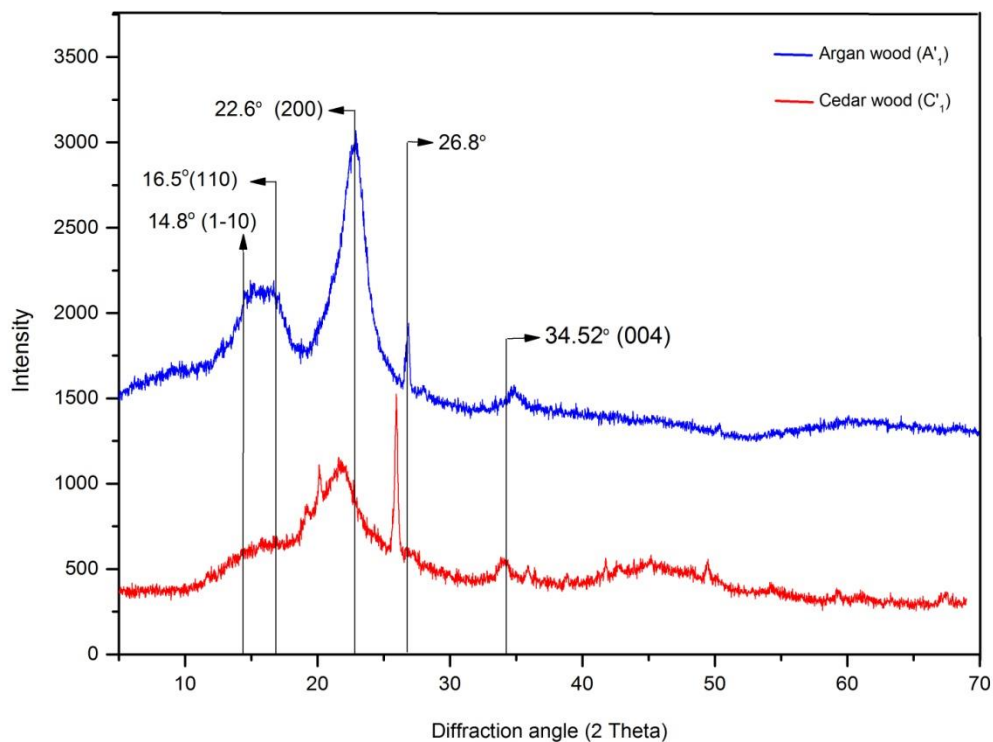


Figure IV.9: Étude comparative par DRX de deux échantillons récents du bois de cèdre et d'arganier à l'état dégradé (A_1' : bois d'argan du 21^{ème} siècle, C_1' : bois de cèdre du 21^{ème} siècle).

Les pics cristallins ont toujours été observés dans les mêmes positions 2θ et la structure cristalline des échantillons de bois n'a pas été modifiée. Les pics caractéristiques de la cellulose I semblent être moins intenses sur le diffractogramme de C₁' (cèdre) que dans celui de A₁' (arganier). Cela est dû aux impuretés et/ou aux sécrétions des microorganismes qui empêche les rayons de pénétrer à la surface de l'échantillon analysé et donc un résultat inattendu.

On note aussi un décalage de $+2^\circ$ à la droite de l'axe 2θ pour l'échantillon du 21^{ème} siècle du bois de cèdre C₁ qui serait dû à une éventuelle hétérogénéité au niveau de la surface de l'échantillon analysé ou à une transformation chimique causée par l'oxydation ou l'hydrolyse de la cellulose. Ce décalage peut être aussi dû à une évaporation de l'eau libre ou faiblement lié (déshydratation de la cellulose), ce qui aurait, par conséquent, causé une contraction du réseau cristallin dans l'axe perpendiculaire aux chaînes cellulosiques.

II. Indice de cristallinité

Les deux tableaux IV.7 et IV.8 rassemblent les indices de cristallinité calculés pour les deux espèces de bois à l'état non dégradé et dégradé, respectivement.

Tableau IV.7: Indices de cristallinité (CrI%) calculés pour les différents échantillons du bois de cèdre (C₁, C₂, C₃ et C₄) et arganier (A₁, A₂, A₃ et A₄) à l'état non dégradé.

Échantillons		Indice de cristallinité (CrI%)	
Age (si ècle)	Symbole	Arganier	Cèdre
21 ^{ème}	A ₁	49	-
	C ₁	-	51,77
20 ^{ème}	A ₂	43	-
19 ^{ème}	C ₂	-	47,65
18 ^{ème}	A ₃	42	-
17 ^{ème}	C ₃	-	45,03
17 ^{ème}	A ₄	32	-
16 ^{ème}	C ₄	-	44,74

L'analyse des indices de cristallinité calculés pour les différents échantillons appartenant aux deux espèces a montré que le bois de cèdre à l'état non dégradé présente des indices de cristallinité élevés (C_1 : 51.77% et C_4 : 44.74%) par rapport au bois d'arganier (A_1 : 49% et A_4 : 32%). La même remarque a été effectuée pour les deux échantillons du 17^{ème} siècle avec un CrI de 26.30% pour l'échantillon C_3' et 25% pour A_4' .

Tableau IV.8: Indices de cristallinité (CrI%) calculés pour les différents échantillons du bois de cèdre (C_1' , C_2' , C_3' et C_4') et arganier (A_1' , A_2' , A_3' et A_4') à l'état dégradé.

Échantillons		Indice de cristallinité (CrI %)	
Age (siècle)	Symbole	Cèdre	Arganier
21 ^{ème}	C_1'	36,12	-
	A_1'	-	49
19 ^{ème}	C_2'	28,50	-
20 ^{ème}	A_2'	-	48
17 ^{ème}	C_3'	26,30	-
18 ^{ème}	A_3'	-	36
16 ^{ème}	C_4'	20,19	-
17 ^{ème}	A_4'	-	25

Une autre remarque intéressante est que la valeur de l'indice de cristallinité CrI la plus élevée est attribuée à l'échantillon du bois de cèdre C_1 (51.77%), alors que la plus faible (32%) est observée dans le cas de l'échantillon du bois d'arganier A_4 . Cette différence pourrait être expliquée par la teneur élevée en xylane (hémicellulose) chez le bois d'arganier (feuillus) ce qui contribue à la diminution du taux de cristallinité du matériau analysé. Plus la teneur en hémicellulose est élevée, plus le taux de cristallinité est faible. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de l'infrarouge, dont la bande localisée à 1738 cm^{-1} est attribuée aux groupements carbonyles qui appartiennent principalement aux chaînes ramifiées du xylane (hémicellulose) et semble moins intense dans les spectres du bois de cèdre (résineux) que dans ceux d'arganier (feuillus).

On peut suggérer aussi que la dégradation des fibres de la cellulose native est plus prononcée dans le cas du bois d'arganier que dans le cèdre. Au niveau du cèdre, la détérioration partielle pourrait être liée principalement à l'implication de la partie amorphe de la cellulose et probablement accompagnée d'une contribution mineure de la forme cellulosique cristalline de l'échantillon étudié.

Les résultats combinés des analyses DRX et IRTF corroborent et confirment la régénération et la formation de nouveaux domaines cristallins cellulosiques impliquant plus la transformation de la phase amorphe que la forme cristalline. La réduction du taux de cellulose amorphe peut également évoluer vers une augmentation de la valeur relative de CrI.

III. Taille des cristallites D_{hkl}

D'après le tableau IV.9 qui regroupe les tailles des cristallites des échantillons du bois de cèdre (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) et d'arganier (A_1 , A_2 , A_3 et A_4) à l'état non dégradé, on s'aperçoit que les valeurs D_{hkl} calculées pour les échantillons du bois de cèdre ne présentent pas des différences significatives par rapport à celles des échantillons du bois d'arganier. L'exception a été faite pour l'échantillon A_1 du 21^{ème} siècle qui présente la valeur de D_{200} la plus élevée (0.174 nm). Cette augmentation est due à la détérioration avancée de la fraction amorphe évoluant vers la formation des nouvelles fractions cristallines.

Tableau IV.9: Données DRX des échantillons du bois de cèdre (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) et d'arganier (A_1 , A_2 , A_3 et A_4) à l'état non dégradé (D_{hkl} taille des cristallites).

Échantillons		D(nm)		
Age (si ècle)	Symbole	($\bar{1}\bar{1}0$)	(110)	(200)
21 ^{ème}	A_1	0,040	0,037	0,174
	C_1	0,072	0,035	0,083
20 ^{ème}	A_2	0,067	0,075	0,057
19 ^{ème}	C_2	0,053	0,028	0,047
18 ^{ème}	A_3	0,103	0,076	0,044
17 ^{ème}	C_3	0,085	0,078	0,037
17 ^{ème}	A_4	0,079	0,089	0,039
16 ^{ème}	C_4	0,084	0,095	0,045

On note que la présence de cellulose paracristalline (phase de transition entre cellulose amorphe et cristalline) est un autre facteur qui influence les mesures exactes des tailles des cristallites (D_{hkl}).

L'analyse des tailles des cristallites calculées pour tous les échantillons à l'état dégradé (tableau IV.10) a révélé certaines différences significatives principalement pour ceux du 17^{ème} siècle A_4' (arganier) et C_3' (cèdre). L'absence des valeurs calculées de D_{hkl} pour les trois plans cristallographiques ($1\bar{1}0$), (110) et (200) dans le cas du bois d'arganier, alors qu'elles sont de 0,061, 0,062 et 0,050 nm respectivement dans le cas du bois de cèdre, suggère la destruction avancée de différentes formes cristallines présentes dans le bois d'arganier (feuillus) qui se dégrade rapidement avec le temps, alors que le cèdre résiste aux différents phénomènes de dégradation. C'est pour cette raison que le cèdre est décrit comme matériau qui passe bien souvent inaperçu et considéré parmi les espèces les plus utilisées dans les secteurs artisanaux. Il est intéressant en usage extérieur puisqu'il résiste aux attaques des champignons et d'insectes.

Tableau IV.10: Données DRX des échantillons du bois de cèdre (C_1' , C_2' , C_3' et C_4') et arganier (A_1' , A_2' , A_3' et A_4') à l'état dégradé (D_{hkl} taille des cristallites).

Échantillons		D(nm)		
Age (si ècle)	Symbole	($1\bar{1}0$)	(110)	(200)
21 ^{ème}	A_1'	0,059	0,086	0,043
	C_1'	0,068	-	0,040
20 ^{ème}	A_2'	0,065	0,072	0,040
19 ^{ème}	C_2'	-	-	0,047
18 ^{ème}	A_3'	-	-	0,036
17 ^{ème}	C_3'	0,061	0,062	0,050
17 ^{ème}	A_4'	-	-	-
16 ^{ème}	C_4'	0,077	-	0,042

Ces résultats confirment ceux décrits dans la partie réservée à la IRTF (chapitre III), où la diminution significative des bandes caractéristiques de cellulose à l'état cristallin a été

observé au niveau des spectres IRTF de l'échantillon du bois d'arganier du 17^{ème} siècle (A₄'), alors qu'elles semblent présentes dans le spectre du bois de cèdre de 17^{ème} siècle (C₃').

Il est à noter que la dégradation avancée de l'échantillon du bois d'arganier du 17^{ème} n'est pas due à son âge avancé et/ou à son état dégradé mais à sa structure moins rigide et moins résistante aux différents phénomènes de dégradation, puisque l'échantillon du bois de cèdre C₄' du 16^{ème}, qui est plus vieux et plus exposé à la dégradation présente des valeurs D_{hkl} de 0,077 et 0,042 nm (différentes à 0 nm) caractéristiques des plans cristallographiques (1 $\bar{1}$ 0) et (200) respectivement.

Conclusion

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier la cellulose native I_{β} comme phase dominante des deux espèces du bois de cèdre (tendre) et arganier (dur) ainsi d'étudier le comportement de cristallinité des différents échantillons en se basant sur les intensités des plans cristallographiques (1 $\bar{1}$ 0), (110), (200) et (004), l'indice de cristallinité (CrI%) et taille des cristallites D_{hkl} . Les résultats émanant de cette étude nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- le profil cellulosique (cellulose I_{β}) est le même pour les deux espèces du bois (cèdre et arganier).
- le décalage au niveau de la superposition des pics serait dû à une éventuelle hétérogénéité au niveau de la surface de l'échantillon analysé ou à une transformation chimique causée par l'oxydation ou l'hydrolyse de la cellulose.
- le changement des paramètres cristallins de la maille pourrait être le résultat de l'oxydation des groupements hydroxyles OH participant à la formation des liaisons hydrogènes *intra-* et *inter-* moléculaires responsable de l'arrangement cristallin de la cellulose.
- la diminution progressive des intensités de pics cristallins de la cellulose native se fait en fonction de l'âge de l'échantillon.
- le processus de dégradation naturelle avancée provoque l'altération de la cellulose.
- la valeur de CrI la plus élevée (51,77%) a été observée pour l'échantillon du bois de cèdre du 21^{ème} siècle (C₁), alors que la plus faible de 25% est attribuée à l'échantillon du bois d'arganier du 17^{ème} siècle (A₄') ;
- comparé au bois d'arganier (feuillus), le cèdre (résineux) présente un taux de cristallinité élevé et donc une grande résistance aux effets de la dégradation naturelle.

- l'augmentation de la cristallinité est due à la régénération de la cellulose par la transformation de la cellulose I en une autre forme (cellulose II).
- l'augmentation de la taille des cristallites l peut être expliquée par la diminution de la surface correspondante à la région amorphe.
- la diminution des distances D_{110} et D_{200} est liée à la dépolymérisation cellulosique extensive permettant une relaxation des cristaux ayant un état compact et énergétiquement plus favorable.

Introduction

Le bois est parmi les matériaux naturels les plus utilisés dans la construction et l'ameublement en raison de ses propriétés chimiques, physiques et mécaniques qui varient considérablement d'une espèce à une autre, au sein d'une même espèce ou dans les différentes parties du même arbre [251]. L'analyse des propriétés physiques (l'organisation et la nature des cellules), permet de distinguer deux essences de bois: les résineux (tendres) et les feuillus (durs). Les résineux présentent une structure relativement simple et uniforme, tandis que les feuillus sont plus évolués et possèdent habituellement une masse volumique élevée.

Au point de vue microscopique, les feuillus (bois dur) contiennent des éléments qui transportent l'eau dans tout le bois et apparaissent sous forme de pores. Ces pores sont présents en grande quantité dans le matériau en bois, ce qui lui donne son grain sombre, qui est assez différent du grain clair du bois des résineux (bois tendre). Les résineux (bois tendre), sont des matériaux non poreux mais ils sont caractérisés par les trachéides qui, avec les rayons médullaires, transportent l'eau et entraînent la formation de la sève [186].

Pour mieux décrire les caractéristiques morphologiques de chaque essence de bois, et évaluer les changements structuraux qui se produisent au niveau des surfaces de matériaux sous l'effet de la dégradation, de nombreuses méthodes de caractérisation des surfaces ont été utilisées. Ces dernières peuvent se classer en trois catégories : microscopiques informant sur la morphologie de la surface des matériaux, spectroscopiques renseignant sur la structure chimique et enfin thermodynamiques indiquant l'énergie de surfaces des matériaux analysés.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est considéré comme technique de choix pour caractériser les propriétés liées à la surface du bois. Dans le cas des matériaux non conducteurs d'électrons (bois dégradé par exemple), cette technique permet d'étudier leur morphologie après un traitement de métallisation à base de carbone, ou d'autre métal conducteur. Parmi les avantages de cette technique, le champ étendu de grossissement allant de $\times 10$ à $\times 30000$ résultant des images claires de haute résolution.

En outre, la MEB couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) fournit de nombreuses informations non seulement sur les changements morphologiques du bois archéologique mais également sur la composition élémentaire de la surface de bois analysé

Le présent travail consiste à élucider la morphologie ainsi que les modifications structurales produites au niveau de la surface des différents échantillons du bois de cèdre et d'arganier d'origines marocaines par MEB-EDS. L'analyse ayant aussi pour objectif de

comparer la structuration des deux espèces étudiées et de déduire les différences les plus importantes pour pouvoir les comparer avec les résultats obtenus par d'autres techniques d'analyse IRTF, Raman et DRX (chapitres III et IV). La présente recherche a été entreprise sur des échantillons de bois Marocain pour évaluer leur degré de détérioration sans causer aucun dommage sur leur apparence et l'intégrité de leurs surfaces. La technique s'est avérée extrêmement utile dans le cas de développement de traitements efficace de conservation afin de préserver ces matériaux historiques pour les générations futures et d'éviter leur disparition par la suite en quelques années puisqu'il reflète l'identité du peuple Marocain.

A. Analyse par microscopie MEB-EDS du bois de cèdre

I. Caractérisation du bois de cèdre à l'état non dégradé par MEB-EDS

I.1. Caractérisation morphologique du bois de cèdre à l'état non dégradé par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface des échantillons de bois en se basant sur l'observation à haute résolution des différentes images obtenues. L'étude, la structure morphologique de quatre échantillons à l'état non dégradé a été conduite sous fort grossissement (x2000) et dont les micrographes MEB sont illustrés au niveau de la figure V.1. Les images ont montré la présence d'une structure fibreuse vasculaire homogène avec des fibres présentant des formes et des dimensions différentes. La structure fibreuse est formée de minces cellules orientées dans le même sens (marquées par des flèches en Fig. V.1 : C₂ et C₄) et disposées en rangée longitudinale. Les cellules minces (appelées les trachéides) sont caractéristiques de matériaux de bois résineux (tendre). Il est à noter que l'absence de l'hétérogénéité structurelle dans les micrographes de ces deux échantillons à l'état non dégradé (Fig. V.1: C₂ et C₄), est due à l'absence d'effet des facteurs physiques (température) résultant des forces mécaniques qui déforment la structure anatomique de ces matériaux en présence du processus de dégradation naturelle.

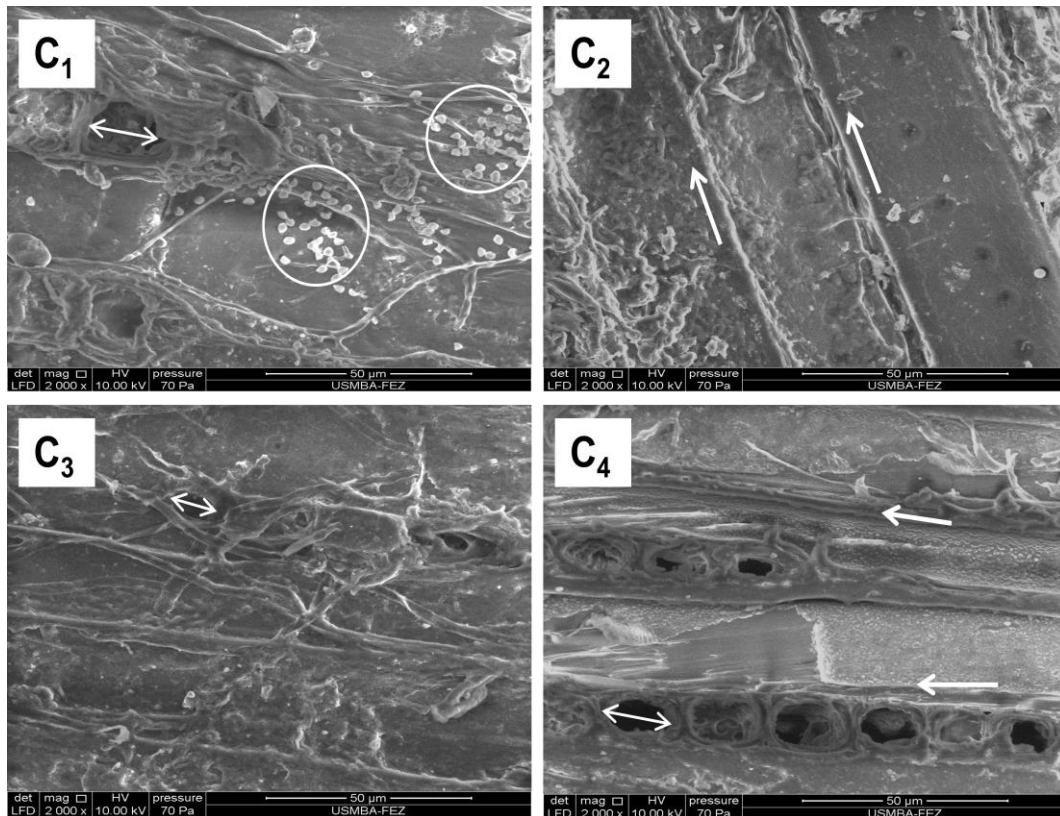


Figure V.1: Micrographes MEB de 4 échantillons de bois de cèdre à l'état non dégradé (C₁: 21^{ème}, C₂: 19^{ème}, C₃: 17^{ème} et C₄: 16^{ème} siècle) avec grossissement $\times 2000$.

Le diamètre des trachéides dans l'échantillon récent du 21^{ème} siècle (Fig. V.1: C₁) est de 16 μm qui subit une augmentation jusqu'à atteindre une valeur allant de 14 à 18 μm pour l'échantillon du 16^{ème} siècle (fig. 61 : C₄). En se basant sur leurs images MEB, chaque trachéide contient de nombreuses cavités qui souvent suivent une orientation hélicoïdale. Sous des conditions environnementales défavorables, les diamètres de ces cavités sont étendus et présentent une forme irrégulière résultant des déformations au niveau des bordures de fibres (Fig. V.1: C₁ et C₄). En archéologie, cet effet a poussé les chercheurs et les scientifiques à se concentrer sur l'étude de la forme de ces trous, qui peuvent varier d'un conifère à un autre, et qui vont être utilisés pour la caractérisation microscopique des matériaux résineux.

L'évaluation microscopique a permis aussi de renseigner sur la présence des attaques biologiques du bois. La colonisation des spores fongiques a été observée sur les deux clichés MEB de l'échantillon récent du 21^{ème} siècle (marqué par les cercles en Fig. V.1: C₁) et celui du 19^{ème} siècle (Fig. V.1: C₂). Au niveau de l'échantillon C₁, les spores des champignons ont couvert une surface importante (marqué avec des cercles) et les colonies sont apparues sous forme de couches plates sur la surface de l'échantillon. En microscopie, les structures porteuses de spores sont constituées de ramifications lâches. Ces changements peuvent

généraliser des sites réactifs abondants à la surface des fibres permettant d'améliorer ainsi l'accessibilité des enzymes et augmenter la saccharification enzymatique [252].

L'attaque du bois par les champignons cellulolytiques permet de produire de l'exo- et l'endo- β -1,4-glucanase responsables de la décomposition de la cellulose [253]. La première attaque initialement les formes plus ordonnées de la cellulose native, quant à la seconde, elle s'intéresse à attaquer la chaîne courte de cellobiose [254].

Par ailleurs, les champignons destructeurs du bois peuvent métaboliser les constituants du bois riche en carbone et produire différentes structures fruitières libérant un grand nombre de spores dans la nature [179]. Ceci permet d'appuyer notre raisonnement sur la forte dégradation biologique de nos échantillons.

Généralement, le bois est naturellement résistant aux attaques fongiques, à cause de la présence d'une forte concentration d'extractibles; néanmoins, l'exposition à des conditions environnementales non contrôlées pendant des années passées, aurait pu entraîner une réduction importante de la quantité de ces extractibles, rendant ainsi le bois moins résistant à la détérioration naturelle.

I.2. Caractérisation élémentaire du bois de cèdre à l'état non dégradé par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

L'analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS) a permis de déterminer la composition et la distribution des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé [255], et elle est considérée comme technique complémentaire au MEB ainsi qu'aux autres techniques présentes précédemment comme la spectroscopie IRTF, Raman et DRX.

Les résultats des analyses EDS de quatre échantillons du bois de cèdre à l'état non dégradé sont regroupés dans le tableau V.1, et les spectres (EDS) sont présentés dans l'annexe 1. Les résultats illustrent clairement la présence de constituants majeurs dans tous les échantillons analysés qui sont l'oxygène (O), suivi de l'azote (N) et le carbone (C). L'oxygène et le carbone proviennent de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine comme macromolécules majeures. D'autres constituants mineurs comme le Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca et Fe ont été identifiés à l'état de traces avec un pourcentage qui ne dépasse pas le 1%.

Tableau V.1: Résultats EDS de 4 échantillons de bois de cèdre à l'état non dégradé (C₁: 21^{ème}, C₂: 19^{ème}, C₃: 17^{ème} et C₄: 16^{ème} siècle).

Échantillon / Élément (%)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
C	10,64	10,61	27,87	8,77
N	42,84	43,59	40,71	42,86
O	43,45	42,36	29,72	43,94
Na	0,25	0,30	0,26	0,57
Mg	0	0,29	0,06	0,47
Al	0,36	0,13	0,12	0,39
Si	0,51	0,35	0,09	0,22
Cl	0,24	0,53	0,19	0,55
K	0,53	0,79	0,27	0,64
Ca	0,71	0,58	0,30	0,69
Fe	0,47	0,47	0,40	0,91
Total	100%	100%	100%	100%

Le pourcentage en oxygène dans l'échantillon C₄ a diminué de 43.94 % jusqu'à atteindre une valeur de 29.72% pour l'échantillon C₁ du 17^{ème} siècle. Ceci peut être lié à la dégradation de la fraction cristalline de la cellulose dont les atomes d'oxygène présents dans les liaisons β -glycosidiques, cycles pyranose et sous forme de groupements hydroxyles formant la structure semi-cristalline tri-dimensionnelle (supermoléculaire) responsables des liaisons hydrogènes *intra*- et *inter*- chaîne.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Selarka et al. 2013 [190] lors de l'évaluation des changements produits au niveau de la microstructure de la cellulose à l'état cristallin. Ces auteurs ont imputé la diminution notable de cristallinité à l'affaiblissement de la rigidité entre chaînes menant à la destruction des liaisons *inter*- et *intra*- moléculaires. Il est à signaler que la perte de cristallinité est directement liée à la solubilité d'eau [251].

II. Étude de l'effet de la dégradation naturelle sur le bois de cèdre

II.1. Analyse morphologique du bois de cèdre à l'état dégradé par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'obtenir des informations complémentaires sur la nature et la structure des matériaux identifiés en étudiant les changements morphologiques survenus sur leurs fibres lignocellulosiques exposés aux différents facteurs de dégradation naturelle. Cependant, une image floue a été obtenue lors de l'analyse de ces échantillons à leur état dégradé (C₁' , C₂' , C₃' et C₄') à cause de l'émission intense des électrons au niveau de leurs surfaces. Cette émission pourrait être due à l'accumulation des charges négatives qui proviennent des impuretés de l'air, des micro-organismes, des champignons... Cependant, un procédé de métallisation a été appliqué pour rendre l'échantillon conducteur d'électrons en évitant la présence de cette accumulation.

En utilisant un grossissement de $\times 2000$, les micrographes électroniques obtenus se sont avérés très informatifs pour l'analyse de la structure fibreuse des échantillons et l'évaluation de leur état de dégradation. La figure V.2 illustre les clichés MEB de quatre échantillons du bois de cèdre à l'état dégradé (C₁' : 21^{ème}, C₂' : 19^{ème}, C₃' : 17^{ème} et C₄' : 16^{ème} siècle).

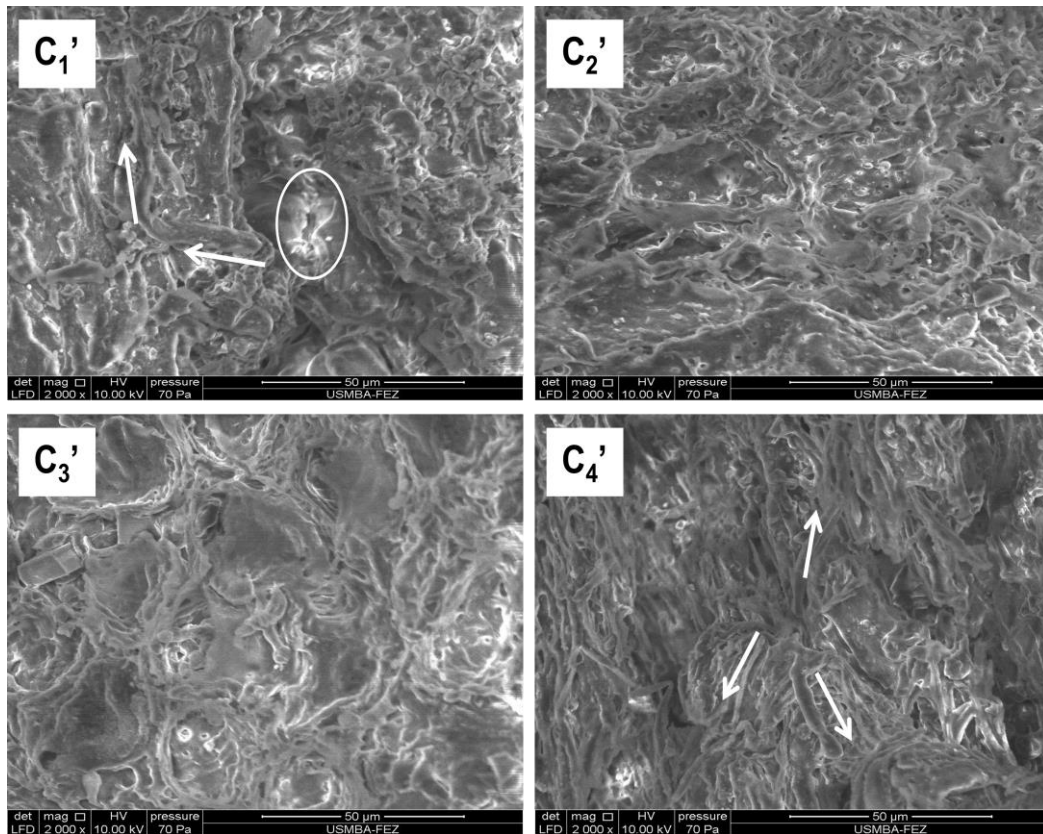


Figure V.2: Micrographes MEB de quatre échantillons de bois de cèdre à l'état dégradé (C_1' : 21^{ème}, C_2' : 19^{ème}, C_3' : 17^{ème} et C_4' : 16^{ème} siècle) avec grossissements $\times 2000$.

Les résultats MEB des quatre échantillons de bois de cèdre à l'état dégradé ont montré des modifications au niveau de la microstructure lors du processus de dégradation naturelle; les fibres semblent être distribués d'une manière aléatoire sans aucune orientation ni direction précise avec quelques ruptures de structure.

La présence de surface hétérogène dans diverses régions ainsi que la répartition des fibres dans différentes directions (indiqués par les flèches) ont été observés sur la figure 63 (Fig. V.2: C_1' et C_4'). Cette hétérogénéité augmente en fonction du vieillissement de l'âge de l'échantillon en passant du plus récent C_1' au plus vieux C_4' indiquant l'impact de différents types de dégradation (physiques, chimiques et biologiques) sur la matrice lignine-carbohydrates. Ce résultat est justifié par l'augmentation significative de l'angle du contact dynamique avec l'âge de l'échantillon (Fig. V.2: C_4').

La présence d'une structure ouverte a été signalée au niveau de la figure V.2: C_1' et C_4' indiquant l'affaiblissement d'une partie des liaisons hydrogènes responsables de la pénétration des molécules d'eau dans les fibres cellulosiques. Ce résultat a été confirmé par les travaux de Tamburini et al. [36].

Les figures V.1: C₄ et V.2: C₄' ont montré une détérioration avancée de la structure des microfibrilles de l'échantillon du 16^{ème} siècle qui s'est avéré extrêmement vulnérable en raison de son âge avancé et de la contribution des microorganismes, qui étaient probablement actifs depuis plusieurs années. Durant les stades avancés de dégradation du bois par les champignons, les fibres se matérialisent sous forme de pores creux. Il est très important de noter que les attaques biologiques n'affectent pas seulement la structure du bois, mais également la composition élémentaire de surface montrant différents degrés de pénétration.

Généralement, la dépolymérisation par hydrolyse des macromolécules de bois (cellulose) se fait par l'intermédiaire de l'enzyme cellulase chez les bactéries qui facilite la pénétration de la liaison β -(1-4) en hydrolysant la paroi cellulaire de l'échantillon analysé et produisant le β -glucose β -glucane servant de renseignements sur le stade avancé de la détérioration du bois résineux causé par la pourriture brune [179].

II.2. Analyse élémentaire du bois de cèdre à l'état dégradé par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

Les résultats d'analyse élémentaire du bois de cèdre à l'état dégradé regroupés dans le tableau V.2 et présentés dans l'annexe 2, ont montré que les échantillons sont constitués majoritairement de carbone (C) et l'oxygène (O) comme principaux constituants de la cellulose, hémicellulose et lignines. Les autres éléments détectés à l'état de trace sont: Al, Si, K et Ca et Fe ; sont probablement dus aux extractibles et ou à la présence d'impuretés à la surface du bois analysé

En comparant les résultats EDS des tableaux V.1 et V.2 (échantillons à l'état non dégradé et dégradé), un changement notable en lieu au niveau des structures élémentaires du même échantillon de même âge avec diminution du taux de carbone C et d'oxygène dépendant de l'âge de l'échantillon qui augmente selon le temps d'exposition conduisant à une continuité dans la détérioration.

Tableau V.2: Résultats EDS de quatre échantillons de bois de cèdre à l'état dégradé (C₁' : 21^{ème}, C₂' : 19^{ème}, C₃' : 17^{ème} et C₄' : 16^{ème} siècle).

Échantillon / Élément (%)	C ₁ '	C ₂ '	C ₃ '	C ₄ '
C	12,88	7,19	14,79	22,60
N	37,66	37,31	36,93	31,68
O	38,25	53,15	43,60	36,11
Na	0,31	0,29	0,71	0,50
Mg	0,25	0	0,50	0,27
Al	1,97	0,31	0,40	0,78
Si	3,84	0,71	0	2,01
Cl	0,43	0	0,35	0,45
K	1,13	0	0,49	1,42
Ca	1,17	0,45	1,26	1,89
Fe	2,12	0,59	0,98	2,29
Total	100%	100%	100%	100%

Les deux éléments Si et Fe ont été identifiés dans l'échantillon C₁' le plus récent et C₄' le plus dégradé avec de très faibles taux de pourcentages atomiques et massiques d'environ 2% indiquant la mise en place d'une éventuelle contamination due aux impuretés.

Sur tous les échantillons analysés, aucun des éléments suivants : Na, Mg et Cl n'a été détecté prouvant ainsi l'absence de certains traitements spécifiques de conservation de bois. L'absence du carbonate de calcium [CaCO₃] et du carbonate de magnésium [MgCO₃] fréquemment utilisés dans les industries du bois a été confirmée.

Les spectres EDS des deux échantillons le plus récent et le plus dégradé (C₁' et C₄') ont révélé la présence du Si avec un taux très faible dû éventuellement à des impuretés (contamination). La détection du Fe avec une teneur de 2% suggère que cet élément peut provenir d'impuretés (contaminants de l'environnement) ou au faible taux d'éléments minéraux constituant le bois.

B. Analyse par microscopie MEB-EDS du bois d'arganier

I. Caractérisation du bois d'arganier à l'état non dégradé

I.1. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin de caractériser la structure morphologique typique du bois d'arganier et ainsi comprendre les changements produits au cours du processus de dégradation naturelle. Les micrographes MEB de tous les échantillons de bois sont illustrés au niveau de la figure V.3. Il est à noter que ces micrographes ont été étudiés en utilisant une haute résolution supérieure (grossissement x 1000).

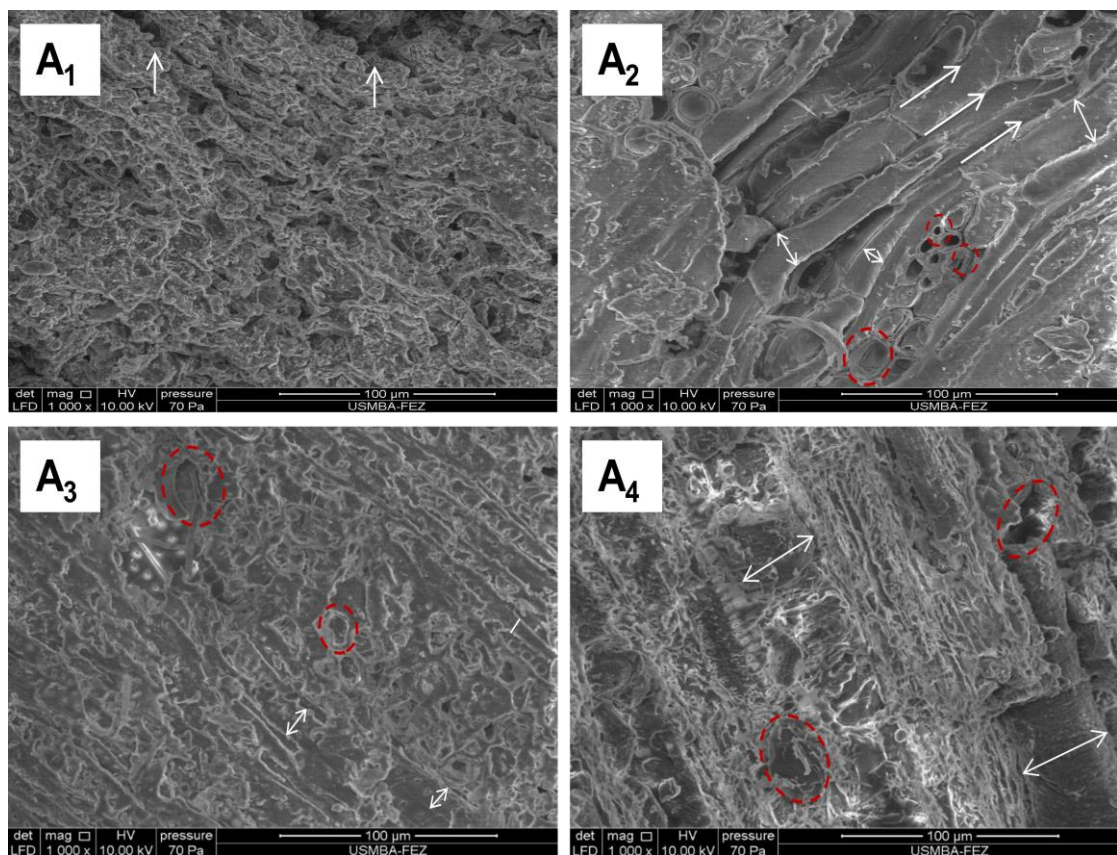


Figure V.3: Micrographes MEB de quatre échantillons du bois d'arganier à l'état non dégradé (A₁: 21^{ème}, A₂: 20^{ème}, A₃: 18^{ème} et A₄: 17^{ème} siècle).

Les analyses MEB ont montré la présence d'une structure fibreuse formée de faisceaux vasculaires de différentes dimensions avec une répartition hétérogène des fibres. Il est à noter que la présence de nombreux vides manifestés dans l'échantillon récent A₁ (21^{ème} siècle) sont liés à la porosité du bois analysé.

La présence de vaisseaux bordés et non bordés illustrés par cercle rouge (Fig. V.3: A₂, A₃ et A₄) de différents diamètres, allant de 4 à 20 µm pour l'échantillon A₂ (20^{ème} siècle), et de 10 à 18 µm pour l'échantillon A₃ (18^{ème} siècle) jusqu'à atteindre la valeur allant de 34 à 36 µm dans le cas de l'échantillon A₄ (17^{ème} siècle), peut être expliqué par l'effet de l'âge prolongé.

Ces vaisseaux qui apparaissent sous forme de pores sont abondants donnant lieu à la formation de grains de couleur sombre tout à fait différente de celle des grains du bois tendre (résineux) de couleur claire. Ils sont caractéristiques du bois dur (feuillus) permettant de transporter l'eau à l'intérieur du bois et de véhiculer d'autres matières.

Le cliché MEB de l'échantillon A₁ du 21^{ème} siècle (Fig. V.3: A₁) a montré la présence de fibres très proches les unes des autres distribuées aléatoirement avec une porosité irrégulière. Quant à la structure de la paroi cellulaire, elle apparaît très désordonnée avec des fibres se trouvant en premier stade de métamorphose, conférant à l'échantillon une certaine fragilité et donc une dégradation facile de sa structure. Ce résultat est confirmé par les fissures manifestées sur le cliché MEB (Fig. V.3: A₁) en haut de l'image) et qui sont liées plutôt aux dommages résultant lors de la préparation de cet échantillon (traitement par métallisation) qu'au phénomène de dégradation.

L'examen morphologique de l'échantillon A₂ (Fig. V.3: A₂) fournit des informations sur le réarrangement de la cellulose en montrant la présence de nombreux amas de cellulose cristalline clairement visibles de rangées longitudinales. La distribution régulière, organisée en microfibrilles très proches et orientées dans la même direction avec un diamètre moyen compris entre 12 et 20 µm, a été clairement révélée dans l'échantillon A₂ (20^{ème} siècle) et illustré par des flèches de couleur blanches (Fig. V.3:A₂). On peut noter aussi la présence d'une autre phase localisée à gauche de l'image qui serait probablement due aux fractions amorphes. D'autres vaisseaux sont présents avec de différents diamètres allant de 4 µm à 20 µm et sont illustrés par deux cercles de couleur rouges au niveau de la figure V.3.

Les changements morphologiques les plus significatifs ont été manifestés au niveau des surfaces des deux échantillons âgés A₃ du 18^{ème} siècle et A₄ du 17^{ème} siècle (non dégradés et dégradés) et corrélés à la contribution de certains champignons et/ou la longue durée d'exposition aux facteurs de dégradation environnementaux (température, humidité...).

L'altération a été clairement visible sur l'image de l'échantillon A₃ du 18^{ème} siècle (Fig. V.3: A₃) montrant de nombreux dommages sur sa structure et qui peut être imputé à la

fois à l'étape de préparation de l'échantillon (lors de la métallisation) et à la contribution de certains champignons. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de l'intensité des pics de diffraction aux rayons X (chapitre IV de DRX) dépendante des facteurs temps d'exposition et de l'âge de l'échantillon en passant du récent A₁ : CrI=49% au plus ancien A₄ : CrI = 32%, ainsi que les changements apparus sur le spectre IRTF (Fig. III.7 du chapitre III), permettant d'expliquer les dommages survenus dans l'échantillon A₄ du 17^{ème} siècle. L'altération produite est justifiée par la diminution significative des intensités des bandes OH (3700-3150 cm⁻¹), élongation CH (sp³) (3000-2850 cm⁻¹), déformation H-CC et H-CO (1480-1310 cm⁻¹) et COC (1150-880 cm⁻¹) accompagné par la formation des groupements carbonyles C=O (1750-1650 cm⁻¹) indiquant bien son état d'oxydation avancé.

En se basant sur l'examen morphologique de tous les échantillons caractérisés par MEB, le degré d'altération augmente avec l'âge de l'échantillon du récent A₁ au plus âgé (A₄), en fonction de la durée d'exposition au processus de détérioration ainsi que le degré de contribution des champignons aux attaques biologiques, particulièrement dans les échantillons les plus anciens (Fig. V.3: A₃ et A₄). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux des rayons X et de la spectroscopie IRTF.

I.2. Caractérisation élémentaire par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a permis de quantifier les éléments présents au niveau de la surface des échantillons du bois d'arganier et de fournir des informations sur les composés déposés ou formés par contamination de l'environnement ou altération par certains agents de détérioration.

Les résultats EDS (Annexe 3) révèlent que tous les échantillons analysés contiennent une quantité importante de C, N et O comme il est indiqué dans le tableau V.3. La détection des éléments Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca et Fe est possible grâce à la pénétration de la surface des échantillons analysés. Il convient de noter que cette technique ne fournit des informations que pour les éléments de numéro atomique supérieur à 6. Elle ne permet pas de différencier les échantillons de composition élémentaire similaire mais de stœchiométrie différente, notamment lorsqu'ils contiennent des éléments légers (par exemple le carbone, l'oxygène et de l'azote) [256].

Tableau V.3: Résultats EDS de 4 échantillons de bois d'argan à l'état non dégradé (A₁: 21^{ème}, A₂: 19^{ème}, A₃: 17^{ème} et A₄: 16^{ème} siècle).

Échantillon Élément (%)	A₁	A₂	A₃	A₄
C	27,1	14,06	0	1,51
N	-	43,59	37,66	41,18
O	44,49	38,90	53,02	46,90
Na	-	0	-	1,43
Mg	-	0,17	-	0,62
Al	3,96	0	0,30	0
Si	11,09	0,21	1,15	0,21
Cl	-	0,55	1,91	0
K	2,19	0,99	2,01	0
Ca	4,97	0,94	2,81	6,92
Fe	6,21	0,59	1,14	1,23
Total	100%	100%	100%	100%

L'analyse EDS de l'échantillon A₂ datant du 20^{ème} siècle, n'a révélé que la présence de C, N et d'O comme éléments majeurs avec un pourcentage de 14%, 43% et 38%, respectivement, impliquant l'absence des impuretés. Quant aux échantillons A₁, A₃, A₄ datant, respectivement, du 21^{ème}, 18^{ème} et 17^{ème} siècle, les résultats EDS nous ont permis d'observer la présence des éléments à faibles traces liés aux impuretés accumulés au niveau de la surface. La quantité de chaque élément présent, est influencée par différents facteurs à savoir l'âge de l'échantillon, la présence ou l'absence des microorganismes, l'endroit de l'échantillonnage, etc.

En se référant à Manso et al., 2009 la présence de traces de Fe, Cu, Zn et Pb peut s'expliquer en tenant compte du fait que les fibres de cellulose accumulent rapidement les métaux dissous dans l'eau [257], surtout pour les échantillons présents dans des endroits à basse température et donc avec un taux d'humidité élevé.

L'élément C maximum a été affecté de manière significative et a diminué de 27,10% (tableau V.3: A₁) à 1,51% (tableau V.3: A₄) et semble absent pour l'échantillon A₃ (tableau V.3: A₃) datant du 18^{ème} siècle, suggérant la dégradation prononcée des matériaux riches en carbone, et facilement dégradables à savoir la lignine (relativement peu polymérisée), cellulose et l'hémicellulose. Ce résultat est conforme aux résultats obtenus et discutés dans les chapitres précédents (IRTF, Raman et DRX) dont la dégradation avancée est manifestée par la diminution notable de l'intensité des bandes caractéristiques de ces trois polymères présents dans nos échantillons.

II. Étude de l'effet de la dégradation naturelle sur le bois d'arganier

II. 1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB des échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé illustrés au niveau de la figure V.4 nous ont permis d'étudier l'effet de la dégradation naturelle sur leur morphologie de surface. Il apparaît que le processus de dégradation a significativement affecté la structure des fibres avec une destruction notable de la surface des matériaux en bois analysés surtout pour l'échantillon A₃' et A₄' datant, respectivement, du 18^{ème} et 17^{ème} siècle. Ceci est illustré sur la figure V.4: A₃' et A₄' par des flèches et sur la figure par des cercles indiquant les différentes fibres brisées et endommagées. La structure des fibres A₃' (18^{ème} siècle) apparaît plus espacée et plus irrégulière que celle des fibres A₂', ce qui indique la dégradation de fibres celluloses, affectant la paroi cellulaire avec une distorsion apparente des vaisseaux. Les microfibrilles de cellulose et les vaisseaux sont totalement érodés et déformés, ils perdent de leur homogénéité et évoluent vers des pores creux.

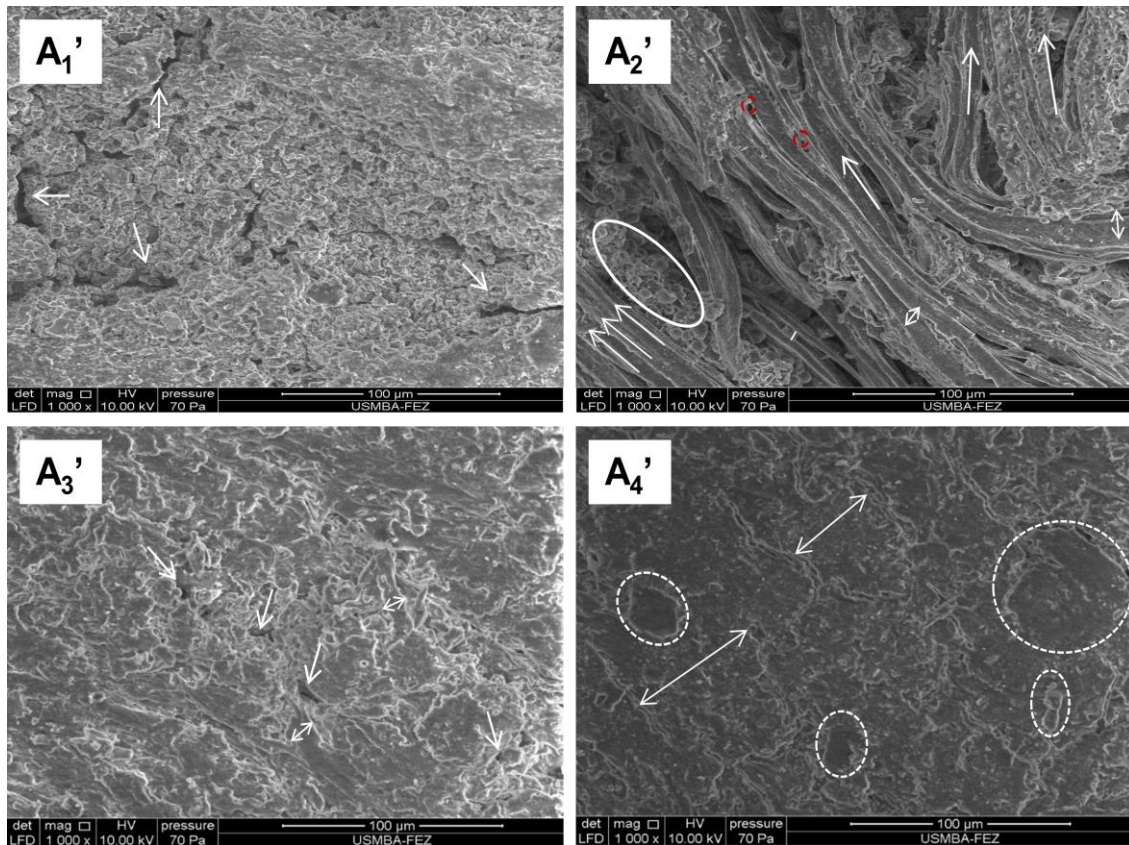


Figure V.4: Micrographes MEB de 4 échantillons de bois d’arganier à l’état dégradé (A₁’ : 21^{ème}, A₂’ : 20^{ème}, A₃’ : 18^{ème} et A₄’ : 17^{ème} si ècle) avec grossissements ×1000.

La détérioration prononcée de l’échantillon A₄’ qui a provoqué une altération extrême des fibres de cellulose, est corrélée avec l’effet de nombreux facteurs, tels que la durée d’exposition au processus de dégradation, facteur responsable de l’altération (humidité, température, UV, polluants atmosphériques, champignons, etc) [258]. L’absence d’une structure claire suggère une forte dépolymérisation de la cellulose impliquant à la fois la fraction amorphe et cristalline (CrI: 25%), ce qui est plus prononcé dans le cas de la phase amorphe et pourrait être corrélé à sa sensibilité au mécanisme l’hydrolyse. Selon Tamburini et al. 2015 [259], l’altération partielle de la structure de bois était corrélée à la dépolymérisation partielle de la cellulose impliquant principalement la formation de la fraction amorphe qui est plus sensible que la cristalline aux effets de l’hydrolyse.

La détermination du diamètre des fibres et des vaisseaux dans les échantillons dégradés les plus anciens (Fig. V.4: A₃’ et A₄’) semble difficile, en raison de la déformation subie par la structure des fibres sous l’effet des forces mécaniques et/ou la présence des impuretés en quantité importante. Ce résultat reflète l’état de dégradation extrêmement vulnérable de ces échantillons surtout pour celui datant du 17^{ème} siècle (Fig. V.4: A₄’).

Les composants endommagés du bois résultent d'une perte de la teneur en molécules de sucre (faiblesse des liaisons hydrogène OH), entraînant une détérioration du cycle glycosidique et la formation du groupe carbonyles C = O, et par conséquent l'instabilité de la structure de bois analysée ce qui conduit à une dépolymérisation des fibres de cellulose de structure moins compacte, suivie d'une destruction de la microstructure et de son emballage ordonné. Les dommages survenus de manière drastique et la sensibilité des échantillons analysés au phénomène de dégradation pourraient être attribués à d'autres facteurs, tels que l'âge avancé de l'échantillon [260], une densité plus faible de la structure et sa fragilité, son élasticité, le changement de la phase cristalline vers une phase amorphe [133], et probablement à un manque de contrainte qui détruit la liaison hydrogène de la structure cristalline [259]. Pour Loyd et al. 2018 [261], le taux de décomposition du bois pourrait être influencé par la synergie de nombreux facteurs, tels que la teneur nutritionnelle en bois, la disponibilité en eau et en oxygène, le taux d'humidité, la température et la densité, etc.

Selon Durmaz et al. 2016 [164], différents types de détérioration des cellules ligneux pourraient se manifester au niveau des parois secondaires en résultant des activités enzymatiques de certains champignons, introduisant par la suite des changements significatifs de la structure chimique des glucides. Cela provient du processus de diffusion de l'activité enzymatique dans la paroi cellulaire secondaire et dépend de la durée d'exposition aux facteurs de détérioration, donc le phénomène de dégradation procède de façon irréversible. En ce qui concerne la biodégradation des matériaux bois par les microorganismes (champignons), il est indispensable de noter que chaque type de champignons est dédié à la dégradation d'une espèce spécifique de bois.

La présence de champignons (colonie de micro-organismes) révélée par l'image MEB de l'échantillon A₂' (zone entourée par une ellipse blanche, Fig. V.4: A₂') contribue en partie aux dommages causés, surtout pour les échantillons vieillis datant du 18 et 17^{ème} siècle (Fig. V.4: A₃' et A₄'), en raison notamment du renforcement de la grande quantité de domaines cristallins par les liaisons hydrogènes, conférant par la suite une certaine stabilité aux fibres de cellulose constituant la microstructure compacte.

Sur le micrographe MEB de l'échantillon dégradé A₂' du 20^{ème} siècle (Fig. V.4: A₂'), on observe la présence des domaines cristallins plus abondants et plus distants avec une nouvelle redistribution et réorganisation, présentant différents réarrangements regroupés sous forme des domaines cristallins étroits réorientés de manière aléatoire (illustré par trois flèches blanches sur la figure V.4: A₂'). Le changement introduit se manifestait au niveau de

la dimension des fibres, avec une valeur de diamètre plus réduite dans le micrographe de l'échantillon A₂' que dans A₂ (entre 10 à 16 µm), et des valeurs de longueur plus élevées dans A₂' que dans A₂, allant de 120 à 170 µm et de 70 à 100 µm, respectivement. Cette observation pourrait s'expliquer par la régénération d'une nouvelle phase cristalline par l'échantillon A₂' manifestée par l'augmentation de son taux de cristallinité (CrI=48%). Ces résultats corroborent avec les résultats de la spectroscopie IRTF, qui ont montré l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 1318 cm⁻¹ caractéristique de la cellulose à l'état cristallin, accompagnée de l'effondrement de certaines bandes cristallines caractéristiques de A₂, donnant naissance à une nouvelle forme cristalline pour l'échantillon A₂' (Fig. III.8, chapitre IRTF).

II.2. Analyse élémentaire par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

L'étude MEB-EDS des surfaces des échantillons du bois d'arganier à l'état dégradé nous a permis de fournir des informations importantes sur leurs structure élémentaire et de caractériser les composés déposés ou formés par contamination de l'environnement et/ou altération par certains agents de détérioration (e.g. champignons). Les résultats illustrés dans le tableau V.4 et l'annexe 4 nous permettent de conclure que le processus de dégradation a affecté certaines concentrations élémentaires. L'absence de C pour l'échantillon récent A₁' est évidente et indique la détérioration (oxydation ou hydrolyse) des différents composants de bois à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine par la formation des nouveaux chromophores. Castro et al. [262], ont rapporté que les analyses spectroscopiques ont déjà montré que les processus de vieillissement induisent la formation de groupes carbonyle ou hydroxyles, en particulier la formation de chromophore, principalement due à l'oxydation de la cellulose ou de la lignine. En ce qui concerne la cellulose, l'oxydation peut provoquer des changements significatives au niveau de sa cristallinité et sa morphologie [102]. Ces résultats sont en totale accordance avec les conclusions tirées de nos résultats IRTF, Raman et DRX (chapitre III, IV et V).

Tableau V.4: Résultats EDS de 4 échantillons de bois d'arganier à l'état dégradé (A₁' : 21^{ème}, A₂' : 20^{ème}, A₃' : 18^{ème} et A₄' : 17^{ème} siècle).

Échantillon Élément (%)	A ₁ '	A ₂ '	A ₃ '	A ₄ '
C	0	6,47	28,54	5,56
N	28,85	31,97	38,90	41,39
O	49,19	48,17	30,22	46,27
Na	0	-	0	-
Mg	0	-	0,14	-
Al	2,08	1,08	0,05	0
Si	6,97	4,71	0,20	0,32
Cl	0,72	0,82	0,40	1,44
K	2,54	1,55	0,54	1,69
Ca	5,87	1,85	0,56	2,04
Fe	3,77	3,37	0,45	1,31
Total	100%	100%	100%	100%

Le spectre EDS obtenu par l'échantillon A₃' âgé de huit siècles révèle l'absence de tous les éléments en traces (Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca et Fe) provenant d'une contamination et/ou des charges minérales. Cependant, la présence de ces éléments en faible quantité dans les spectres EDS échantillons A₁', A₂', A₄' est probablement due à la présence de plusieurs communautés biologiques qui peuvent favoriser une dégradation généralisée ; chaque microorganisme ayant des profils enzymatiques distincts et différentes manières d'agir. Généralement, les structures des hémicelluloses sont facilement hydrolysables par rapport à la cellulose et donc l'activité enzymatique dans les hémicelluloses était supérieure à celle dans la cellulose. Certaines études ont montré que bien que le xylane soit plus complexe que la cellulose, étant donné que ce polymère ne forme pas de structures compactes, ceci facilite l'accès aux enzymes hydrolytiques [260].

La diminution de Ca avec l'augmentation de l'âge de l'échantillon et le degré de dégradation (de 5% pour A₁' à 1% pour A₄') pourrait provenir de la production d'énormes complexes enzymatiques, capables de dégrader la cellulose cristalline en éliminant le Ca. Ce résultat est confirmé par la diminution notable de l'indice de cristallinité CrI % (chapitre DRX) et des bandes IRTF caractéristiques de la cellulose cristalline (chapitre IRTF).

Les valeurs importantes de la quantité de l'azote qui augmente en fonction de l'âge de l'échantillon suivant l'ordre A₁' < A₂' < A₃' < A₄' (28 % < 31 % < 38% < 41%) sont probablement dues à la fixation d'azote qui provient de la surface de l'échantillon.

C. Étude comparative

I. Comparaison morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le bois de cèdre (bois résineux) diffère du bois d'arganier (bois feuillus) par plusieurs aspects, comme les dimensions de fibre et la composition chimique des composants (cellulose et lignine). L'étude comparative par MEB des deux espèces de bois (Fig. V.5) nous a permis de déduire la différence morphologique (échelle microstructurale) et met en évidence quelques explications pour la résistance de chaque espèce de bois au phénomène de la dégradation naturelle. En se basant sur les clichés MEB illustrés dans la figure V.5, la structure morphologique du bois de cèdre (bois résineux) est simple constituée d'éléments fondamentaux toujours présents, à savoir : les trachédes verticales et les rayons ligneux. D'après El Azzouzi et René 1998[9], les rayons ligneux sont nombreux dans le bois de cèdre de l'Atlas. Ils sont unisériés ou bisériés (ne comportant qu'une seule cellule) et les canaux sont résinifères. Cependant, le bois d'arganier (bois feuillus) possède une structure plus complexe par rapport à celle du bois de cèdre (bois résineux), car elle comprend également des vaisseaux et des rayons multisériés (comportant plusieurs cellules en hauteur et en largeur). Basant sur les travaux de la littérature, on peut confirmer que le bois de cèdre est appartient à l'essence des résineux cependant le bois d'arganier appartient à celle des feuillus [263].

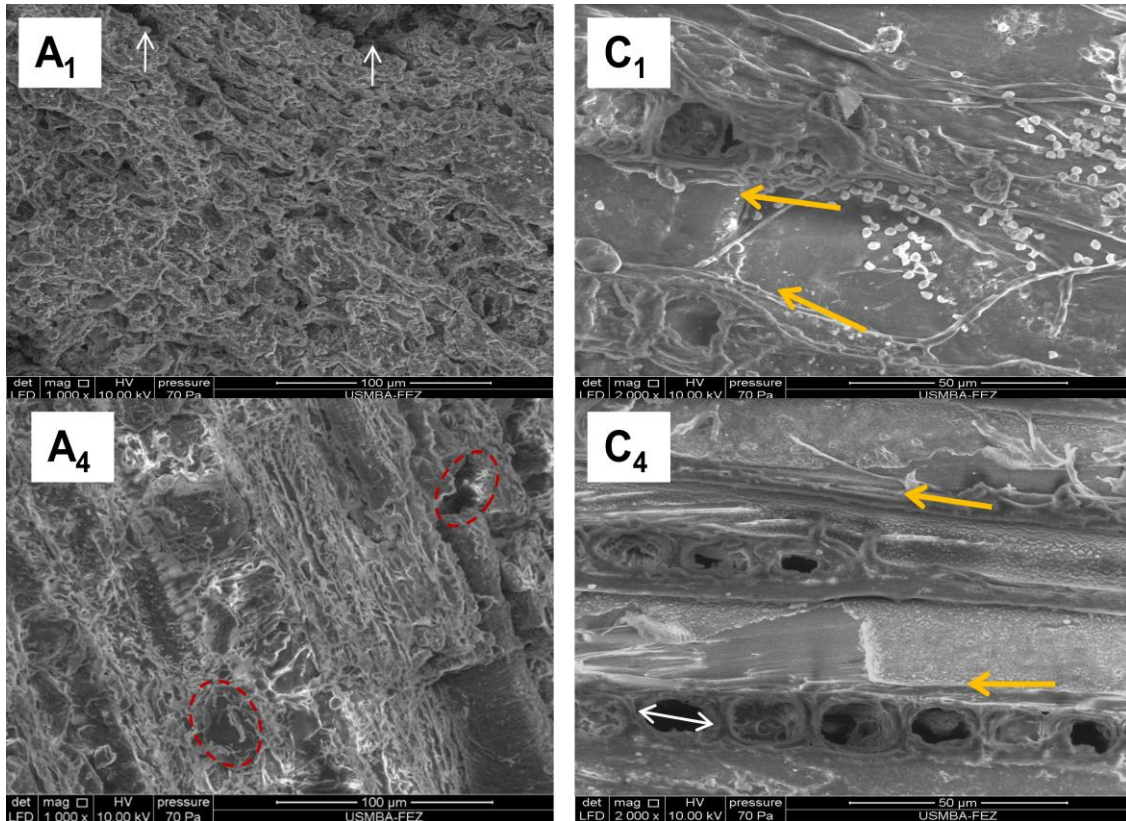


Figure V.5: Comparaison morphologique par MEB de 2 échantillons récents du bois de cèdre et d'arganier à l'état non dégradé (A₁ et A₄: 21^{ème} et 17^{ème} siècle respectivement ; C₁ et C₄ : échantillons du bois de cèdre datant du 21^{ème} et 16^{ème} siècle respectivement).

Les images MEB illustrées sur la figure V.6 fournissent des informations détaillées sur les modifications morphologiques induites par le processus de dégradation naturelle. Pour les deux espèces de bois, la taille des fibres de cellulose augmente avec l'augmentation de l'âge de l'échantillon, tandis que la structure se dégrade progressivement et devient plus hétérogène. La détérioration avancée a été observée pour des échantillons datant du 16^{ème} siècle pour le bois de cèdre, et l'échantillon datant du 17^{ème} siècle pour le bois d'arganier.

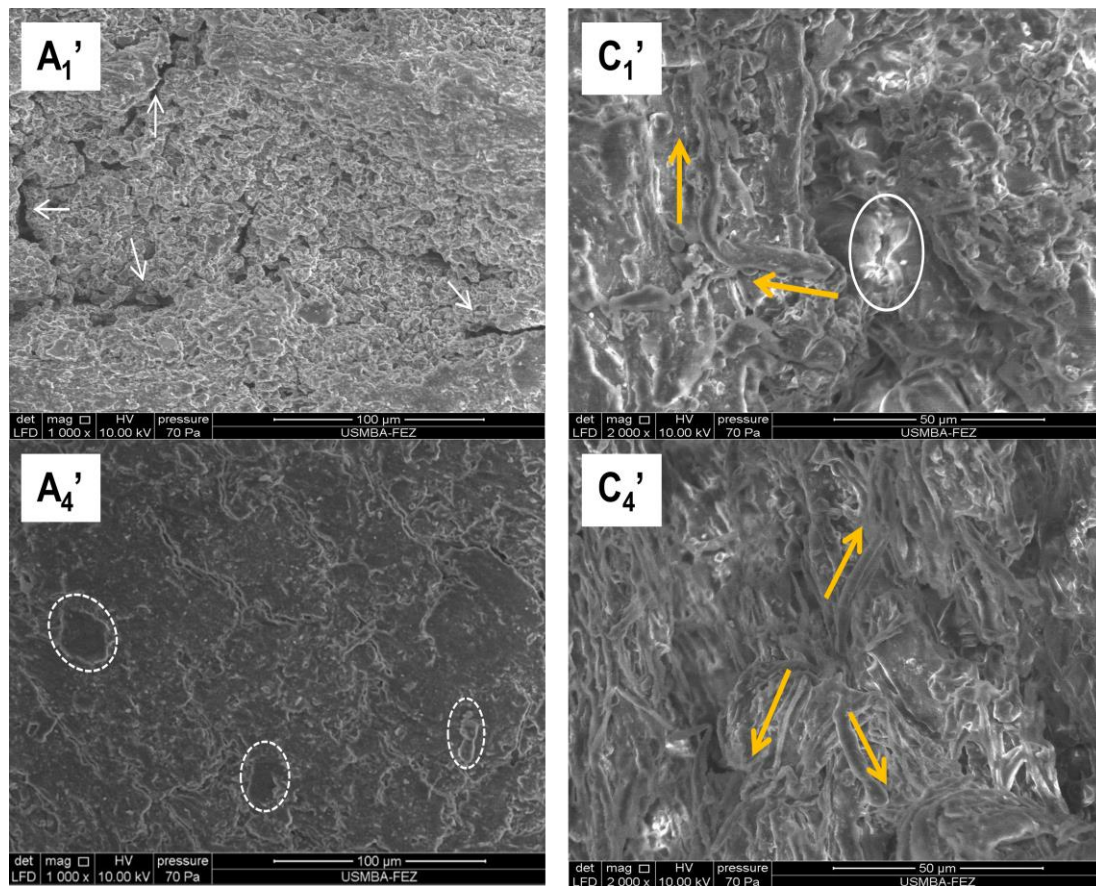


Figure V.6: Comparaison morphologique par MEB de 2 échantillons vieillis du bois de cèdre et arganier à l'état dégradé (A₁' et A₄' : bois d'arganier du 21^{ème} et 17^{ème} si ècle respectivement ; C₁' et C₄' : bois de cèdre du 21^{ème} et 16^{ème} si ècle respectivement).

Il est à noter, que pour une meilleure comparaison morphologique, la structure anatomique de deux espèces de bois doit être étudiée selon les trois plans d'observation (tangentielle, transversale et radiale). En revanche, dans notre cas, on n'a pas la possibilité de prendre plus de deux échantillons pour chaque matériau en bois en raison de leur rareté.

Pour les matériaux du même âge, l'altération est plus prononcée sur les surfaces dégradées que celles non dégradées, en raison du taux de distorsion qui se manifeste aussi bien par les échantillons les plus anciens (appartenant au 17^{ème} et 16^{ème} si ècle) que par les autres qui sont plus récents (appartenant au 21^{ème} et 20^{ème} si ècle).

L'espèce de bois considérée (bois des résineux ou des feuillus) est un aspect important qui peut de façon significative affecter le taux de dégradation de bois. On remarque même en présence d'un processus de dégradation avancé que l'échantillon du bois de cèdre datant du 16^{ème} si ècle (Fig. V.6: C₄') présente une structure claire et simplement exploitée, alors qu'aucune information importante ne peut être tirée du micrographe de l'échantillon du bois

d'arganier datant du 17^{ème} siècle (Fig. V.6: A₄'). Compte tenu de ces résultats, il devient possible de confirmer à nouveau que le bois de cèdre est plus résistant aux différents mécanismes de dégradation que l'arganier. C'est pour cette raison que le bois de cèdre propose un éventail d'objets de décoration marocaine (table, chaise, salon, fauteuil, etc), et s'impose pour les réalisations architecturales des plafonds des monuments, des palais, des mosquées, etc.

II. Comparaison élémentaire par spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

L'analyse EDS a mis en évidence la différence entre le bois de cèdre et d'arganier à l'état non dégradé en se basant sur leur composition élémentaire. Le tableau V.5, fournis par les mesures EDS des échantillons récents et vieillis des deux espèces en bois (Annexe 5), ont permis de détecter la présence du carbone et oxygène comme éléments majeurs des principales macromolécules constituant la paroi cellulaire (cellulose, hémicelluloses et lignine) des différents tissus retrouvés dans les deux espèces en bois mais avec des proportions pondérales qui varient peu du bois de cèdre à l'arganier. Les composants mineurs à faible poids moléculaire tels que les matières extractibles et les minéraux sont plus spécifiques en termes de quantité et de type en fonction de l'espèce considérée. Ces composants mineurs, bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage de la masse du bois, peuvent avoir une influence importante sur ses propriétés chimiques, physiques et particulièrement sur sa durabilité. Les éléments minéraux (Al, Si, K, Ca, Fe) étant révélés juste par le spectre EDS l'échantillon A₁' du bois d'arganier elle ne sera pas un critère discuté pour différencier le bois de cèdre de celui de l'arganier. Pour le bois d'arganier, la diminution notable et rapide de pourcentage massique en carbone de 27% à 1% (tableau V.5: A₁ et A₄) en passant de l'échantillon le plus récent A₁ à celui le plus vieilli A₄ indique sa destruction rapide durant l'exposition au processus de dégradation. En revanche, le cèdre présente un pourcentage en carbone qui diminue légèrement (de 10 % pour C₁ à 2% pour C₄) en passant de l'échantillon le plus récent C₁ à celui le plus vieilli C₄ (tableau V.5: C₁ et C₄).

Tableau V.5: Étude comparative par EDS entre les 2 échantillons récents du bois de cèdre et arganier à l'état non dégradé (A₁ et A₄: bois d'arganier du 21^{ème} et 17^{ème} siècle respectivement ; C₁ et C₄ : bois de cèdre du 21^{ème} et 16^{ème} siècle respectivement).

Échantillon Élément (%)	A ₁	A ₄	C ₁	C ₄
C	27,1	1,51	10,64	8,77
N	-	41,18	42,84	42,86
O	44,49	46,90	43,45	43,94
Na	-	1,43	0,25	0,57
Mg	-	0,62	0	0,47
Al	3,96	0	0,36	0,39
Si	11,09	0,21	0,51	0,22
Cl	-	0	0,24	0,55
K	2,19	0	0,53	0,64
Ca	4,97	6,92	0,71	0,69
Fe	6,21	1,23	0,47	0,91
Total	100%	100%	100%	100%

En ce qui concerne la comparaison élémentaire des échantillons à l'état dégradé illustrée dans le tableau V.6 et présentés dans l'annexe 6, le cèdre présente un pourcentage en carbone allant de 12 % (pour l'échantillon récent C₁) à 22% (pour l'échantillon le plus dégradé C₄), tandis que l'arganier présente un pourcentage ≤ 5 , ce qui implique la fragilité de cette dernière espèce de bois aux mécanismes de dégradation que ce soit chimique, physique ou biologique. Il apparaît donc que le bois de cèdre (bois résineux) était plus résistant au processus de dégradation que le bois d'arganier, dû à la richesse du premier en guaïcyle (alcool coniférylique) qui est difficilement dégradable. Cette hypothèse est déjà confirmée par Nanou et al. 2018 [264] et Pedersen et al. 2016 [193] dans leurs études dédiées à l'investigation des effets de la dégradation sur la structure des lignines provenant du bois de résineux et du bois des feuillus.

Tableau V.6: Étude comparative par EDS entre les 2 échantillons récents du bois de cèdre et arganier à l'état non dégradé (A₁' et A₄' : bois d'arganier du 21^{ème} et 17^{ème} siècle respectivement ; C₁' et C₄' : bois de cèdre du 21^{ème} et 16^{ème} siècle respectivement).

Échantillon / Élément (%)	A ₁ '	A ₄ '	C ₁ '	C ₄ '
C	0	5,56	12,88	22,60
N	28,85	41,39	37,66	31,68
O	49,19	46,27	38,25	36,11
Na	0	-	0,31	0,50
Mg	0	-	0,25	0,27
Al	2,08	0	1,97	0,78
Si	6,97	0,32	3,84	2,01
Cl	0,72	1,44	0,43	0,45
K	2,54	1,69	1,13	1,42
Ca	5,87	2,04	1,17	1,89
Fe	3,77	1,31	2,12	2,29
Total	100%	100%	100%	100%

La comparaison de la composition élémentaire entre les deux espèces en bois par analyse quantitative en EDS n'est pas vraiment efficace, puisque cette méthode d'analyse n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

Conclusion

Les analyses effectuées par MEB-EDS nous ont permis d'étudier la morphologie de la structure des fibres ainsi que la composition élémentaire, soulignant ainsi l'effet de la dégradation naturelle de ces dernières. Le choix de l'utilisation de cette technique analytique s'est basé sur leur aspect non destructif permettant la caractérisation morphologique des échantillons tout en préservant leur intégrité et leur aspect esthétique.

L'analyse morphologique par MEB a montré que le bois de cèdre, qui est un bois résineux, présente une structure simple caractérisée par la présence des trachéides responsable du transport de la sève avec des rayons ligneux unisériés ou bisériés. Cependant, la structure du bois d'arganier, qui est un bois feuillu, est tellement complexe caractérisée par la présence des vaisseaux et des rayons multisériés.

Les changements morphologiques de différents échantillons et leur état de dégradation ont été analysés avec la microscopie MEB. Les résultats montrent que l'effet du processus de dégradation naturel apparaît plus prononcé au niveau des surfaces des échantillons anciens que les récents, et entraîne une détérioration de la majorité des fibres cellulosiques, en particulier pour l'échantillon datant du 16^{ème} siècle pour le bois de cèdre, et l'échantillon du 17^{ème} siècle pour le bois d'arganier. Cet effet apparaît plus intense sur la structure d'arganier (bois des feuillus) que celle du bois de cèdre (bois des résineux) indiquant la résistance de ce dernier au processus de dégradation.

Quant à l'analyse élémentaire par EDS, les spectres ont révélé la présence du carbone et oxygène comme principaux éléments constituant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pour les deux espèces de bois. La diminution légère en quantité de carbone, en passant de l'échantillon récent à celui le plus vieilli (ancien) du bois de cèdre, alors qu'elle est rapide pour le bois d'arganier, implique et confirme la résistance du bois de cèdre à la dégradation. Les éléments identifiés en faible pourcentage atomiques et massiques tels que l'Al, Si, K, Ca et Fe sont un signe d'une éventuelle contamination des échantillons et d'une réactivité enzymatique provoquée par les microorganismes.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a été consacré à la caractérisation du bois marocain en étudiant quatre échantillons du bois de cèdre (*Cedrus atlantica*) du 16^{ème}, 17^{ème}, 19^{ème} et 21^{ème} siècle, et quatre autres d'arganier (*Argania spinosa*) du 17^{ème}, 18^{ème}, 20^{ème} et 21^{ème} siècle afin d'atteindre les trois objectifs principaux suivants:

- La caractérisation exhaustive des matériaux bois à l'état non dégradé en évaluant leurs propriétés chimiques, structurales, morphologiques et élémentaires ainsi que leurs constituants majeurs tels que la cellulose, l'hémicellulose et les lignines en se basant sur une approche multi-analytique combinant les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (IRTF-ATR) et Raman, diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS).
- L'étude de ces matériaux à l'état dégradé pour prévoir l'effet à long terme de la dégradation naturelle sur leur structure en étudiant les mécanismes réactionnels (oxydation et hydrolyse) impliqués au cours de ce processus en fonction de l'âge de chaque échantillon analysé
- L'étude comparative entre les deux types de bois afin de déterminer la différence au niveau de leur composition chimique, leur morphologie et leur composition élémentaire et conclure le type de bois le plus résistant à la dégradation naturelle.

Notre étude a montré que les techniques analytiques à caractère non destructif utilisés ont permis de caractériser chaque espèce de bois et identifier leur composition tout en préservant leur intégrité. Le recours à ces techniques analytiques est d'une importance primordiale dans l'étude des problèmes concrets posés par la dégradation naturelle des matériaux archéologiques en bois, notamment dans l'évaluation des méthodes de préservation de point de vue protection.

En effet, la caractérisation structurale des deux types de bois s'est avérée essentielle pour pouvoir déterminer leur composition chimique et étudier les processus d'altération responsables de leur dégradation. Quant aux méthodes d'analyses élémentaires, elles ont permis d'appréhender les questions d'identification des impuretés provenant de la pollution environnementale.

L'étude vibrationnelle par les spectroscopies IRTF-ATR et Raman a permis d'identifier la cellulose, l'hémicellulose et la lignine comme composants majeurs constituant les échantillons de deux types de bois analysés. L'effet de la dégradation naturelle sur la structure des échantillons s'est manifesté par la diminution perceptible de l'intensité des bandes IRTF-ATR et Raman attribuées aux composants glucidiques et ligniniques, accompagné de la formation des chromophores (quinone).

L'étude des matériaux par diffraction des rayons X a permis d'identifier la cellulose I_{β} comme phase dominante et d'étudier les effets du processus de dégradation notamment la réduction de la cristallinité de la cellulose native principalement due à l'altération du réseau des liaisons hydrogène *intra-* et *inter-* moléculaires. Quant à l'étude morphologique et élémentaire par MEB-EDS, elle a permis d'évaluer l'altération par l'augmentation de l'hétérogénéité de la structure des microfibrilles et la mise en place des activités enzymatiques des microorganismes.

Nous avons montré que le bois de cèdre (bois des résineux) possède une structure simple caractérisée par la présence des trachédes. Il est majoritairement constitué du noyau guaïcyle (alcool coniférylique) qui est plus résistant au processus de dégradation naturelle que la matrice guaïcyle-syringyle (alcool coniférylique et sinapylique) du bois d'arganier (bois des feuillus) qui est caractérisée par une structure plus complexe due à la présence des vaisseaux.

Compte tenu de ces résultats, il devient possible de confirmer à nouveau que le bois de cèdre est très résistant aux différents mécanismes de dégradation que l'arganier. C'est pour cette raison que le bois de cèdre propose un éventail d'objets de décoration marocaine et s'impose pour les réalisations architecturales des plafonds des monuments, des palais, des mosquées, etc.

Concernant les perspectives, il serait intéressant de compléter la démarche de caractérisation en effectuant une analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C à l'état solide (CP/MAS ^{13}C -NMR) et par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Ceci a pour but de confirmer les résultats obtenus par les quatre méthodes (IRTF, Raman, DRX et MEB-EDS) utilisés dans le cadre de ce travail et mieux comprendre la variation des propriétés structurales et élémentaires des matériaux analysés en fonction du temps. On devrait aussi approfondir les connaissances sur la différence entre bois dur et tendre, en étudiant d'autres espèces de bois de nature archéologique. Ceci permettrait de

mieux évaluer le potentiel d'utilisation de chaque espèce pour des nouvelles applications plus lucratives.

Il serait indispensable de développer les traitements de conservation efficaces et planifier la politique de sauvegarde préventive appropriée de ces matériaux archéologiques en vue de les préserver pour les générations futures et d'éviter leur disparition par la suite en quelques années puisqu'ils reflètent l'identité du peuple Marocain.

Les perspectives qui ont été ouvertes par ce travail de thèse, étant le premier du genre à lever le voile sur l'étude du bois archéologique marocain en vue de le sauvegarder, n'auraient pu voir le jour sans une forte coopération interdisciplinaire aussi bien entre nous communauté des chimistes et communauté de conservateurs-restaurateurs. Nous espérons en tirer le meilleur bénéfice.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Ben-Ncer and N. Lahbil, “Définition du patrimoine culturel et ses composantes”, Document consensuel de référence, Ministre de la Culture, Maroc, 2010.
- [2] F. Benhamou and D. Thesmar, “Valoriser le patrimoine culturel de la France,” Direction de l’Information Légale et Administrative, Paris, 2011 - ISBN : 978-2-11-008595-5, 2011.
- [3] P. Jirásek and H. J. Harras, “La protection du patrimoine culturel,” *Les Nouv. l’ICOM*, vol. 57, p. 22, 2004.
- [4] R. Rowell, “The chemistry of solid wood,” *Advances in chemistry*, series n° 207, American Chemical Society, New-York, 1984.
- [5] C. Kevin, “Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l’intensité de traitement, de l’essence et de l’atmosphère,” Thèse de doctorat en Sciences du Bois et des Fibres, Université de Lorraine, France, 2013.
- [6] P. Navi and D. Sandberg, “The thermo-hydro-mechanical processing of wood,” Chapter 5 : “Influence of the THM processing parameters on the mechanical and chemical degradation of wood,” Taylor & Francis Group, 2011.
- [7] J. Damay, “ Développement de nouveaux traitements du bois basés sur le procédé d’impregnation axiale,” Thèse de doctorat en Sciences du Bois et des Fibres, Université de Lorraine, France, 2014.
- [8] R. M. Rowell, “Handbook of wood chemistry and wood composites,” CRC Press, pp. 446, 2005.
- [9] K. El Azzouzi and K. René, “Propriétés technologiques du bois de cèdre de l’Atlas (*Cedrus atlantica* Manetti),” *For & méditerranéenne*, vol. 19, no. 1, pp. 11–33, 1998.
- [10] P. Quézel and S. Santa, “Nouvelle flore de l’Algérie et des régions désertiques,” CNRS, Paris, vol. 2, pp. 1170, 1962-1963.
- [11] A. M. Saab, F. Y. Harb and W. A. Koenig, “Essential oil components in heart wood of *Cedrus libani* and *Cedrus atlantica* from Lebanon,” *Minerva Biotechnol.*, vol. 17, no. 3, pp. 159–161, 2005.
- [12] M. Arbez, P. Ferrandes and N. Uyar, “Contribution à l’étude de la variabilité géographique des Cèdres,” *Ann. Sci. Forest.*, vol. 35, pp. 265–284, 1978.
- [13] M. Brunetti, E. L. De Capua, N. Macchioni and S. Monachello, “Natural durability, physical and mechanical properties of Atlas cedar (*Cedrus atlantica* Manetti) wood from Southern Italy,” *Ann. For. Sci.*, vol. 58, no. 6, pp. 607–613, 2001.
- [14] M. Philippe, “Réflexions sur l’évolution de la flore et de la végétation au Maghreb méditerranéen,” 2000 , Ibis Press, Paris, 117 p. ISBN 2-910728-15-3.
- [15] M. Khatouri and B. Dennis, “Growth-and-yield model for uneven-aged *Cedrus atlantica* stands in Morocco,” *For. Ecol. Manage.*, vol. 36, no. 2–4, pp. 253–266, 1990.
- [16] Y. Kouba, M. Gartzia, A. El Aich and C. L. Alados, “Deserts do not advance, they are created: Land degradation and desertification in semiarid environments in the Middle Atlas, Morocco,” *J. Arid Environ.*, vol. 158, pp. 1–8, 2018.

- [17] D. Kherchouche, S. Slimani, R. Touchan, D. Touati, H. Malki and C. H. Baisan, "Fire human-climate interaction in Atlas cedar forests of Aurès, Northern Algeria," *Dendrochronologia*, vol. 55, pp. 125–134, 2019.
- [18] A. Fidah, N. Salhi, T. Janah, M. Rahouti, B. Kabouchi, A. El Alami, M. Ziani and A. Famiri, "Comparative natural durability of four Mediterranean softwoods against wood decay fungi," *J. Indian Acad. Wood Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 132–137, 2016.
- [19] O. Mhirit, "Le Cèdre de L'atlas à Travers Le Réseau Silva Mediterranea «Cèdre». Bilan et Perspectives," *For & Méditerran éenne*, vol. 10, no. 3, pp. 91–100, 1999.
- [20] K. Copes-Gerbitz, W. Fletcher, J. G. A. Lageard, M. Rhanem and S. P. Harrison, "Multidecadal variability in Atlas cedar growth in Northwest Africa during the last 850 years: Implications for dieback and conservation of an endangered species," *Dendrochronologia*, vol. 56, p. 125599, 2019.
- [21] J. C. Linares, L. Ta ïui, G. Sang üesa-Barreda, J. I. Seco and J. J. Camarero, "Age-related drought sensitivity of Atlas cedar (*Cedrus atlantica*) in the Moroccan Middle Atlas forests," *Dendrochronologia*, vol. 31, no. 2, pp. 88–96, 2013.
- [22] A. Lluveras-Tenorio, A. Andreotti, A. Boujamid, V. Castelvetro, M. Ibnoussina, G. Lorenzetti, M. Raihane, B. Salvadori and M. P. Colombini, "Characterization of the artist's palette from the polychrome decorations of the El Bahia Palace doors (Marrakesh, Morocco)," *J. Cult. Herit.*, vol. 33, no. 10, pp. 213–221, 2018.
- [23] E. Derwich, Z. Benziane and A. Boukir, "Chemical composition and in vitro antibacterial activity of the essential oil of *Cedrus atlantica*," *Int. J. Agric. Biol.*, vol. 12, no. 3, pp. 381–385, 2010.
- [24] F. Bennouna, M. Lachkar, S. El Abed and S. I. Koraichi, "Cedrus atlantica essential oil : Antimicrobial activity and effect on the physicochemical properties of cedar wood Surface," *Moroccan J. Biol.*, vol. 16, no. 16, 2019.
- [25] A. Elias, W. N. Shebaby, B. Nehme, W. Faour, B. S. Bassil, J. El Hakim, R. Iskandar, N. Dib-Jalbout, M. Mroueh, C. Daher and R. I. Taleb, "In Vitro and In Vivo Evaluation of the Anticancer and Anti-inflammatory Activities of 2-Himachelen-7-ol isolated from *Cedrus Libani*," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [26] F. Asmar, S. Hobeika and C. Khater, "Ouadi qadisha ou vall ée sainte et for êt des c èdres de dieu (Horsh Arz el-Rab): Un patrimoine biologique, culturel, historique et religieux," 2005, UNESCO Beirut Office, Beyrouth, Liban.
- [27] A. Fidah, N. Salhi, M. Rahouti, B. Kabouchi, M. Ziani, M. Aberchane and A. Famiri, "Natural durability of *Cedrus atlantica* wood related to the bioactivity of its essential oil against wood decaying fungi," *Maderas. Cienc. y Tecnol.*, vol. 18, pp. 567–576, 2016.
- [28] F. El Babili, J. Bouajila, I. Fouraste, A. Valentin, S. Mauret and C. Moulis, "Phytomedicine Chemical study , antimalarial and antioxidant activities , and cytotoxicity to human breast cancer cells (MCF7) of *Argania spinosa*," *Phytomedicine*, vol. 17, no. 2, pp. 157–160, 2010.
- [29] C. L. Alados and A. El Aich, "Stress assessment of argan (*Argania spinosa* (L.) Skeels) in response to land uses across an aridity gradient: Translational asymmetry and branch fractal dimension," *J. Arid Environ.*, vol. 72, no. 4, pp. 338–349, 2008.

- [30] A. Moukal, "L'arganier, *Argania spinosa* L. (skeels), usage thérapeutique, cosmétique et alimentaire," *Phytotherapie*, vol. 2, no. 5, pp. 135–141, 2004.
- [31] R. Kechairi, M. Ould Safi and B. Benmahiou, "Etude comparative de deux plantations d'*Argania spinosa* (L.) Skeels (*Sapotaceae*) dans le Sahara Occidental Algérien (Tindouf et Adrar)," *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 75, no. 2, pp. 294-308, 2018.
- [32] K. Majourhat, Y. Jabbar, L. Araneda and M. Zeinalabedini, "Karyotype characterization of *Argania spinosa* (L.) Skeel (*Sapotaceae*)," *South African J. Bot.*, vol. 73, no. 4, pp. 661–663, 2007.
- [33] Y. le Polain de Waroux and E. F. Lambin, "Monitoring degradation in arid and semi-arid forests and woodlands: The case of the argan woodlands (Morocco)," *Appl. Geogr.*, vol. 32, no. 2, pp. 777–786, 2012.
- [34] H. S. Sebaa and M. K. Harche, "Anatomical structure and ultrastructure of the endocarp cell walls of *Argania spinosa* (L.) Skeels (*Sapotaceae*)," *Micron*, vol. 67, pp. 100–106, 2014.
- [35] C. Gauvin, "Étude expérimentale et numérique du comportement hygromécanique d'un panneau de bois : Application à la conservation des tableaux peints sur bois du patrimoine," Thèse de doctorat en Mécanique et Génie Civil, Université de Montpellier, France, 2015.
- [36] D. Tamburini, J. J. Łucejko, M. Zborowska, F. Modugno, E. Cantisani, M. Mamonova and M. P. Colombini, "The short-term degradation of cellulosic pulp in lake water and peat soil: A multi-analytical study from the micro to the molecular level," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 116, pp. 243–259, 2017.
- [37] J. Colmars, "Hygromécanique du matériau bois appliquée à la conservation du patrimoine culturel," Thèse de doctorat en Mécanique et Génie Civil, Université Montpellier 2, France, 2012.
- [38] J. Bodig and B. Jayne, "Mechanics of wood and wood composites," Krieger Publishing Company, Floride, pp. 712, 1982.
- [39] A. Haddad, D. Lachenal, A. Marechal, M. Kaid-Harche et G. Janin, "Caractéristiques papetières de la pâte de bois de thuya de Berbérie (*Algérie*) (*Tetraclinis articulata* Vahl) obtenue par un procédé soude-anthraquinone," *Ann. For. Sci.*, vol 63, pp. 493–498, 2006.
- [40] S. Ghazil, "Etude de la Migration des Fluides dans le Bois," Thèse de doctorat en Sciences du Bois et des Fibres, Université Henri Poincaré Nancy, France, 2020.
- [41] V. D. Thi, "Modélisation du comportement au feu des structures en bois," Thèse de doctorat en Sciences du bois et des fibre, Université de Lorraine, Nancy, France, 2018.
- [42] C. Jacquiot, Y. Trénard and D. Dirol, "Atlas d'anatomie des bois des angiospermes (essences feuillues)," Tome 1, CTB, Paris, 1973.
- [43] Y. B. Park, K. Kafle, C. M. Lee, D. J. Cosgrove and S. H. Kim, "Does cellulose II exist in native alga cell walls? Cellulose structure of *Derbesia* cell walls studied with SFG, IR and XRD," *Cellulose*, vol. 22, no. 6, pp. 3531–3540, 2015.

- [44] K. Esumi, T. Mizusaki and H. Terayama, "Aqueous dispersion of steroids by adding celluloses," *Colloids Surf. B*, vol. 9, no. 5, pp. 269–273, 1997.
- [45] B. Barker and N. L. Owen, "Identifying Softwoods and Hardwoods by Infrared Spectroscopy," *J. Chem. Educ.*, vol. 76, no. 12, pp. 1706–1709, 1999.
- [46] M. L. Foresti, A. Vázquez and B. Boury, "Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances," *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 447–467, 2017.
- [47] P. K. Gupta, V. Uniyal and S. Naithani, "Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive," *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 2, pp. 843–849, 2013.
- [48] L. Donaldson, B. Nanayakkara, J. Harrington and N. Zealand, "*Wood Growth and Development*," 2nd Edi., vol. 1. Elsevier, 2017.
- [49] M. Rajinipriya, M. Nagalakshmaiah, M. Robert and S. Elkoun, "Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood based nanocellulose: A review," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 2807–2828, 2018.
- [50] Y. Song, J. Zhang, X. Zhang, and T. Tan, "The correlation between cellulose allomorphs (I and II) and conversion after removal of hemicellulose and lignin of lignocellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 193, pp. 164–170, 2015.
- [51] M. Mazza, "Modification chimique de la cellulose en milieu CO supercritique et liquide ionique," Thèse de doctorat en Sciences des Agroressources, Institut Nationale Polytechnique, Toulouse, France, 2009.
- [52] A. N. J. Heyn "The elementary fibril and supermolecular structure of cellulose in soft wood fiber," *J. Ultrastruct. Res.*, vol. 26, pp.52-68, 1969.
- [53] E. Sjöström, "Cellulose derivatives," Chapter: Wood chemistry: Fundamentals and applications, Second Edition, Academic Press, pp. 204–224, 1993.
- [54] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, no. 22. pp. 3358–3393, 2005.
- [55] V. A. Grigoriev, C. L. Hill and I. A. Weinstock, "Polyoxometalate oxidation of phenolic lignin models," ed. Oxidative Delignification Chemistry: Fundamentals and Catalysis, ACS Symposium Series, 785, pp. 297–312, 2001.
- [56] J. P. Joseleau, "Les hémicelluloses," Chapitre: Les polymères végétaux, Edition Monties, Bordas, pp. 87–121, 1980.
- [57] T. W. Jeffries, "Biodegradation of lignin and hemicelluloses," *Biochem. Microb. Degrad.*, pp. 233–277, 1994.

- [58] Y. Pierson, F. Bobbink and N. Yan, “Alcohol Mediated Liquefaction of Lignocellulosic Materials : A Mini Review,” *Chem. Eng. Process Tech.*, vol. 1, no. 2, pp. 1014–1019, 2013.
- [59] N. W. Tame, B. Z. Dlugogorski and E. M. Kennedy, “Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 33, no. 4. pp. 384–408, 2007.
- [60] U. P. R. Agarwal and A. Sally, “FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea Mariana*),” *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 11, pp. 1648–1655, 1997.
- [61] C. Simon, C. Spriet, S. Hawkins and C. Lion, “Visualizing lignification dynamics in plants with click chemistry: Dual labeling is BLISS!,” *J. Vis. Exp.*, e56947, 2018.
- [62] H. Essabir, “Bio-composites à base de coque de noix d’arganier: Mise en œuvre, caractérisation et modélisation du comportement mécanique,” Thèse de doctorat en Mécanique et Matériaux, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, 2015.
- [63] T. Higuchi, “Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 23–63, 1990.
- [64] S. K. Bose, R. C. Francis, M. Govender, T. Bush, A. Spark, “Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 1628–1633, 2009.
- [65] C. C. Almada, “Étude sur la dépolymérisation catalytique de la lignine en milieu oxydant: vers la production d’aromatiques biosourcés,” Thèse de doctorat en Chimie / Catalyse, Université Claude Bernard, Lyon, France, 2015.
- [66] U. P. Agarwal, S. A. Ralph, D. Padmakshan, S. Liu and C. E. Foster, “Estimation of Syringyl Units in Wood Lignins by FT-Raman Spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 67, no. 15, pp. 4367–4374, 2019.
- [67] J. Ralph, K. Lundquist, G. Brunow, F. Lu, H. Kim, P. F. Schatz, J. M. Marita, R. D. Hatfield, S. A. Ralph, J. H. Christensen and W. Boerjan, “Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl- propanoids,” *Phytochem. Rev.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 29–60, 2004.
- [68] G. L. F. Gellerstedt and E. G. Henriksson, “Lignins: Major sources, structure and properties,” *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.*, Capter 9, pp. 201–224, 2008.
- [69] B. Berrima, “Etude structurale et chimique de la lignine d’Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif,” Thèse de doctorat en Mécanique des fluides, Procédés, Énergie Université Grenoble Alpes, France, 2016.
- [70] O. Condassamy, “Valorisation d’une lignine alcaline industrielle: vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine,” Université de Bordeaux, Bordeaux, France, 2016.
- [71] N. Vivas, M. F. Nonier, I. Pianet, N. Vivas de Gaulejac and É. Fouquet, “Structure

- of extracted lignins from oak heartwood (*Quercus petraea* Liebl., *Q. Robur* L.),” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 9, pp. 1221–1233, 2006.
- [72] J. B. Mbagou, “Variabilité intra-arbre des propriétés physico-mécaniques et chimiques du *tessmania africana* en provenance du gabon,” Thèse de doctorat en Sciences du Bois, Université Laval, Québec, Canada, 2017.
- [73] A. Bailly, J. F. Savouret, N. Sallas and E. Milgrom, “Factors Modifying the Equilibrium between Activated and Non Activated Forms of Steroid Receptor Complexes,” *Eur. J. Biochem.*, vol. 88, no. 2, pp. 623–632, 1978.
- [74] M. Boudouaya, H. Benhassaini, F. Z. Bendimered-Mouri, F. Mothe and M. Fournier, “Évaluation de la durabilité naturelle du bois de *pistacia atlantica* Desf. du nord de l’Algérie,” *Bois Forests Des Trop.*, vol. 325, no. 325, p. 49–58, 2015.
- [75] M. J. Medzegue, “Etude comparative des bois d’Okoumé (*Aucoumea Klaineana* P.) issus des plantations et de la forêt naturelle : anatomie, durabilité naturelle,” Thèse de doctorat en Sciences du Bois, Université de Bordeaux-1, Bordeaux, France, 2007.
- [76] D. Fouquet, “Agents de détérioration et préservation des bois en milieu tropical humide : Préservation des bois,” *Bois forêts des Trop.*, vol. 277, pp. 19–34, 2003.
- [77] E. D. Tomak, D. Ustaomer, M. A. Ermeýdan and S. Yildiz, “An investigation of surface properties of thermally modified wood during natural weathering for 48 months,” *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 127, no. May, pp. 187–197, 2018.
- [78] F. Lionetto, R. Del Sole, D. Cannoletta, G. Vasapollo and A. Maffezzoli, “Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 10, pp. 1910–1922, 2012.
- [79] E. Ajuong and L. C. Pinion, “Degradation of wood,” in *Shreir’s Corrosion*, pp. 2439–2446, 2017.
- [80] J. J. Łucejko, M. Mattonai, M. Zborowska, D. Tamburini, G. Cofta, E. Cantisani, J. Kúdela, C. Cartwright, M. P. Colombini, E. Ribechini and F. Modugno, “Deterioration effects of wet environments and brown rot fungus *Coniophora puteana* on pine wood in the archaeological site of Biskupin (Poland),” *Microchem. J.*, vol. 138, pp. 132–146, 2018.
- [81] X. Colom, F. Carrillo, F. Nogués and P. Garriga, “Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 3, pp. 543–549, 2003.
- [82] T. Nilsson and R. Rowell, “Historical wood – structure and properties,” *J. Cult. Herit.*, vol. 13, no. 3, pp. S5–S9, 2012.
- [83] J. Van den Bulcke, B. Masschaele, M. Dierick, J. Van Acker, M. Stevens and L. Van Hoorbeke, “Three-dimensional imaging and analysis of infested coated wood with X-ray submicron CT,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 61, no. 3, pp. 278–286, 2008.
- [84] X. Huang, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, Y. Boluk and A. Pichette, “Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 7, pp. 1197–1214, 2012.

- [85] J. A. H. Moore and T. J. Roper, "Temperature and humidity in badger," *Environment*, vol. 33, no. 3, pp. 308–313, 2003.
- [86] R. A. Blanchette, "A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 46, no. 3, pp. 189–204, 2000.
- [87] L. M. Matuana, S. Jin and N. M. Stark, "Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 1, pp. 97–106, 2011.
- [88] A. M. Mattonai, A. Watanabe, A. Shiono and E. Ribechini, "System, Degradation of wood by UV light: a study by EGA-MS and Py-GC/MS with on line irradiation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, no. 5, pp. 224-232, 2019.
- [89] A. Cogulet, P. Blanchet and V. Landry, "Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 158, pp. 184–191, 2016.
- [90] F. W. M. R. Schwarze, "Wood decay under the microscope," *Fungal Biol. Rev.*, vol. 21, no. 4, pp. 133–170, 2007.
- [91] M. J. Fuhr, C. Stührk, B. Münch, F. W. M. R. Schwarze and M. Schubert, "Automated quantification of the impact of the wooddecay fungus *Physisporinus vitreus* on the cell wall structure of Norway spruce by tomographic microscopy," *Wood Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 769–779, 2012.
- [92] Z. Walsh-Korbs and L. Avérous, "Recent developments in the conservation of materials properties of historical wood," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 102, pp. 167–221, 2019.
- [93] F. W. M. R. Schwarze, J. Engels and C. Mattheck, "Host-Fungus Interactions: Development and Prognosis of Wood Decay in the Sapwood," *Fungal Strateg. Wood Decay Trees*, pp. 139–167, 2011.
- [94] A. Gambetta, V. Zaffagnini and E. De Capua, "Use of Hexaflumuron baits against subterranean termites for protection of historical and artistic structures: Experiment carried out in selected test areas at the church of Santa Maria della Sanità in Naples," *J. Cult. Herit.*, vol. 1, no. 3, pp. 207–216, 2000.
- [95] S. Wu, D. Shen, J. Hu, H. Zhang and R. Xiao, "Role of β -O-4 glycosidic bond on thermal degradation of cellulose," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 119, pp. 147-156, 2016.
- [96] A. L. Sullivan and R. Ball, "Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass," *Atmos. Environ.*, vol. 47, pp. 133–141, 2012.
- [97] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresour. technol.*, vol. 83, pp. 1-11, 2002.
- [98] L. Vinícius, A. Gurgel, K. Marabezi, L. Antonio and A. Aprigio, "Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose : Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition," *Ind. Crops Prod.*, vol. 36, pp. 560–571, 2012.
- [99] Y. P. Zhang and L. R. Lynd, "Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic

- Hydrolysis of Cellulose : Noncomplexed Cellulase Systems,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 88, no. 7, pp. 797–824, 2004.
- [100] Z. Ye and R. E. Berson, “Factors affecting cellulose hydrolysis based on inactivation of adsorbed enzymes,” *Bioresour. Technol.*, vol. 167, pp. 582–586, 2014.
- [101] P. Bansal, M. Hall, M. J. Realff, J. H. Lee and A. S. Bommarius, “Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4461–4471, 2010.
- [102] E. Princi, S. Vicini, E. Pedemonte, N. Proietti, D. Capitani, L. D’Orazio, G. Gentile, C. Polcaro and E. Martuscelli, “Physical and chemical characterization of cellulose based textiles modified by periodate oxidation,” *Macromol. Symp.*, vol. 218, pp. 343–352, 2004
- [103] J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski and L. M. Proniewicz, “Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 512–520, 2005.
- [104] C. M. Popescu, M. C. Popescu and C. Vasile, “Structural analysis of photodegraded lime wood by means of FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 48, no. 4, pp. 667–675, 2011.
- [105] S. Butylina, M. Hyvärinen and T. Kärki, “A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 3, pp. 337–345, 2012.
- [106] J. Lu, M. Wang, X. Zhang, A. Heyden and F. Wang, “ β -O-4 Bond Cleavage Mechanism for Lignin Model Compounds over Pd Catalysts Identified by Combination of First-Principles Calculations and Experiments,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 8, pp. 5589–5598, 2016.
- [107] J. J. Lucejko, F. Modugno, E. Ribechini, D. Tamburini and M. P. Colombini, “Analytical instrumental techniques to study archaeological wood degradation,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 50, no. 7, pp. 584–625, 2015.
- [108] M. Li, S. Cheng, D. Li, S. Wang and A. Huang, “Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analyzed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 26, no. 2, pp. 221–225, 2015.
- [109] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama and A. Isogai, “Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 8, pp. 2485–2491, 2007.
- [110] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux and A. Isogai,

- “Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions,” *Biomacromolecules*, vol. 10, no 7, p. 1992-1996, 2009.
- [111] S. Tanpichai, W. W. Sampson and S. J. Eichhorn, “Stress-transfer in microfibrillated cellulose reinforced poly (lactic acid) composites using Raman spectroscopy,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 7, pp. 1145–1152, 2012.
- [112] J. Zhang, T. J. Elder, Y. Pu and A. J. Ragauskas, “Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 69, no. 3, pp. 607–611, 2007.
- [113] T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon and A. Isogai, “Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose,” *Biomacromolecules*, vol. 7, no 6, pp. 1687-1691, 2006.
- [114] P. Krishnamachari, R. Hashaikeh and M. Tiner, “Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis,” *Micron*, vol. 42, no. 8, pp. 751–761, 2011.
- [115] H. L. Chen and A. Yokochi, “X-ray diffractometric study of microcrystallite size of naturally colored cottons,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 9, pp. 1466–1471, 2000.
- [116] X. Ju, M. Bowden, E. E. Brown and X. Zhang, “An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 123, no.1, pp. 476–481, 2015.
- [117] D. Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga and T. Okano, “Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood,” *Holzforschung*, vol. 55, no. 5, pp. 521–524, 2001.
- [118] M. Poletto, V. Pistor, M. Zeni, and A. J. Zattera, “Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 679–685, 2011.
- [119] K. He, N. Chen, C. Wang, L. Wei and J. Chen, “Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 53, no. 2, pp. 1–6, 2018.
- [120] K. Kobayashi, S. Kimura, E. Togawa and M. Wada, “Crystal transition from Na-cellulose IV to cellulose II monitored using synchrotron X-ray diffraction,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, pp. 483–488, 2011.
- [121] J. Yin, T. Yuan, Y. Lu, K. Song, H. Li, G. Zhao and Y. Yin, “Effect of compression combined with steam treatment on the porosity, chemical composition and cellulose crystalline structure of wood cell walls,” *Carbohydr. Polym.*, Vol. 155, no. 1, pp. 163-172, 2017.
- [122] J. Guo, H. Rennhofer, Y. Yin and H. C. Lichtenegger, “The influence of thermo-hygro-mechanical treatment on the micro- and nanoscale architecture of wood cell walls using small- and wide-angle X-ray scattering,” *Cellulose*, vol. 23, no. 4, pp. 2325–2340, 2016.
- [123] Y. Kataoka and T. Kondo, “FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 3,

pp. 760–764, 1998.

- [124] H. Kono, S. Yunoki, T. Shikano, M. Fujiwara, T. Erata and M. Takai, “CP/MAS ^{13}C NMR study of cellulose and cellulose derivatives. 1 . Complete assignment of the CP/MAS ^{13}C NMR spectrum of the native cellulose,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 25, pp. 7506–7511, 2002.
- [125] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla and D. K. Johnson, “Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 10, pp. 1–10, 2010.
- [126] S. P. S. Chundawat, G. Bellesia, N. Uppugundla, L. da Costa Sousa, D. Gao, A. M. Cheh, U. P. Agarwal, C. M. Bianchetti, G. N. Phillips, P. Langan, V. Balan, S. Gnanakaran and B. E. Dale, “Restructuring the crystalline cellulose hydrogen bond network enhances its depolymerization rate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 29, pp. 11163–11174, 2011.
- [127] J. Zhang, Y. Wang, L. Zhang, R. Zhang, G. Liu and G. Cheng, “Understanding changes in cellulose crystalline structure of lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment by XRD,” *Bioresour. Technol.*, vol. 151, no.10, pp. 402–405, 2014.
- [128] J. L. Bregado, A. R. Secchi, F. W. Tavares, D. de Sousa Rodrigues and R. Gambetta, “Amorphous paracrystalline structures from native crystalline cellulose: A molecular dynamics protocol,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 491, no. 3, pp. 56–76, 2019.
- [129] N. Habibi, “Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 55–58, 2014.
- [130] J. Melorose, R. Perroy and S. Careas, “Structure et Morphologie de la Cellulose,” *Statew. Agric. L.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–24, 2015.
- [131] I. Carrillo-Varela, M. Pereira and R. T. Mendonça, “Determination of polymorphic changes in cellulose from Eucalyptus spp. fibres after alkalization,” *Cellulose*, vol. 25, no. 12, pp. 6831–6845, 2018.
- [132] P. H. Hermans and A. Weidinger, “X-ray studies on the crystallinity of cellulose,” *J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 135–144, 1949.
- [133] P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas and A. Weidinger, “Deformation mechanism of cellulose gels. III. Changes in orientation upon drying,” *J. Polym. Sci.*, vol. 2, no. 6, pp. 632–636, 1947.
- [134] A. Boukir, I. Mehyaoui, S. Fellak, L. Asia and P. Doumenq, “The effect of the natural degradation process on the cellulose structure of Moroccan hardwood fiber: A survey on spectroscopy and structural properties,” *Mediterr. J. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 179–190, 2019.
- [135] I. Carrillo, R. T. Mendonça, M. Ago and O. J. Rojas, “Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species,” *Cellulose*, vol. 25, no. 2, pp.

- 1011–1029, 2018.
- [136] M. Wada, H. Chanzy, Y. Nishiyama and P. Langan, “Cellulose III_I crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 23, pp. 8548–8555, 2004.
- [137] A. D. French, “Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs,” *Cellulose*, vol. 21, pp. 885–896, 2014.
- [138] M. Wada, L. Heux, Y. Nishiyama and P. Langan, “X-ray crystallographic, scanning microprobe X-ray diffraction, and cross-polarized/magic anglespinning ¹³C NMR studies of the structure of cellulose III_{II},” *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 2, pp. 302–309, 2009.
- [139] A. K. Kulshreshtha, “A review of the literature on the formation of cellulose IV, its structure, and its significance in the technology of rayon manufacture,” *J. Text. Inst.*, vol. 70, no. 1, pp. 13–18, 1979.
- [140] M. Wada, L. Heux and J. Sugiyama, “Polymorphism of cellulose I family: Reinvestigation of cellulose IV_I,” *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 4, pp. 1385–1391, 2004.
- [141] R. H. Newman, “Simulation of X-ray diffractograms relevant to the purported polymorphs cellulose IV_I and IV_{II},” *Cellulose*, vol. 15, no. 6, pp. 769–778, 2008.
- [142] A. Buleon, H. Chanzy and P. Froment, “Single crystals of cellulose IV_{II}: Influence of the cellulose molecular weight,” *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.*, vol. 20, no. 6, pp. 1081–1088, 1982.
- [143] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin and C. M. Conrad, “An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer,” *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959.
- [144] E. L. Hult, T. Iversen and J. Sugiyama, “Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres,” *Cellulose*, vol. 10, no. 2, pp. 103–110, 2003.
- [145] R. T. O’connor, E. F. Dupré and D. Mitcham, “Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons: Part I: Physical and Crystalline Modifications and Oxidation,” *Text. Res. J.*, vol. 28, no. 5, pp. 382–392, 1958.
- [146] M. L. Nelson and R. T. O’Connor, “Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type . Part II . A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, pp. 1325–1341, 1964.
- [147] M. Poletto, H. L. Ornaghi Júnior and A. J. Zattera, “Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 9, pp. 6105–6119, 2014.

- [148] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira and B. Hinterstoisser, “Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 36, no. 1, pp. 23–40, 2004.
- [149] N. Abidi, L. Cabrales and C. H. Haigler, “Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 100, pp. 9–16, 2014.
- [150] S. Acharya, Y. Hu, H. Moussa and N. Abidi, “Preparation and characterization of transparent cellulose films using an improved cellulose dissolution process,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 21, pp. 1–12, 2017.
- [151] Z. Ling, T. Wang, M. Makarem, M. S. Cintoro, H. N. Cheng, X. Kang, M. Bacher, A. Potthast, T. Rosenau, H. King, C. D. Delhom, S. Nam, J. V. Edwards, S. H. Kim, F. Xu and A. D. French, “Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose,” *Cellulose*, vol. 26, pp. 305–328, 2019.
- [152] K. Schenzel, S. Fischer and E. Brendler, “New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy,” *Cellulose*, vol. 12, no. 3, pp. 223–231, 2005.
- [153] E. J. Foster, R. J. Moon, U. P. Agarwal, M. J. Bortner, J. Bras, S. Camarero-Espinosa, K. J. Chan, M. J. D. Clift, E. D. Cranston, S. J. Eichhorn, D. M. Fox, W. Y. Hamad, L. Heux, B. Jean, M. Korey, W. Nieh, K. J. Ong, M. S. Reid, S. Renneckar, R. Roberts, J. A. Shatkin, J. Simonsen, K. Stinson-Bagby, N. Wanasekaraq and J. Youngblood, “Current characterization methods for cellulose nanomaterials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 8, 2018.
- [154] U. P. Agarwal, S. A. Ralph, R. S. Reiner and C. Baez, “New cellulose crystallinity estimation method that differentiates between organized and crystalline phases,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 190, no. 12, pp. 262–270, 2018.
- [155] U. J. Kim, S. H. Eom and M. Wada, “Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 778–781, 2010.
- [156] S. Fellak and A. Boukir, “Moroccan Cedar softwood study: Application of FT-Raman spectroscopy,” *MATEC Web Conf.*, vol. 191, p. 00014, 2018.
- [157] I. Santoni, E. Callone, A. Sandak, J. Sandak and S. Dirè, “Solid state NMR and IR characterization of wood polymer structure in relation to tree provenance,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 117, pp. 710–721, 2015.
- [158] X. Gu, X. Ma, L. Li, C. Liu, K. Cheng and Z. Li, “Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 102, pp. 16–23, 2013.
- [159] L. Delmotte, C. Ganne-Chedeville, J. M. Leban, A. Pizzi and F. Pichelin, “CP-MAS ¹³C NMR and FT-IR investigation of the degradation reactions of polymer constituents in wood welding,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 2, pp. 406–412, 2008.

- [160] M. D. H. Beg and K. L. Pickering, “Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 10, pp. 1939–1946, 2008.
- [161] J. Fromm, B. Rockel, S. Lautner, E. Windeisen and G. Wanner, “Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques,” *J. Struct. Biol.*, vol. 143, no. 1, pp. 77–84, 2003.
- [162] M. C. Popescu, C. M. Popescu, G. Lisa and Y. Sakata, “Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods,” *J. Mol. Struct.*, vol. 988, no. 1–3, pp. 65–72, 2011.
- [163] N. Abidi, L. Cabrales and E. Hequet, “Fourier transform infrared spectroscopic approach to the study of the secondary cell wall development in cotton fiber,” *Cellulose*, vol. 17, no. 2, pp. 309–320, 2010.
- [164] S. Durmaz and Ö. Özgenç, “Vibrational Spectroscopy Examination of the chemical changes in spruce wood degraded by brown-rot fungi using FT-IR and FT-Raman spectroscopy,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 85, no.5, pp. 202–207, 2016.
- [165] K. Srinivas and K. K. Pandey, “Photodegradation of thermally modified wood,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 117, pp. 140–145, 2012.
- [166] C. Paris, “Méthodologies spectroscopiques pour l’étude des matériaux : objets du patrimoine de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle,” Thèse de doctorat en Chimie – Physique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2004.
- [167] M. Petrou, H. G. M. Edwards, R. C. Janaway, G. B. Thompson and A. S. Wilson, “Fourier-transform Raman spectroscopic study of a Neolithic waterlogged wood assemblage,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 395, no. 7, pp. 2131–2138, 2009.
- [168] M. Monachon, M. Albelda-Berenguer, C. Pelé, E. Cornet, E. Guilminot, C. Rémazeilles and E. Joseph, “Characterization of model samples simulating degradation processes induced by iron and sulfur species on waterlogged wood,” *Microchem. J.*, vol. 155, no. 2, p. 104756, 2020.
- [169] Q. K. Tran, C. Remazeilles and É. Guilminot, “Prévention de l’acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés Extraction of iron sulfur compounds from marine archaeological artefacts for preventing their acidification at dry state,” Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel, pp. 79–85, 2012, Paris, France.
- [170] Y. Xia, T. Y. Chen, J. L. Wen, Y. li Zhao, J. Qiu and R. C. Sun, “Multi-analysis of chemical transformations of lignin macromolecules from waterlogged archaeological wood,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 109, pp. 407–416, 2018.
- [171] V. A. Gerasimov, A. M. Gurovich, D. K. Kostrin, L. M. Selivanov, V. A. Simon, A. B. Stuchnikov, A. V. Paltcev and A. A. Uhov, “Raman spectroscopy for identification of wood species,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 741, no. 1, pp 1–6, 2016.

- [172] A. D. French and M. Santiago Cintrón, “Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index,” *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 583–588, 2013.
- [173] C. Howell, A. C. Steenkjær Hastrup, B. Goodell and J. Jellison, “Temporal changes in wood crystalline cellulose during degradation by brown rot fungi,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 63, no. 4, pp. 414–419, 2009.
- [174] M. Broda and C. M. Popescu, “Natural decay of archaeological oak wood versus artificial degradation processes - An FT-IR spectroscopy and X-ray diffraction study,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 209, pp. 280–287, 2019.
- [175] J. Faerber, “Microscopie électronique à balayage - Microanalyse X par sonde électronique,” *Ipcms*, pp. 1–53, 2004.
- [176] D. Tamburini, J. J. Lucejko, F. Modugno, M. P. Colombini, P. Pallecchi and G. Giachi, “Microscopic techniques (LM, SEM) and a multi-analytical approach (EDX, FTIR, GC/MS, Py-GC/MS) to characterise the decoration technique of the wooden ceiling of the House of the Telephus Relief in Herculaneum (Italy),” *Microchem. J.*, vol. 116, pp. 7–14, 2014.
- [177] B. Lesar, M. Pavlič, M. Petrič, A. S. Škapin and M. Humar, “Wax treatment of wood slows photodegradation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 7, pp. 1271–1278, 2011.
- [178] G. N. Salaita, F. M. S. Ma, T. C. Parker and G. B. Hoflund, “Weathering properties of treated southern yellow pine wood examined by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and physical characterization,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 3925–3934, 2008.
- [179] M. Z. M. Salem, “EDX measurements and SEM examination of surface of some imported woods inoculated by three mold fungi,” *Measurement*, vol. 86, pp. 301–309, 2016.
- [180] M. P. Colombini, M. Orlandi, F. Modugno, E. L. Tolppa, M. Sardelli, L. Zoia and C. Crestini, “Archaeological wood characterisation by PY/GC/MS, GC/MS, NMR and GPC techniques,” *Microchem. J.*, vol. 85, no. 1, pp. 164–173, 2007.
- [181] H. Matthiesen, J. B. Jensen, D. Gregory, J. Hollesen and B. Elberling, “Degradation of archaeological wood under freezing and thawing conditions-effects of permafrost and climate change,” *Archaeometry*, vol. 56, no. 3, pp. 479–495, 2014.
- [182] Z. Ji, J. Ma, Z. Zhang, F. Xu and R. Sun, “Distribution of lignin and cellulose in compression wood tracheids of *Pinus yunnanensis* determined by fluorescence microscopy and confocal Raman microscopy,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 47, pp. 212–217, 2013.
- [183] R. Herrera, X. Erdocia, R. Llano-ponte and J. Labidi, “Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 256–266, 2014.

- [184] A. Boukir, S. Fellak and P. Doumenq, “Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD),” *Heliyon*, vol. 5, p. e02477, 2019.
- [185] S. Y. Oh, D. Il Yoo, Y. Shin and G. Seo, “FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide,” *Carbohydr. Res.*, vol. 340, no. 3, pp. 417–428, 2005.
- [186] N. B. Pedersen, “Microscopic and Spectroscopic Characterisation of Waterlogged Archaeological Softwood from Anoxic Environments,” Thèse de doctorat en Géosciences et Management des Ressources Naturelles, Université de Copenhague, Denmark, 2016.
- [187] I. Cornet, N. Wittner, G. Tofani and S. Tavernier, “FTIR as an easy and fast analytical approach to follow up microbial growth during fungal pretreatment of poplar wood with *Phanerochaete chrysosporium*,” *J. Microbiol. Methods*, vol. 145, no. January, pp. 82–86, 2018..
- [188] W. R. Kunusa, I. Isa, L. A. R. Laliyo and H. Iyabu, “FTIR, XRD and SEM Analysis of Microcrystalline Cellulose (MCC) Fibers from Corncorbs in Alkaline Treatment,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1028, no. 1, 2018.
- [189] H. T. Chang, T. F. Yeh and S. T. Chang, “Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 77, no. 1, pp. 129–135, 2002.
- [190] A. Selarka, R. Baney and S. Matthews, “Processing of microcrystalline cellulose in dimethyl sulfoxide, urea and supercritical carbon dioxide,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, no. 2, pp. 698–708, 2013.
- [191] J. J. Łucejko, F. Modugno, E. Ribechini, D. Tamburini and M. P. Colombini, “Analytical Instrumental Techniques to Study Archaeological Wood Degradation,” *Appl. Spectroscopy Rev.*, vol. 584, pp. 584–625, 2015.
- [192] A. Diop, “Extraction, dépolymérisation et valorisation de la lignine Kraft de la liqueur noire,” Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec, Canada, 2014.
- [193] K. K. Pandey and T. Vuorinen, “Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 12, pp. 2138–2146, 2008.
- [194] K. J. Nagarajan, A. N. Balaji and N. R. Ramanujam, “Extraction of cellulose nanofibers from *Cocos nucifera* var *aurantiaca* peduncle by ball milling combined with chemical treatment,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 212, pp. 312–322, 2019.
- [195] M. Guiliano, A. Boukir, P. Doumenq and G. Mille, “Supercritical fluid extraction of BAL 150 crude oil asphaltenes,” *Energy and Fuels*, vol. 14, no. 1, pp. 89–94, 2000.
- [196] X. Colom and F. Carrillo, “Comparative study of wood samples of the northern area of

- Catalonia by FTIR,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 1–11, 2005.
- [197] Y. Chen, T. Yan, Y. Zhang, Q. Wang and G. Li, “Characterization of the incense ingredients of cultivated grafting Kynam by TG-FTIR and HS-GC-MS,” *Fitoterapia*, vol. 142, p. 104493, 2020.
- [198] D. Pathania, S. Sood, A. K. Saini, S. Kumari, S. Agarwal and V. K. Gupta, “Studies on anticancerous and photocatalytic activity of carboxymethyl cellulose-cl-poly(lactic acid-co-itaconic acid)/ZnO-Ag nanocomposite,” *Arab. J. Chem.*, Vol. 13, pp. 6966–6976, 2020.
- [199] L. Damjanović, M. Gajić-Kvašček, J. Đurđević, V. Andrić, M. Marić-Stojanović, T. Lazić and S. Nikolić, “The characterization of canvas painting by the Serbian artist Milo Milunović using X-ray fluorescence, micro-Raman and FTIR spectroscopy,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 135–142, 2015.
- [200] A. C. O’sullivan, “Cellulose: the structure slowly unravels,” *Cellulose*, vol. 4, no. 3, pp. 173–207, 1997.
- [201] D. Rosu, C. A. Teaca, R. Bodirlau and L. Rosu, “FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 99, no. 3, pp. 144–149, 2010.
- [202] A. Boukir, E. Aries, M. Guiliano, L. Asia, P. Doumenq and G. Mille, “Subfractionation, characterization and photooxidation of crude oil resins,” *Chemosphere*, vol. 43, no. 3, pp. 279–286, 2001.
- [203] S. Khandaker, M. F. Chowdhury, M. R. Awual, A. Islam and T. Kuba, “Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal,” *Chemosphere*, vol. 262, p. 127801, 2021.
- [204] M. Manso, S. Pessanha and M. L. Carvalho, “Artificial aging processes in modern papers: X-ray spectrometry studies,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 8, pp. 922–928, 2006.
- [205] C. Capretti, N. Macchioni, B. Pizzo, G. Galotta, G. Giachi and D. Giampaola, “The characterization of waterlogged archaeological wood: The three roman ships found in Naples (Italy),” *Archaeometry*, vol. 50, no. 5, pp. 855–876, 2008.
- [206] W. Liu, C. Hu, W. Zhang, Z. Liu, J. Shu and J. Gu, “Modification of birch wood surface with silane coupling agents for adhesion improvement of UV-curable ink,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 148, p. 105833, 2020.
- [207] A. Boukir, M. Guiliano, L. Asia, A. El Hallaoui and G. Mille, “A fraction to fraction study of photo-oxidation of BAL 150 crude oil asphaltenes,” *Analisis*, vol. 26, no. 9, pp. 358–364, 1998.
- [208] L. Hajji, A. Boukir, J. Assouik, S. Pessanha, J. L. Figueirinhas and M. L. Carvalho, “Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800 years. Analysis by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron

- microscopy energy dispersive spectrometry (SEM-EDS),” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 136, pp. 1038–1046, 2015.
- [209] V. Sharma, J. Yadav, R. Kumar, D. Tesarova, A. Ekielski and P. K. Mishra, “On the rapid and non-destructive approach for wood identification using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 110, no. 6, p. 103097, 2020.
- [210] K. K. Pandey and A. J. Pitman, “FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 52, no. 3, pp. 151–160, 2003.
- [211] O. Acherar, M. Q. Truong, S. Robert, F. Crispino, S. Moret and A. Bécue, “Paper characteristics and their influence on the ability of single metal deposition to detect fingerprints,” *Forensic Chem.*, vol. 12, no. 11, pp. 8–24, 2019.
- [212] R. Shimura, A. Nishioka, I. Kano, T. Koda, and T. Nishio, “Novel method for producing amorphous cellulose only by milling,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 102, no. 1, pp. 645–648, 2014.
- [213] B. Zghari, L. Hajji and A. Boukir, “Effect of moist and dry heat weathering conditions on cellulose degradation of historical manuscripts exposed to accelerated ageing: ¹³C NMR and FTIR Spectroscopy as a non-Invasive Monitoring Approach,” *J. Mater. Environm. Sc.*, vol. 2508, no. 2, pp. 641–654, 2018.
- [214] M. A. Dahlem, C. Borsoi, B. Hansen and A. L. Catto, “Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 218, pp. 78–86, 2019.
- [215] L. Hajji, A. Boukir, J. Assouik, S. Pessanha, J. L. Figueirinhas and M. L. Carvalho, “Artificial aging paper to assess long-term effects of conservative treatment. Monitoring by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF),” *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 646–656, 2016.
- [216] R. M. Silverstein, F. X. Webster and D. Kiemle, “Spectrometric Identification of Organic Compounds,” 7th ed., pp. 1–550, 2005.
- [217] L. Hajji, A. Boukir, J. Assouik, A. Kerbal and M. Kajjout, “A Multi-analytical approach for the evaluation of the efficiency of the conservation – restoration treatment of moroccan historical manuscripts dating to the 16th, 17th, and 18th Centuries,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 69, no. 8, pp. 920–938, 2015.
- [218] B. Aydinli and T. Tinçer, “Radiation grafting of various water-soluble monomers on ultra-high molecular weight polyethylene powder. Part II: Thermal, FTIR and morphological characterisation,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 4, pp. 337–343, 2001.
- [219] L. M. Proniewicz, C. Paluszkiewicz, A. Weselucha-Birczyńska, H. Majcherczyk, A. Barański and A. Konieczna, “FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally

- degradated cellulose,” *J. Mol. Struct.*, vol. 596, no. 1–3, pp. 163–169, 2001.
- [220] J. Brand, “Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle: impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose,” 2016, Université de Bordeaux, Bordeaux, France.
- [221] Y. Huang, D. Pagé, D. D. M. Wayner and P. Mulder, “Radical-induced degradation of a lignin model compound. Decomposition of 1-phenyl-2-phenoxyethanol,” *Can. J. Chem.*, vol. 73, no. 11, pp. 2079–2085, 2006.
- [222] M. Schwanninger, M. Steiner and H. Zobl, “Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 69, pp. 97–105, 2003.
- [223] M. Traoré, J. Kaal and A. Martínez, “Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 153, pp. 63–70, 2016.
- [224] L. Laysandra, M. Winda, M. Kartika and F. Edi, “Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration,” *Heliyon*, no. 7, p. e00488, 2017.
- [225] N. Q. Bui, P. Fongarland, F. Rataboul, C. Dartiguelongue, N. Charon, C. Vallée and N. Essayem, “FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 378–386, 2015.
- [226] A. L. Barnette, C. Lee, L. C. Bradley, E. P. Schreiner, Y. B. Park, H. Shin, D. J. Cosgrove, S. Park and S. H. Kim “Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 3, pp. 802–809, 2012.
- [227] H. Yousefi, V. Azari and A. Khazaeian, “Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood microparticles with no chemical treatment,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 115, no. 2, pp. 26–31, 2018.
- [228] X. F. Sun, R. C. Sun, P. Fowler and M. S. Baird, “Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 55, no. 4, pp. 379–391, 2004.
- [229] L. Manzato, L. C. A. Rabelo, S. M. de Souza, C. G. da Silva, E. A. Sanches, D. Rabelo, L. A. M. Mariuba and J. Simonsen, “New approach for extraction of cellulose from tucumã’s endocarp and its structural characterization,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1143, pp. 229–234, 2017.
- [230] A. Emandi, I. Stamatina, C. I. Vasiliu and P. Budruga, “Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods,” *Cellul. Chem.*

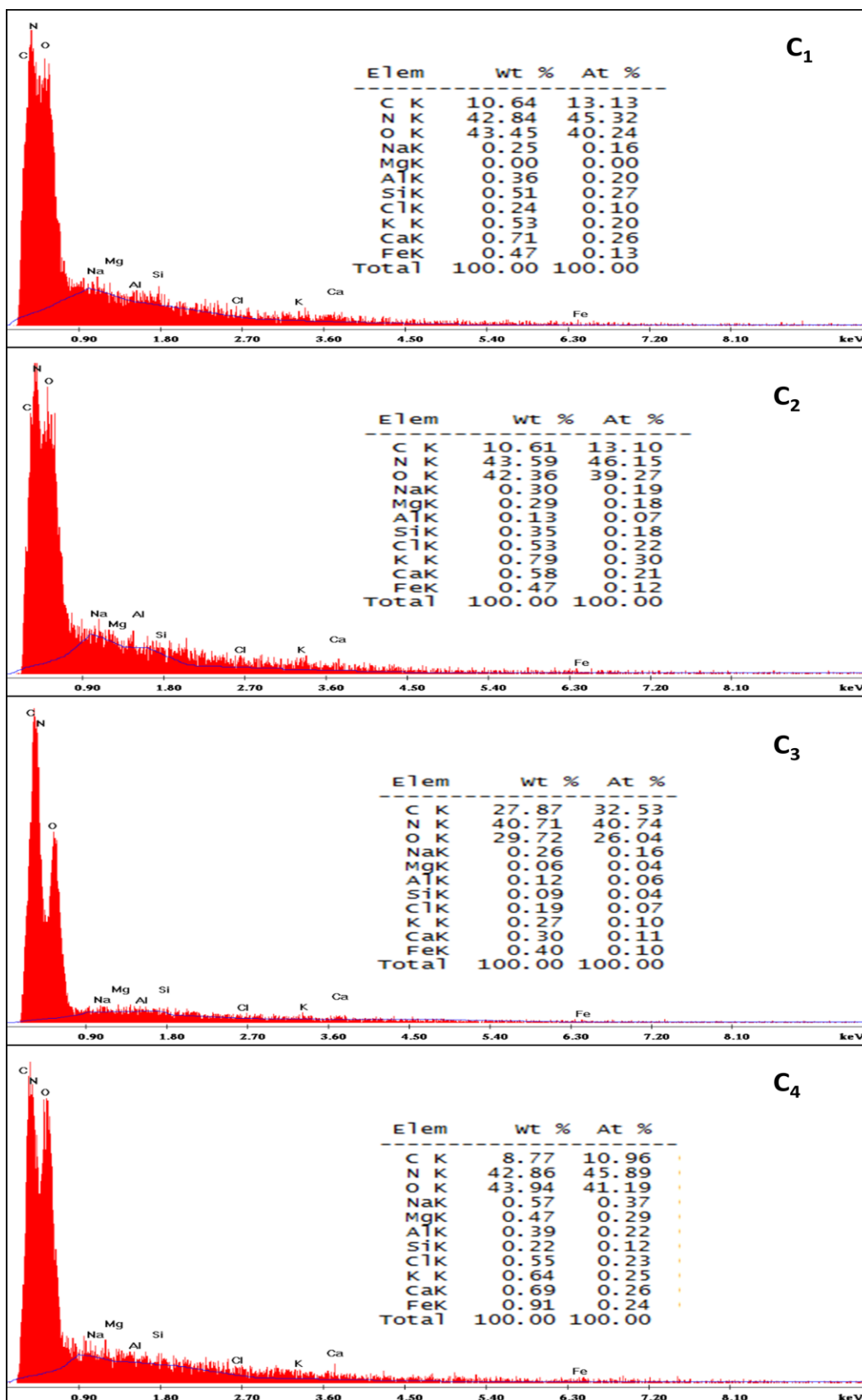
- Technol.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 579–584, 2011.
- [231] B. Barker and N. L. Owen, “Identifying softwoods and hardwoods by infrared spectroscopy,” *J. Chem. Educ.*, vol. 76, no. 12, p. 1706, 2009.
- [232] S. A. Centeno, A. Vila and L. Barro, “Characterization of unprocessed historic platinum photographic papers by Raman, FTIR and XRF,” *Microchem. J.*, vol. 114, pp. 8–15, 2014.
- [233] Ö. Özgenç, S. Durmaz, I. H. Boyaci and H. Eksi-Kocak, “Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 171, pp. 395–400, 2017.
- [234] A. P. Alvesa, L. P. Z. de Oliveira, A. A. N. Castro, R. Neumann, L. F. C. de Oliveira, H. G. M. Edwards and A. C. Sant’Ana, “The structure of different cellulosic fibres characterized by Raman,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 86, pp. 324–330, 2016.
- [235] M. Kihara, M. Takayama, H. Wariishi and H. Tanaka, “Determination of the carbonyl groups in native lignin utilizing Fourier transform Raman spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 58, no. 10, pp. 2213–2221, 2002.
- [236] S. Yamauchi, Y. Iijima and S. Doi, “Spectrochemical characterization by FT-Raman spectroscopy of wood heat-treated at low temperatures: Japanese larch and beech,” *J. Wood Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 498–506, 2005.
- [237] K. Schenzel and S. Fischer, “NIR FT Raman spectroscopy-A rapid analytical tool for detecting the transformation of cellulose polymorphs,” *Cellulose*, vol. 8, no. 1, pp. 49–57, 2001.
- [238] K. Kavkler and A. Demšar, “Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 78, no. 2, pp. 740–746, 2011.
- [239] L. G. Thygesen and N. Gierlinger, “The molecular structure within dislocations in *Cannabis sativa* fibres studied by polarised Raman microspectroscopy,” *J. Struct. Biol.*, vol. 182, no. 3, pp. 219–225, 2013.
- [240] U. P. Agarwal, R. R. Reiner and S. Ralph, “Cellulose crystallinity of woods, wood pulps, and agricultural fibers by FT-Raman spectroscopy,” *16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry - Proceedings, ISWFPC*, vol. 1, pp. 69–74, 2011.
- [241] Z. H. Jiang, Z. Yang, C. L. So and C. Y. Hse, “Rapid prediction of wood crystallinity in *Pinus elliotii* plantation wood by near-infrared spectroscopy,” *J. Wood Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 449–453, 2007.
- [242] D. Ciolacu, F. Ciolacu and V. I. Popa, “Cellulose Allomorphs: Structure and characterization,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 13–21, 2011.
- [243] M. Cairul, I. Mohd, A. G. Abadi and H. Katas, “Purification, characterization and comparative studies of spray-dried bacterial cellulose microparticles,” *Carbohydr.*

- Polym.*, vol. 99, pp. 180–189, 2014.
- [244] U. J. Kim and S. Kuga, “Ion-exchange chromatography by dicarboxyl cellulose gel,” *J. Chromatogr. A*, vol. 919, no. 1, pp. 29–37, 2001.
- [245] J. Rojas, A. López, Y. Gamboa, C. González and F. Montoya, “Assessment of processing and polymorphic form effect on the powder and tableting properties of microcrystalline celluloses I and II,” *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 59, no. 5, pp. 603–607, 2011
- [246] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy and P. Langan, “Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 47, pp. 14300–14306, 2003.
- [247] S. Nam, A. D. French, B. D. Condon and M. Concha, “Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, no.1, pp. 1-9, 2016.
- [248] S. Kubo and J. F. Kadla, “Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 5, pp. 2815–2821, 2005.
- [249] C. Invernizzi, A. Daveri, T. Rovetta, M. Vagnini, M. Licchelli, F. Cacciatori and M. Malagodi, “A multi-analytical non-invasive approach to violin materials: The case of Antonio Stradivari ‘Hellier’ (1679),” *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 743–750, 2016.
- [250] S. R. Djafari Petroudy, N. Rahmani, E. Rasooly Garmaroody, H. Rudi and O. Ramezani, “Comparative study of cellulose and lignocellulose nanopapers prepared from hard wood pulps: Morphological, structural and barrier properties,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 512–520, 2019.
- [251] N. M. Stark, R. E. Rowlands, “Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites,” *Wood Fiber Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 167-174, 2003.
- [252] B. Wang, X. J. Shen, J. L. Wen, L. Xiao and R. C. Sun, “Evaluation of organosolv pretreatment on the structural characteristics of lignin polymers and follow-up enzymatic hydrolysis of the substrates from Eucalyptus wood,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 97, pp. 447–459, 2017.
- [253] A. Bettache, Z. Azzouz, N. Boucherba, C. Bouiche and S. Hamma, “Lignocellulosic Biomass and Cellulolytic Enzymes of Actinobacteria,” *SAJ Biotechnol*, vol. 5, no. 5, p. 106, 2018.
- [254] C. Crestini, N. M. N. El Hadidi and G. Palleschi, “Characterisation of archaeological wood : A case study on the deterioration of a coffin,” *Microchem. J.*, vol. 92, no. 2, pp. 150–154, 2009.
- [255] E. Karpova, A. Nefedov, V. Mamatyuk, N. Polosmak and L. Kundo, “Multi-analytical

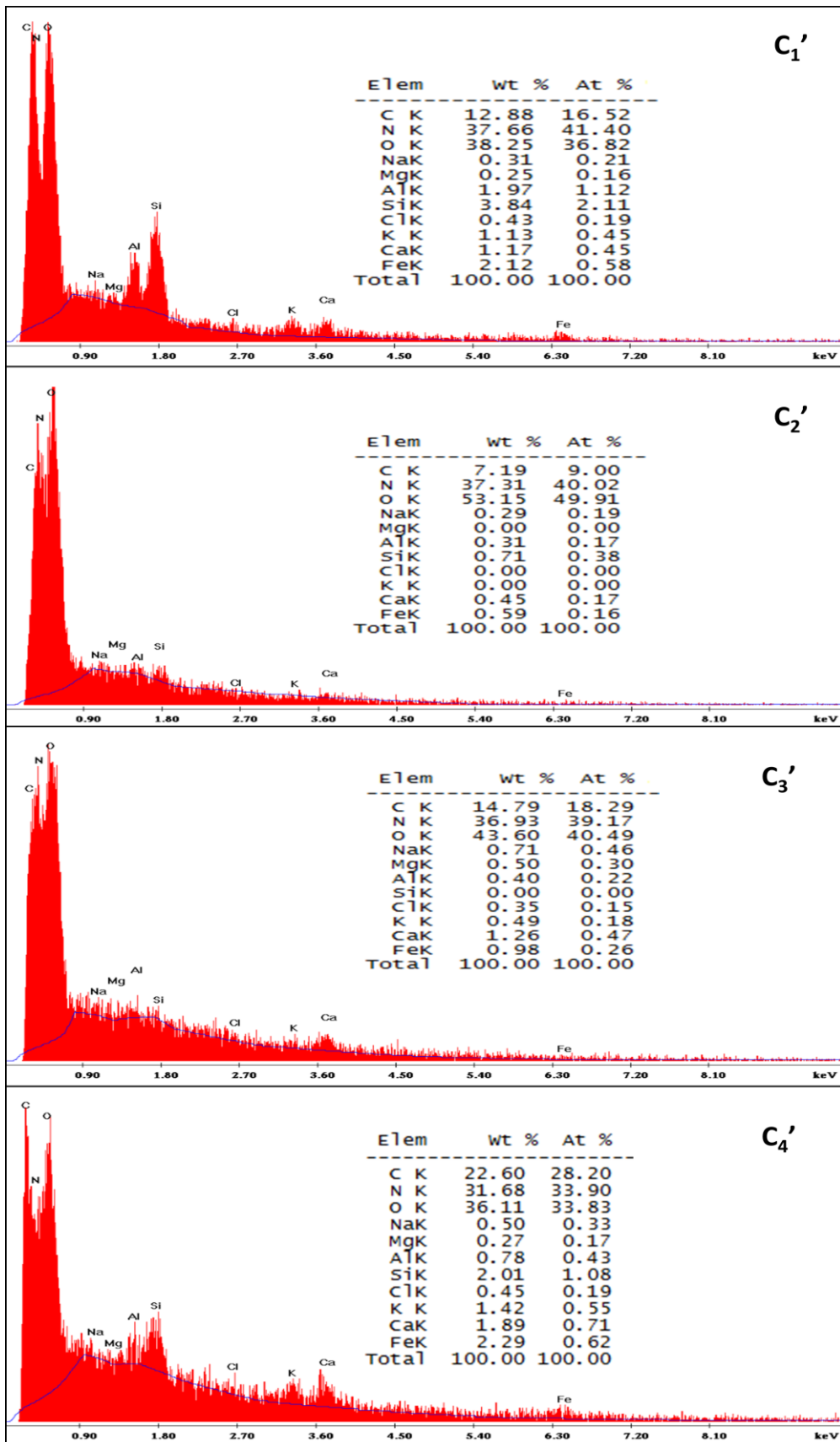
- approach (SEM-EDS, FTIR, Py-GC/MS) to characterize the lacquer objects from Xiongnu burial complex (Noin-Ula, Mongolia),” *Microchem. J.*, vol. 130, pp. 336–344, 2017.
- [256] M. L. Franquelo, A. Duran, J. Castaing, D. Arquillo and J. L. Perez-Rodriguez, “XRF, μ -XRD and μ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations,” *Talanta*, vol. 89, pp. 462–469, 2012.
- [257] M. Manso and M. L. Carvalho, “Application of spectroscopic techniques for the study of paper documents: A survey,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 6, pp. 482–490, 2009.
- [258] S. Ventura-Cruz and A. Tecante, “Extraction and characterization of cellulose nanofibers from Rose stems (*Rosa* spp.),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 220, pp. 53–59, 2019.
- [259] D. Tamburini, J. J. Łucejko, M. Zborowska, F. Modugno, W. Prądyński and M. P. Colombini, “Archaeological wood degradation at the site of Biskupin (Poland): Wet chemical analysis and evaluation of specific Py-GC/MS profiles,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 115, pp. 7–15, 2015.
- [260] T. Rosado, M. Silva, C. Pereira, J. Mirão, A. Candeias and A. T. Caldeira, “Gilded woodcarving alteration: Assessment of filamentous fungi action,” *Int. J. Conserv. Sci.*, vol. 6, no. Special Issue, pp. 499–506, 2015.
- [261] A. L. Loyd, B. W. Held, E. R. Linder, J. A. Smith and R. A. Blanchette, “Elucidating wood decomposition by four species of *Ganoderma* from the United States,” *Fungal Biol.*, vol. 122, no. 4, pp. 254–263, 2018.
- [262] K. Castro, E. Princi, N. Proietti, M. Manso, D. Capitani, S. Vicini, J. M. Madariaga and M. L. De Carvalho, “Assessment of the weathering effects on cellulose based materials through a multianalytical approach,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 269, no. 12, pp. 1401–1410, 2011.
- [263] R. A. Parham and R. L. Gray, “Formation and Structure of Wood,” *The Chemistry of Solid Wood*, Chapter 1, pp. 3–56, ACS: Washington, DC, 1984.
- [264] P. Nanou, W. J. J. Huijgen, M. C. Carbo and J. H. A. Kiel, “The role of lignin in the densification of torrefied wood in relation to the final product properties,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 111, pp. 248–262, 2018.

Annexes

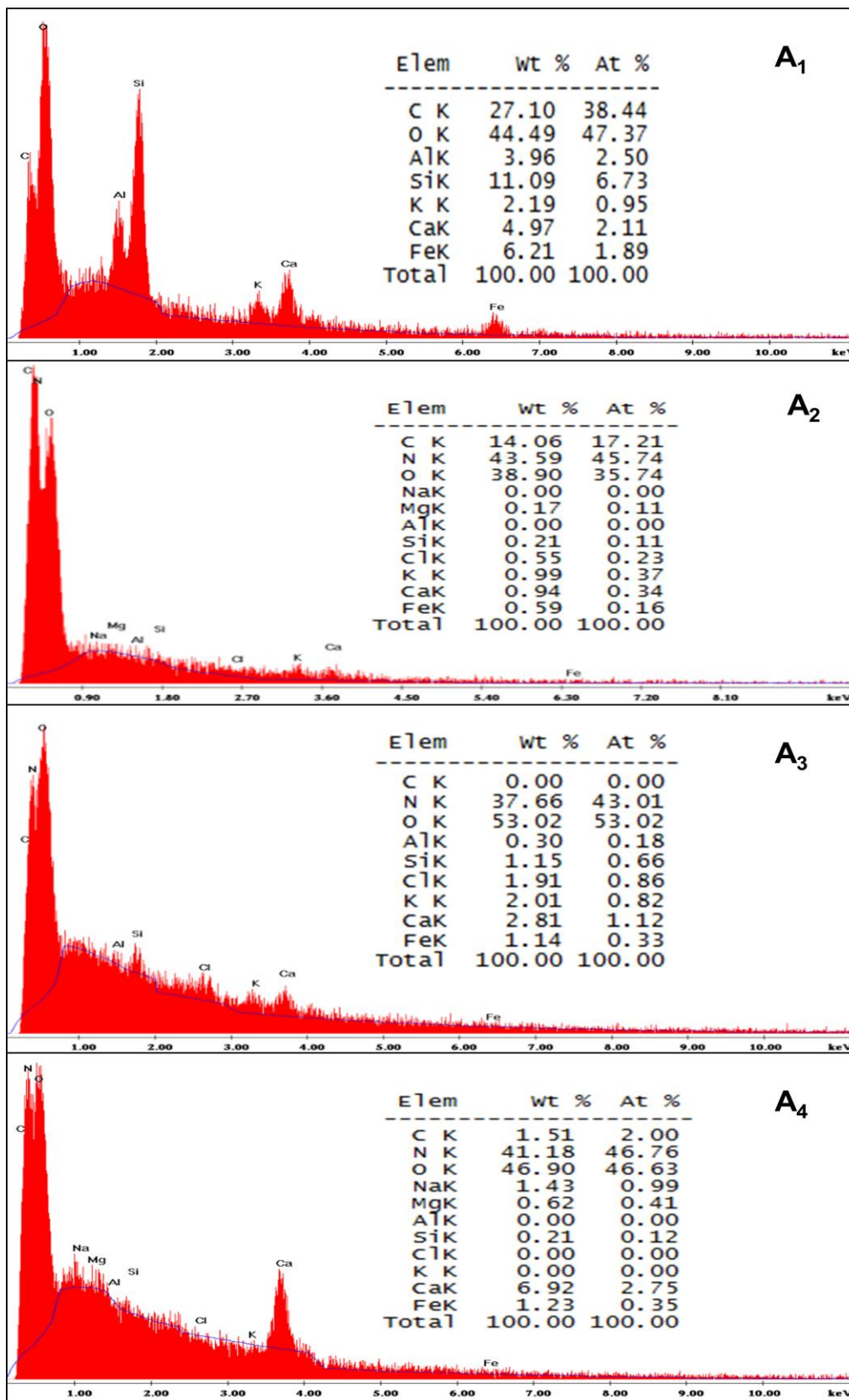
Annexe 1: Spectres EDS de 4 échantillons de bois de cèdre à l'état non dégradé (C₁: 21^{ème}, C₂: 19^{ème}, C₃: 17^{ème} et C₄: 16^{ème} siècle).



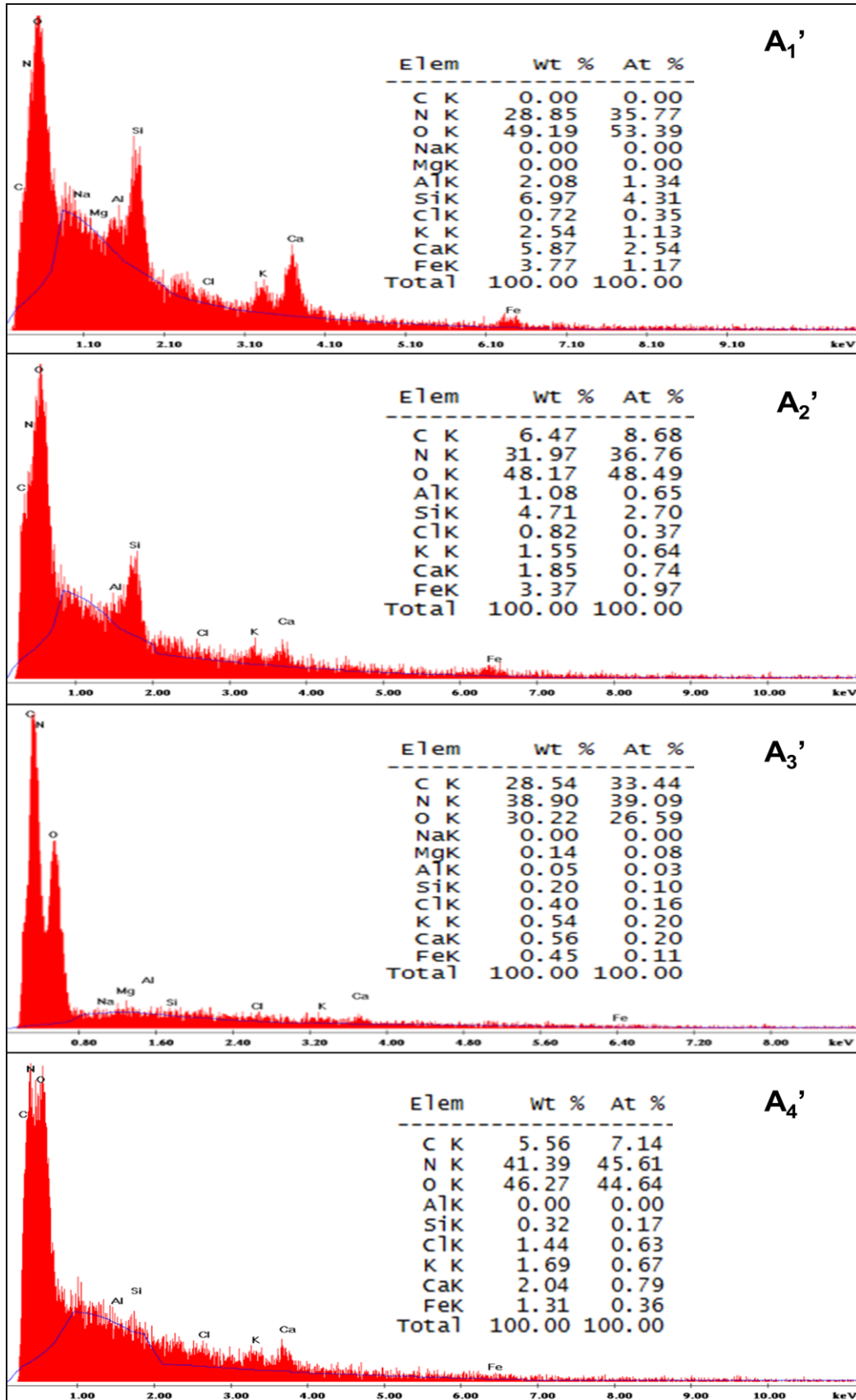
Annexe 2: Spectres EDS de quatre échantillons de bois de cèdre à l'état dégradé (C_1' : 21^{ème}, C_2' : 19^{ème}, C_3' : 17^{ème} et C_4' : 16^{ème} si ècle).



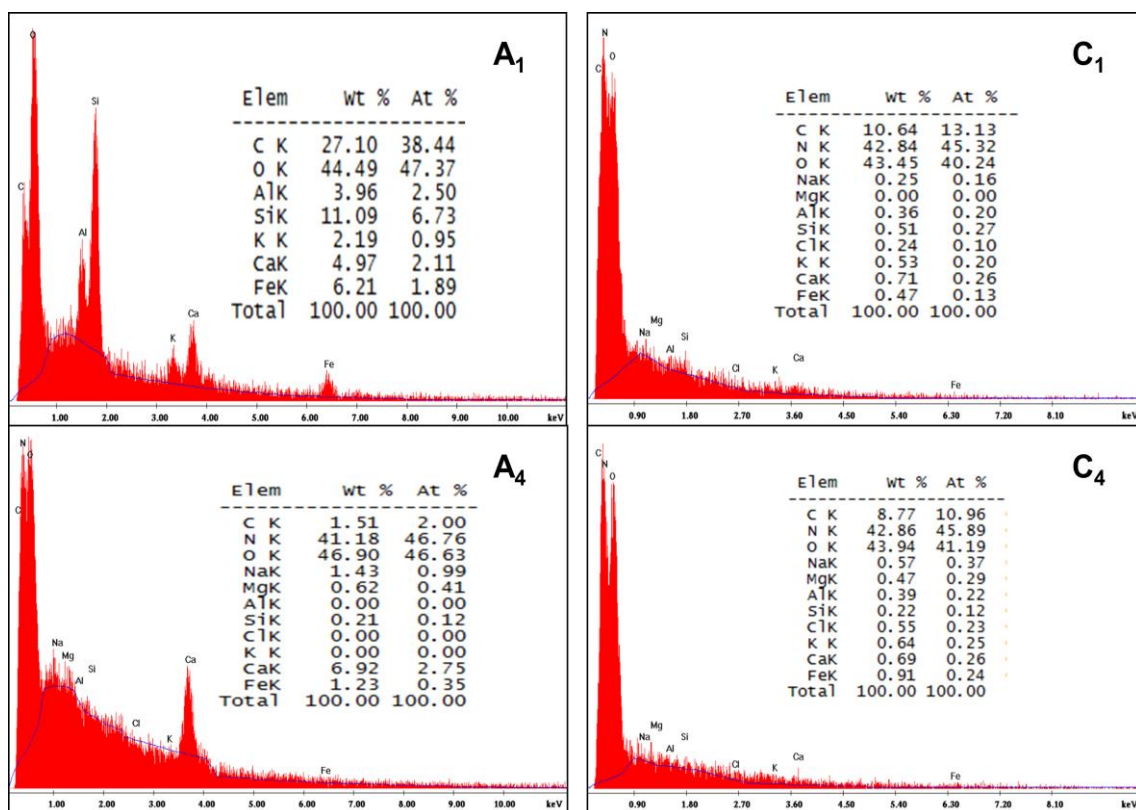
Annexe 3: Spectres EDS de 4 échantillons de bois d'argan à l'état non dégradé (A₁: 21^{ème}, A₂: 19^{ème}, A₃: 17^{ème} et A₄: 16^{ème} siècle).



Annexe 4: Spectres EDS de 4 échantillons de bois d'arganier à l'état dégradé (A₁' : 21^{ème}, A₂' : 20^{ème}, A₃' : 18^{ème} et A₄' : 17^{ème} si ècle).



Annexe 5 : Étude comparative par EDS entre les 2 échantillons récents du bois de cèdre et arganier à l'état non dégradé (A₁ et A₄: bois d'arganier du 21^{ème} et 17^{ème} siècle respectivement ; C₁ et C₄ : bois de cèdre du 21^{ème} et 16^{ème} siècle respectivement).



Annexe 6: Étude comparative par EDS entre les 2 échantillons récents du bois de cèdre et arganier à l'état non dégradé (A₁' et A₄' : bois d'arganier du 21^{ème} et 17^{ème} siècle respectivement ; C₁' et C₄' : bois de cèdre du 21^{ème} et 16^{ème} siècle respectivement).

