

Acquisition d'isothermes de sorption d'eau : méthodologie, représentation et application au bois

Miguel Pernes^{1,2}, Bruno Clair^{3,4}, Johnny Beaugrand^{1,2}

Résumé. La réalisation d'isothermes de sorption d'eau à l'aide d'une microbalance de sorption de haute précision nécessite préalablement une mise au point méthodologique approfondie. Celle-ci doit prendre en compte à la fois les contraintes techniques de l'appareil, le type d'échantillon étudié ainsi que la problématique scientifique associée. Cette technique, très sensible, associée à une méthodologie spécifique a été appliquée à des échantillons de bois « vert ». La précision de la microbalance de sorption avec une humidité relative pouvant varier de 0 à 95 % permet d'observer des comportements d'hydratation des polymères constitutifs de la paroi végétale. Une représentation des données recueillies dite « chronologique » permet d'appréhender un phénomène naturel irréversible, rencontré lors du séchage du bois. Une représentation plus classique permet de montrer clairement un comportement d'hystérésis en rapport avec l'état d'hydratation des fibres végétales et notamment leur histoire thermo-hydrigue.

Mots clés : sorption d'eau, microbalance, isotherme, précision, fibres, bois

Introduction

Les fibres d'origine végétale (pérennes comme le bois, ou annuelles comme les fibres longues de chanvre, de lin...) ou bien leurs constituants polymères (cellulose, hémicelluloses, lignines) sont utilisés dans de nombreux domaines (textile, bâtiment, plasturgie, industrie papetière pour les plus représentatifs) pour leur attrait en terme de propriétés physiques et mécaniques (Boulloc, 2006). Ces fibres sont par nature hygroscopiques. Leur teneur en eau à l'équilibre est très étroitement liée à l'humidité relative (notée RH pour Relative Humidity dans la suite du texte) de leur environnement. L'eau agit sur leurs constituants et influence leurs propriétés (Navi et Heger, 2005). L'étude des isothermes de sorption d'eau des fibres revêt ainsi un grand intérêt car elle fournit des éléments de compréhension du comportement macroscopique et permet la comparaison entre typologie de fibres. Cet article a pour but de présenter une méthodologie permettant une mesure très fine des isothermes de sorption d'eau grâce à une microbalance de sorption. La précision des paramètres mesurés permet d'obtenir des résultats discriminants et originaux.

1. Matériel et méthode

1.1 La microbalance de sorption d'eau

Une isotherme de sorption d'eau représente l'évolution de la teneur en eau (noté MC pour Moisture Content dans la suite du texte) d'un échantillon en fonction de l'humidité relative de l'air à l'équilibre pour une température donnée. La teneur en eau s'exprime en pourcentage massique par rapport à la masse de matière sèche.

¹ INRA, UMR614 FARE, Fractionnement des AgroRessources et Environnement, 2 esplanade Roland Garros, F-51686 Reims, France

Miguel.Pernes@reims.inra.fr

² Université de Reims Champagne Ardenne, UMR614 FARE, 2 esplanade Roland-Garros, F- 51686 Reims, France

³ CNRS, Laboratoire de Mécanique et Génie Civil (LMGC), Université Montpellier 2, CC48, Pl. Bataillon, 34095 Montpellier

⁴ CNRS, UMR "Ecologie des Forêts de Guyane" (EcoFoG), Campus Agronomique, BP 701 97387 Kourou, Guyane

L'isotherme est réalisée à l'aide d'une microbalance de sorption IGA (Intelligent Gravimeter Analyser) de marque Hiden Isochema (IGA, 2007). Celle-ci est constituée d'une balance ultra-sensible munie d'un fléau, tous deux maintenus sous un flux d'hélium et une température de 55°C pour une meilleure stabilité.

A chaque extrémité du fléau est fixée une chaînette en or. D'un côté est suspendu un contrepoids en inox et de l'autre un fil en tungstène très fin sur lequel est accrochée une nacelle en inox tressée contenant l'échantillon. La nacelle tressée facilite le passage du gaz humide. L'ensemble de ces éléments constitue l'équipage mobile de la balance.

Un capteur d'humidité relative (RH) et une sonde de température sont disposés près de l'échantillon. La partie échantillon est coiffée d'un réacteur à double enveloppe relié à un bain d'eau thermostatée (**Figure 1**).

Un double flux d'azote (un flux humide et un flux sec, contrôlés par des débitmètres) se mélange pour donner une humidité relative désirée, à un flux constant de 400 mL/min. Le flux humide est obtenu par bullage dans un réservoir d'eau.

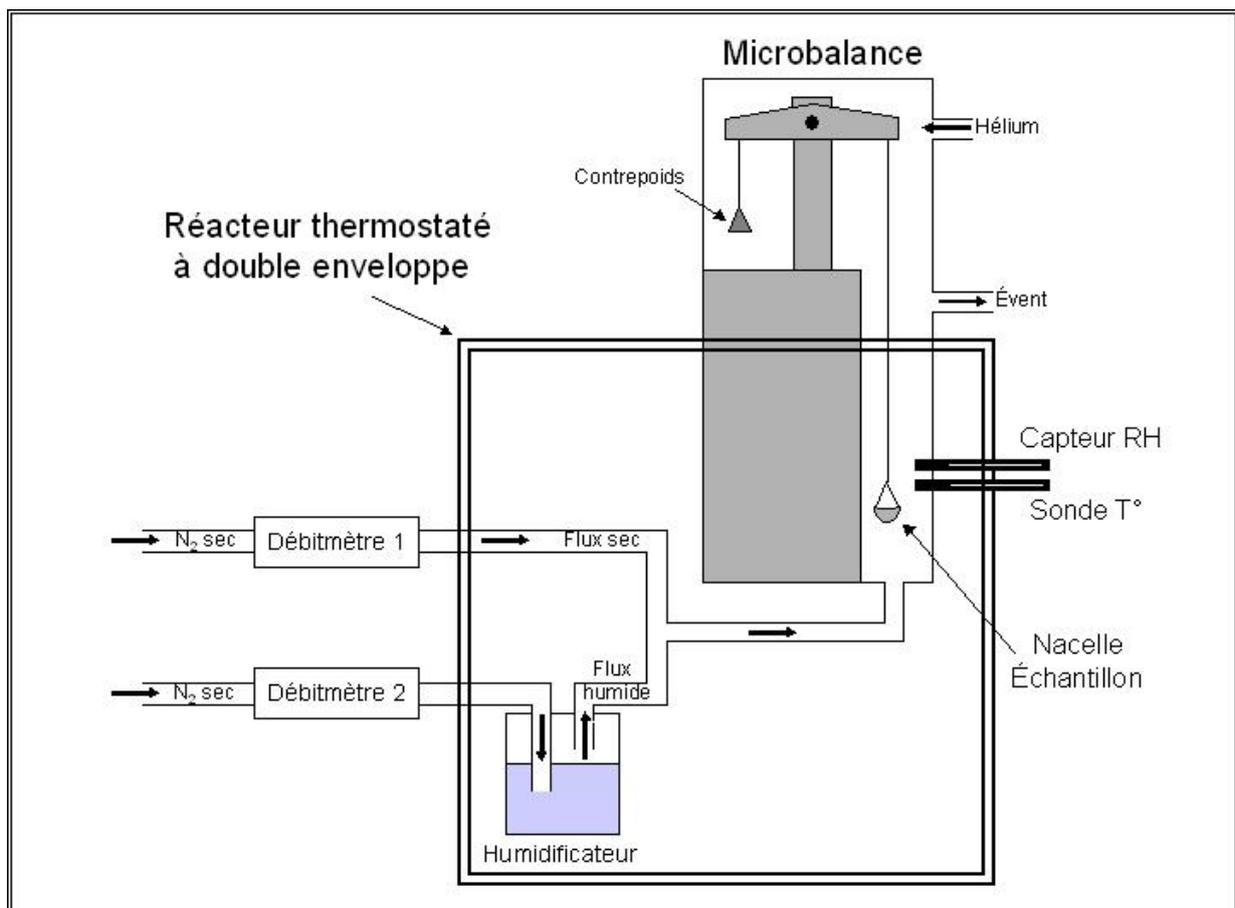


Figure 1. Schéma conceptuel de la microbalance de sorption d'eau.

En théorie, la mesure de la masse peut être influencée par la variation de la poussée d'Archimède exercée par la pression de gaz sur les différentes parties mobiles de la balance. En pratique, dans le cas d'échantillons hygroscopiques comme les fibres de bois, les masses d'eau sorbées sont très élevées comparées aux variations éventuelles de la poussée d'Archimède. Malgré tout, le logiciel prévoit une correction grâce aux données caractéristiques des éléments de l'équipage mobile (contrepoids et nacelle en inox, chaînettes en or, fil de tungstène).

La microbalance de sorption permet de couvrir une plage d'humidité relative très large de 0 à 95% et une gamme de température de sorption de 10°C à 60°C. C'est une technique très sensible avec une précision en masse théorique de 0,1µg mais souvent inférieure car très dépendante de la régulation thermique ambiante.

1.2 Echantillons

Les échantillons utilisés sont des cubes de bois frais de peuplier (*Populus tremula* × *P. alba*, clone INRA 717-1B4). Ils se présentent sous forme de cubes d'un millimètre de côté pesant environ 4 mg. Ils sont découpés à l'état frais lors de la coupe de l'arbre. Les cubes de bois sont conservés dans des petits tubes contenant une solution aqueuse d'azoture de sodium (NaN₃, agent de conservation) à 0,02% en masse, et placés au réfrigérateur pour éviter les développements microbiens. Préalablement à l'analyse de sorption, le cube de bois est rincé 4 fois (4 x 2 mL d'eau distillée) sur une durée totale d'environ 10 min, pour éliminer l'azoture de sodium.

1.3 Méthode

Le cube de bois saturé est extrait de son tube à l'aide d'une pincette et posé sur un papier absorbant pour éponger instantanément (durée proche de la seconde) l'eau de surface. A ce stade, l'échantillon a une teneur en eau d'environ 130% (calculé a posteriori d'après la masse anhydre). Il est ensuite installé rapidement dans la nacelle pour éviter son séchage, l'opération dure moins de 2 min au total, et est immédiatement mis à RH=95% pendant plusieurs heures. Sa teneur en eau va alors diminuer jusqu'à atteindre un équilibre qui va se traduire par une masse constante, décelée grâce à l'enregistrement de la cinétique (masse en fonction du temps). Cette étape est similaire à un « ressuyage ».

Ensuite, après le « ressuyage », une méthodologie élaborée et « à façon » a été mise au point : elle consiste en une programmation d'une séquence de sorption/désorption définie dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Programmation des successions d'étapes d'équilibres, de désorptions et de sorptions appliquées à l'échantillon « cube de bois de peuplier »

Phase d'équilibre	"désorption 1"									
Etapes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Consigne RH	95%	90%	95%	85%	95%	80%	95%	75%	95%	70%
Phase d'équilibre	"désorption 1"									
Etapes	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Consigne RH	95%	65%	95%	60%	95%	55%	95%	50%	95%	45%
Phase d'équilibre	"désorption 1"									
Etapes	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Consigne RH	95%	40%	95%	35%	95%	30%	95%	25%	95%	20%
Phase d'équilibre	"désorption 1"									
Etapes	31	32	33	34	35	36	37	38		
Consigne RH	95%	15%	95%	10%	95%	5%	95%	0%		
Phase d'équilibre	sorption 1									
Etapes	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Consigne RH	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%
Phase d'équilibre	désorption 2									
Etapes	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
Consigne RH	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%	0%

La phase appelée « désorption 1 » consiste en fait en une succession de cycles de désorptions / sorptions avec retour à RH 95% entre chaque intervalle. En revanche, les phases nommées « sorption 1 » et « désorption 2 » sont des sorptions et désorptions classiques de pas constant de 0 % à 95 % RH et retour à 0 % avec un intervalle de 10 % RH.

Un temps d'équilibre (pour rappel, équilibre = aucune variation de masse détectée) a été fixé à 360 min par point d'humidité relative. La détermination de cette durée d'équilibre fait l'objet d'une justification dans le paragraphe 2.1.

A la suite de ces phases successives de sorption/désorption (étapes 1 à 58), le séchage de l'échantillon est programmé de la manière suivante : l'échantillon, sous un flux d'azote sec, est chauffé à 40°C pendant 240 min, puis « refroidi » à 20°C pendant 480 min grâce au bain thermostaté. La masse « sèche » de l'échantillon est alors enregistrée pour permettre le calcul des teneurs en eau (base sèche) et le tracé des isothermes.

Cette méthodologie est longue. Trois semaines sont nécessaires pour réaliser l'ensemble de la séquence sur un échantillon. Bien que chronophage, elle permet d'obtenir des résultats qui n'étaient pas accessibles sans ces opérations.

1.4 Traitement des données

Les données mesurées sont d'abord visualisées directement avec le logiciel de sorption pour vérifier brièvement le bon déroulement de l'analyse. Elles sont constituées des isothermes et des cinétiques de sorption (teneurs en eau, masses, % RH, temps).

Ces données sont ensuite extraites en intégralité dans un format lisible sous Excel. Elles font alors l'objet de calculs complémentaires, comme expliqué dans le paragraphe 2.2, avant d'être mises en forme sous diverses représentations adaptées aux objectifs recherchés.

2 Résultats, exemples d'application

2.1 Détection de l'équilibre

Classiquement, la détection de l'état d'équilibre par le logiciel est réalisée par ajustement et comparaison d'un modèle mathématique aux données mesurées en temps réel. Lorsque la convergence (fixée à l'avance par l'utilisateur) est atteinte, la microbalance passe alors au point suivant. Par précaution, cette procédure est encadrée par une durée minimum (t_{\min}) et une durée maximum (t_{\max}) de sorption par point d'humidité programmé. Cette méthode s'est révélée inappropriée pour les très fortes humidités en raison de l'oscillation de la masse de l'échantillon liée à la régulation de l'humidité relative (**Figure 2**). Les cinétiques enregistrées sont trop longues ou bien trop courtes. Elles atteignent souvent la durée maximum fixée (t_{\max}) sans détection d'équilibre. Ou bien, un équilibre erroné est parfois détecté de manière prématurée suite à un défaut de régulation de l'humidité relative. Sur la base d'essais préliminaires faisant varier ces paramètres et l'étude des cinétiques associées, il a été décidé d'utiliser un temps d'équilibre constant (360 mn) fixé à l'avance, valable quels que soient l'échantillon et le point de sorption considéré en programmant $t_{\min} = t_{\max} = 360$ min.

2.2 Importance de l'étude des cinétiques des « retours » à RH 95%

Dans la continuité du paragraphe précédent, pour les très fortes humidités (RH = 95%), la régulation en humidité relative entraîne une légère oscillation de part et d'autre de la consigne (**Figure 2**). Cette oscillation peut atteindre à son amplitude maximale 2,1%RH dans certains cas (avec des valeurs allant de 93,2% à 95,3% RH). Cela peut conduire à une variation significative de la masse de l'échantillon au cours du temps. Ce phénomène engendre des écarts de teneurs en eau pouvant alors aller jusqu'à 1,7 point pour certains des échantillons testés. Une étude fine des cinétiques de variation de masse de chaque « retour » (cas rencontré fréquemment dans la phase « désorption 1 », cf. **Tableau 1**) à RH = 95% est alors nécessaire pour pouvoir obtenir, après calculs, la teneur en eau à la valeur exacte de consigne soit RH = **95,00 %**, cette valeur étant indispensable pour pouvoir apporter dans l'interprétation une assurance de précision aux éléments-clés.

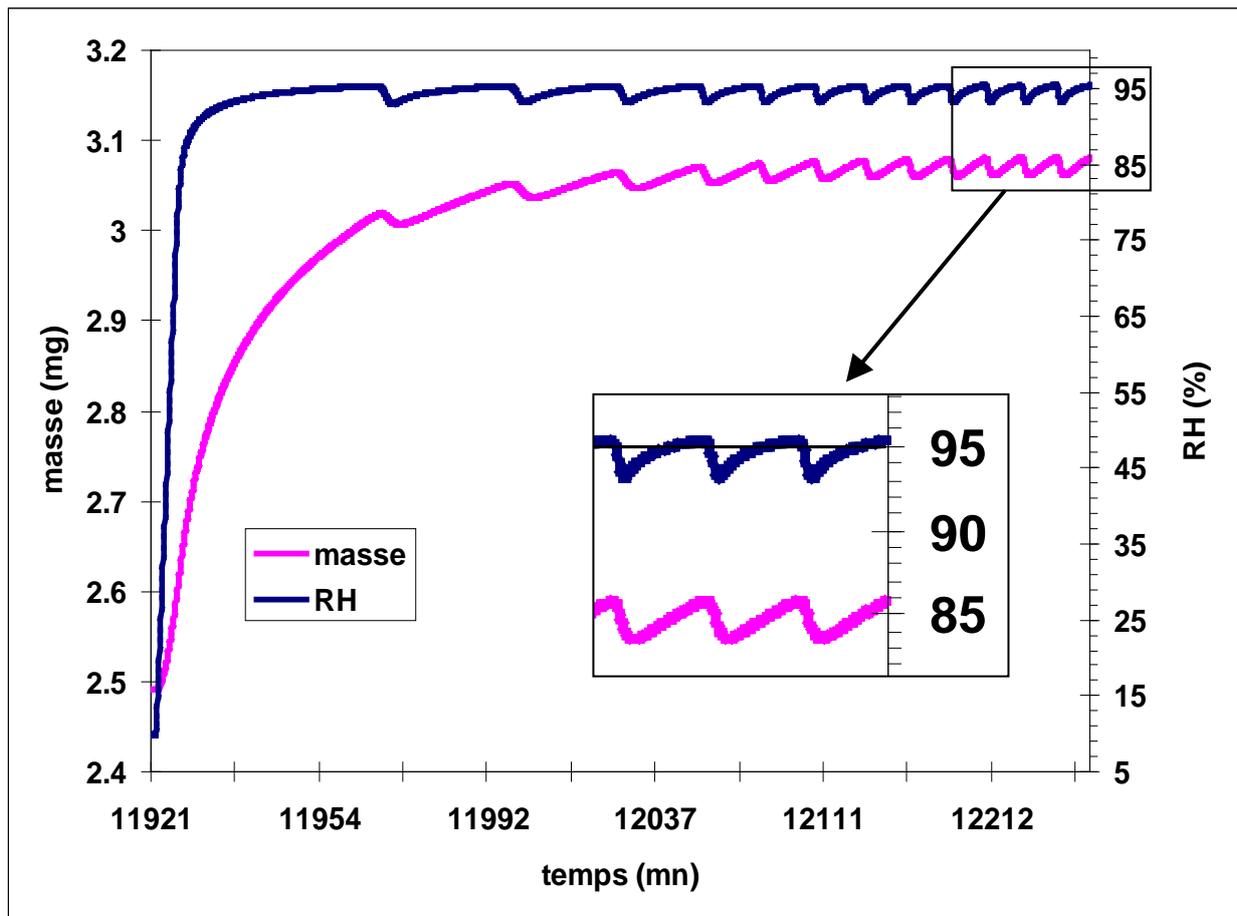


Figure 2. Cinétique de « passage » de RH=10% à RH=95% sur un cube de bois avec un agrandissement de la fluctuation de la RH expérimentale autour de la consigne et sa conséquence sur la fluctuation de masse de l'échantillon de bois.

2. 3 Représentation « brute » des données

La représentation brute consiste à tracer la teneur en eau en fonction de l'humidité relative (Figure 3). Cela permet de visualiser simplement les étapes de sorption qui ont été programmées. Les « allers-retours 95% » entre les points d'isothermes et le point « RH 95% » sont clairement visibles et permettent de rendre compte de l'évolution de la teneur en eau à RH = 95,00% au fur et à mesure des étapes progressives de déshydratation. Par ailleurs, à des fins d'illustration, après un passage par l'état sec par le mode « aller-retour », une sorption linéaire (de 0 à 95% RH) est représentée par la courbe bleue. Une hystérésis est bien visible à partir d'environ RH 20% et se traduit par des teneurs en eau significativement différentes pour des RH comparables (Engelund et al., 2013) aux points obtenus lors des cycles allers-retours 95%.

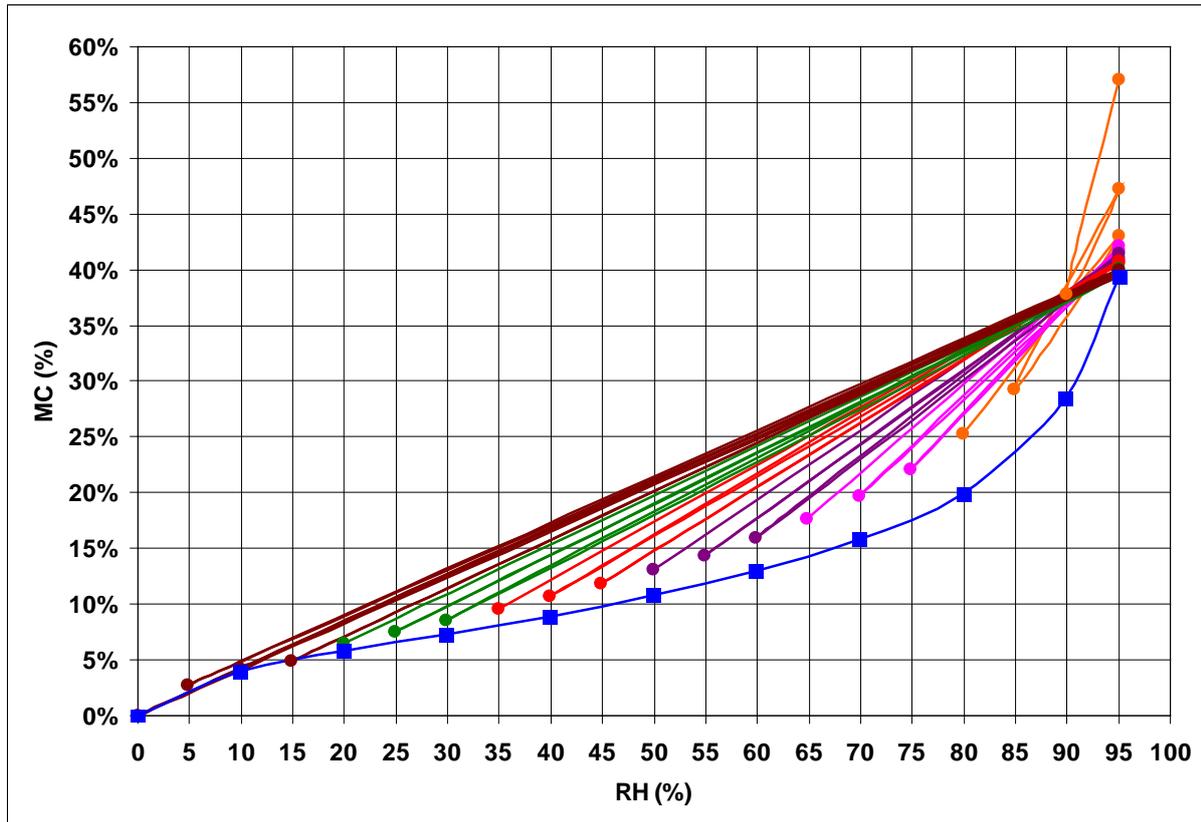


Figure 3. Teneurs en eau d'un cube de bois « vert » en fonction de l'humidité relative (MC = Moisture content, RH = Relative humidity). La partie supérieure du graphique représente les allers-retours 95 RH% et, au dessous, les points bleus reliés correspondent à la sorption linéaire 0-95%RH après que le bois ait été complètement séché à RH=0%.

2.4 Représentation « chronologique »

La représentation chronologique permet de tracer la teneur en eau en fonction de l'étape chronologique de sorption (Figure 4).

L'ordre d'équilibre chronologique renvoie aux étapes successives du tableau des isothermes d'équilibre (Tableau 1). La série de points les plus hauts sur le graphique correspond aux retours à RH = 95%. La série de points les plus bas correspond aux étapes de RH décroissantes. Le premier point de la courbe (MC = 57%) correspond à la teneur en eau après le ressuyage initial du cube de bois lorsqu'il est placé dans la microbalance et « ressuyé » à une RH de 95%.

Dans un premier temps, on constate que les teneurs en eau des retours à RH 95,00% sont décroissantes et irréversibles. On note d'ailleurs une perte brutale d'environ 19 points de MC lors du premier passage à RH 90%, soit après une baisse initiale de seulement 5% de RH. Puis les teneurs en eau se stabilisent au cours des cycles allers-retours (vers MC = 39,5%) pour atteindre un plateau, et de fait deviennent réversibles. A l'extrême, les deux derniers points du graphique indiquent qu'un séchage poussé de l'échantillon (RH = 0%) n'empêche pas une reprise d'eau à RH = 95,00 % similaire aux points précédents (vers MC = 39,5%) indiquant la persistance de cette réversibilité même après séchage total.

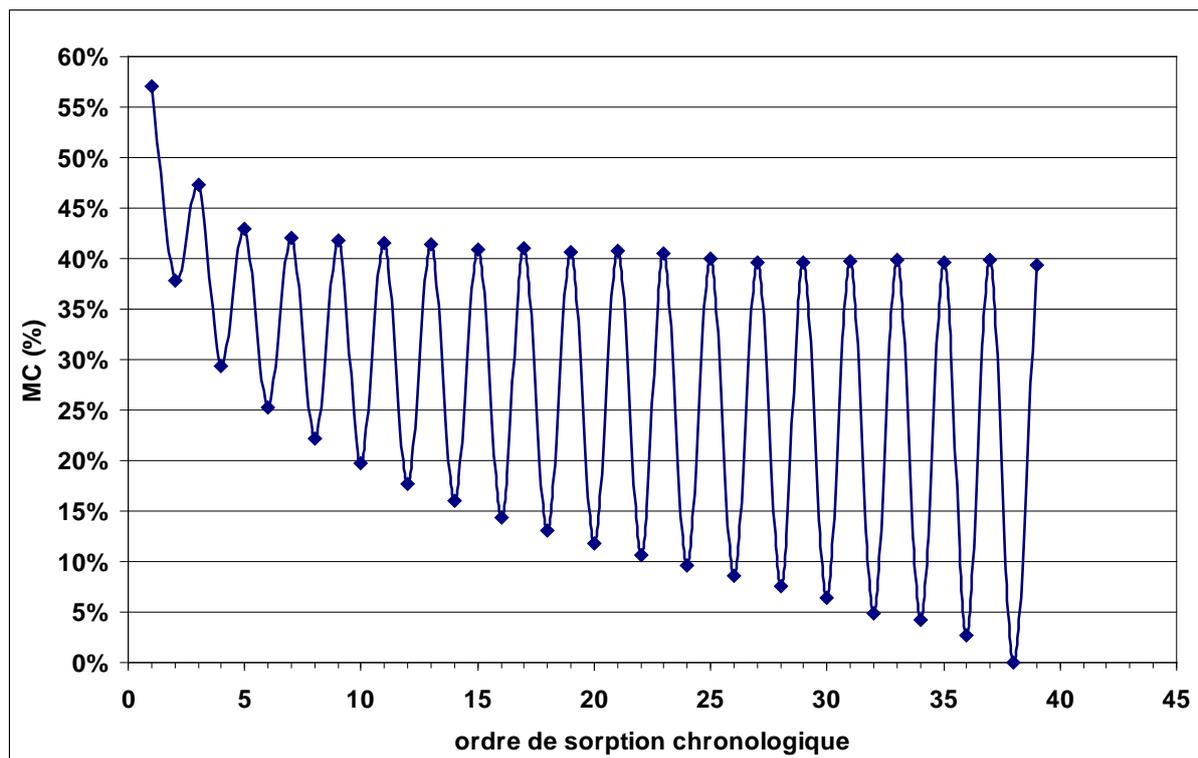


Figure 4. Teneurs en eau d'un cube de bois « vert » de peuplier en fonction de l'ordre de sorption chronologique.

2.5 Représentation « classique »

Une troisième représentation consiste à reprendre la **Figure 3** en faisant abstraction des « retours » à RH = 95%. Les isothermes sont ainsi tracées de manière classique (voir **Figure 5**).

Plusieurs observations peuvent être faites : tout d'abord les deux désorptions ne sont superposables qu'au dessous de RH = 65 %. On met ainsi une fois de plus en évidence la notion d'irréversibilité de comportement des fibres suite à leur séchage depuis leur état hydraté d'origine. Ce phénomène de moindre rétention d'eau après un séchage est connu sous le terme d'hornification (Fernandez Diniz et al., 2004) mais la détermination du point d'irréversibilité (ex : ici RH 65 %) n'est pas aisée. Grâce à la méthode proposée ce point est accessible par une lecture graphique simple (= point d'intersection entre désorption 1 et désorption 2) après une mise en forme adéquate des données (**Figure 5**).

D'autre part, on constate une hystérésis (Hill et al., 2009) entre la sorption « 1 » et la désorption « 2 », ce qui confirme pour le cas de notre échantillon de bois que la teneur en eau des fibres est conditionnée pour partie par l'historique hydrique de sorption/désorption.

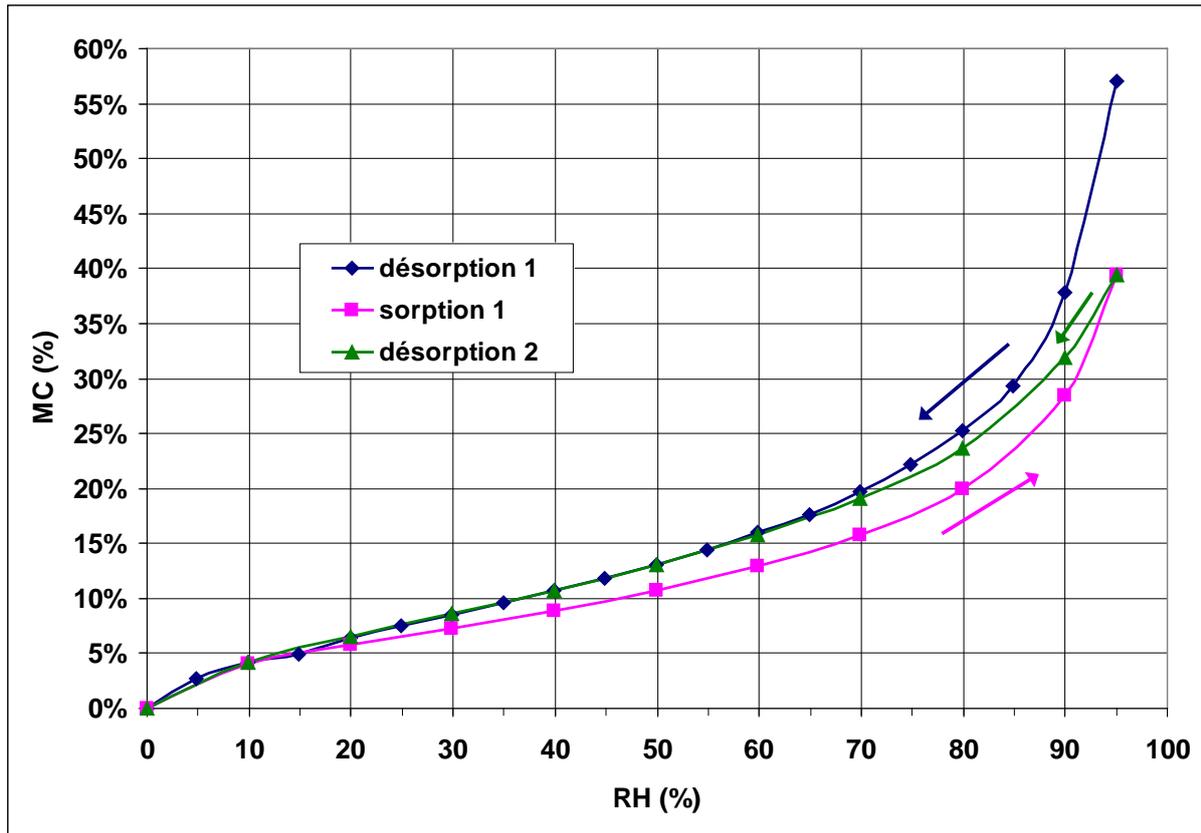


Figure 5. Isothermes de sorption/désorption d'eau d'un cube de bois initialement « vert » de peuplier.

Conclusions et perspectives

La réalisation d'isothermes de sorption de haute précision à l'aide de la microbalance IGA nécessite au préalable une mise au point méthodologique approfondie. En effet des difficultés (et artefact) peuvent apparaître, liées notamment à la régulation aux très fortes humidités relatives, à la sensibilité extrême de la microbalance en elle-même et à la procédure de détection de l'état d'équilibre.

L'utilisation de protocole routinier préétabli n'est pas possible et chaque type d'échantillon doit faire l'objet d'une démarche préliminaire d'optimisation des paramètres mentionnés précédemment.

Ce faisant, la précision de cette technique permet d'apporter des éléments-clés dans l'interprétation des résultats liés notamment au comportement des fibres de bois « vert », c'est-à-dire natif n'ayant jamais subi de séchage.

Dans le cas présenté ci-dessus, en l'occurrence du bois « normal » d'essence de peuplier (par opposition au bois dit « de tension »), il a été identifié un point d'irréversibilité de 65 % RH ainsi qu'une teneur en eau de 39,5% à 95% RH après séchage complet de l'échantillon. Un écart de 18 points en teneur en eau pour un même RH (95%) a pu également être mis en évidence entre un échantillon de bois natif (« vert ») et ce même échantillon après un cycle de séchage complet (57% à 39,5% en MC). D'autres essais menés sur le bois de tension (BT) ont montré des comportements différents qui permettent de faire des hypothèses sur la structure particulière du BT. Même si les temps d'équilibre paraissent très longs, ils sont en fait minimisés grâce à la précision de la balance qui permet de miniaturiser les échantillons et ainsi de minimiser les durées d'équilibres.

En plus d'une description phénoménologique, la plus grande valeur majeure de cette méthodologie est l'accès, en une analyse sur un même échantillon qui peut être de très petite taille, à des valeurs quantitatives comme le point d'irréversibilité (% RH) ou la teneur en eau après séchage (MC%).

Cette technique peut permettre un saut technologique dans les sciences du bois et ouvrir des perspectives quant à l'étude quantitative, comparative et qualitative des différences de comportements hydriques des bois et plus largement des matériaux ligno-cellulosiques.

Références bibliographiques

Bouloc P (2006) *Le chanvre industriel production et utilisations*. Editions France Agricole, 431 p.

Engelund ET, Thygesen LG, Svensson S, Hill CAS (2013) A critical discussion of the physics of wood-water interactions. *Wood Sci Technol* **47**:141-161.

Fernandes Diniz JMB, Gil MH, Castro JAAM (2004) Hornification – its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci Technol* **37**: 489-494.

Hill CAS, Norton A, Newman G (2009) The water vapor sorption behaviour of natural fibers. *J Appl Polym Sci* **112** : 1524-1537.

IGA Hiden Isochema Advancing Sorption Analysis, Systems manual (2007), website: www.hidenisochema.com

Navi P, Heger F (2005) *Comportement thermo-hydromécanique du bois*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 298 p.

Remerciements

Les auteurs remercient le GDR INRA-CNRS BioMatPro pour son soutien financier, les relecteurs du document pour leurs critiques constructives et Gilles Pilate (INRA, Orléans) pour la mise à disposition des échantillons de peuplier.