

ACTION DES BOIS SUR LE FER

par J. SAVARD, A.-M. ANDRÉ et L. CAUMARTIN,

Division de Chimie du Centre Technique Forestier Tropical.

SUMMARY

THE ACTION OF WOOD ON IRON

The authors strive to define a method by which the various species could be rapidly classified as regards their harmful effects on iron. Alteration of iron is accelerated by the use of wood in the form of filings of fine powder. Alteration takes place in a watery medium and in the absence of air. The amount of iron dissolved is titrated in the solution. Considerable differences are noted between the various species and a preliminary classification of these is proposed.

The harmfulness of aqueous extracts, prepared in advance, has also been studied.

These researches are conducted in order to take into account the amount of iron ions absorbed by the wood itself and the amount of iron combined with certain extracts which precipitate in the presence of the metal ion.

RESUMEN

ACCION DE LAS MADERAS SOBRE EL HIERRO

Los autores tratan de establecer un método que permita clasificar rápidamente las distintas especies en función de su nocividad respecto al hierro. El ataque de este último puede ser acelerado utilizando limaduras y polvo de madera muy fino. El ataque tiene lugar en medio acuoso y al resguardo del aire. La cantidad de hierro disuelto queda dosificado en la solución. Se han observado diferencias considerables entre las distintas especies estudiadas y una primera clasificación de las mismas ha sido propuesto consecutivamente.

También se ha estudiado la nocividad de los extractos acuosos preparados de antemano.

Estas investigaciones son proseguidas con objeto de tener en cuenta la cantidad de iones-hierro absorbidos por la madera propiamente dicha y la cantidad de hierro combinado con ciertos extractos que precipitan en presencia del ión-metal.

L'action réciproque des bois et du fer a été étudiée à notre connaissance par FARBER (1), par MARIAN et WISSING (2) et par FARMER (3). MORGAN (4) a publié une courte note à ce sujet.

FARBER a déterminé la composition chimique du bois de traverses de chemin de fer ayant été de nombreuses années au contact du fer. L'action de celui-ci se traduit, comparativement au bois-témoin non attaqué, par : une augmentation du taux d'extrait à l'eau, une augmentation de la fraction préhydrolysable par l'acide chlorhydrique à 2 % (2 h d'ébullition) et par une diminution de la quantité obtenue de sucres. FARBER a dosé le fer trouvé dans la solution chlorhydrique. Dans des fractions de bois attaqué extrait alcool-toluène,

fractions de densité supérieure à 1,598 (flottation dans le tétrachlorure de carbone), FARBER a trouvé jusqu'à 47 % de cendres renfermant 29 % de fer par rapport à ces dernières. Ce même auteur a en outre provoqué l'attaque du bois par contact en atmosphère saturée d'humidité à 60° C avec la limaille de fer répandue sur le bois tranché de 1,59 cm d'épaisseur. Il a constaté que le bois présente après ce traitement des extraits à la soude et à l'acide chlorhydrique dilué plus élevés que ceux du bois-témoin. Ses travaux ont porté principalement sur le Red Oak, le Western Pine et le Texas Pine.

Les travaux de FARMER consistent en d'intéressantes observations techniques concernant la

corrosion des métaux au voisinage de bois humides. FARMER s'est efforcé de relier cette corrosion à l'acidité des bois dont PACKMAN (5) avait effectué une étude préliminaire. Mais, tout en formulant à ce sujet de pertinentes remarques, ces auteurs reconnaissent que le phénomène de corrosion est probablement complexe et que le pH d'une solution d'extraits d'un bois ne peut donner qu'une indication provisoire. En outre, la titration alcaline effectuée par PACKMAN dans un extrait aqueux est sans rapport avec l'acidité vraie présente dans la solution, les acides du bois étant tous des acides très faibles.

MARIAN et WISSING ont également étudié un bois attaqué provenant de traverses de chemin de fer. Ils ont aussi provoqué l'attaque du Pin sylvestre par contact avec une tige d'acier traversant une série de plaquettes de bois de 0,6 mm d'épaisseur. On procédait à une série de cycles de 24 h d'humidification dans l'eau et de 24 h de séchage à l'air. Les auteurs constatèrent que l'action du fer se traduit par une augmentation de l'extrait à la soude et par une diminution du taux des pentosanes. Ils ont supposé que le mécanisme de l'attaque consiste en une dégradation des poly-

saccharides grâce à une réaction en chaîne, le fer jouant comme tout cation à deux degrés d'oxydation le rôle d'un catalyseur.

Notre point de vue en entreprenant cette étude diffère de celui de nos prédécesseurs. Ceux-ci en effet se proposaient d'étudier un phénomène général dans lequel la nature du bois ne joue qu'un rôle secondaire. Notre dessein est de classer les différentes essences par rapport à leur action sur le fer. Cette action est certainement un phénomène extrêmement complexe et classer les essences selon leur teneur en constituants sensibles, c'est-à-dire en pentosanes, ou d'après leur acidité serait erroné. Au point de vue chimique, les taux d'extraits et la nature de ces derniers sont des éléments essentiels des différences de comportement des bois feuillus tropicaux. On peut supposer que ces extraits exercent une action conjointement au phénomène général étudié par les auteurs ci-dessus.

Nous avons donc estimé qu'il fallait distinguer entre une attaque du fer par le bois qui n'implique pas nécessairement une altération de ce dernier, et une attaque du bois par le fer qui est peut-être un phénomène plus général. Il est possible que ces deux phénomènes soient étroitement liés. Il conviendrait alors de parler d'action réciproque du bois et du fer.

Nos prédécesseurs font intervenir l'oxygène de l'air. L'expression « attaque du bois par le fer rouillé » a même été utilisée. Quant à nous, nous avons pensé qu'il convenait, étant donné notre dessein, d'éliminer l'action des agents atmosphériques au cours d'une première étude.

MARIAN et WISSING se sont préoccupés uniquement des modifications subies par le bois sous l'action du fer. FARBER au contraire s'est efforcé de définir une teneur en fer dans le bois attaqué. Or ce dernier problème est extrêmement ardu. Quelle signification en effet faut-il accorder au fer trouvé par FARBER dans la solution chlorhydrique ? Comment distinguer entre un fer provenant de l'action des agents atmosphériques et un fer provenant de celle du bois proprement dit ? Du fer est-il fixé au bois « mécaniquement » ? Du fer sous forme ionique a-t-il été absorbé par le bois ou même éventuellement combiné avec l'un de ces constituants ? Il n'est pas possible de conclure.

Certes, FARBER s'est efforcé d'isoler le bois lui-même par une flottation dans le tétrachlorure de carbone suivie d'une flottation dans l'acétone.

Clou dans du Niangon en menuiserie extérieure. L'action réciproque du fer et du bois en présence d'humidité a entraîné la formation d'une tannée noirâtre ; grossissement 2 fois environ.

Photo Chatelain.



Il a évidemment constaté que la fraction lourde était beaucoup plus riche en fer que la fraction légère. Mais cela ne signifie pas que le fer trouvé dans l'une ou dans l'autre a une signification particulière. La fraction lourde pourrait en effet être constituée par du fer ayant mécaniquement entraîné un bois parfaitement normal, et la fraction légère par ce même bois retenant encore mécaniquement du fer. Ayant utilisé une technique semblable de flottation pour séparer la limaille de fer de la poudre de bois, nous sommes en effet parvenus à obtenir du bois débarrassé du fer mécaniquement retenu. Mais il était nécessaire, après chaque flottation, de porter brusquement le bois à 105° C, de l'y maintenir quelques heures et de le refroidir rapidement.

Une nouvelle quantité de fer se séparait au cours de la flottation suivante. Il fut parfois nécessaire d'effectuer jusqu'à 100 flottations et davantage, chacune suivie d'un passage à 105° C après avoir préalablement éliminé toute humidité. Fréquemment une flottation ne séparait plus de fer, et cependant l'opération suivante en libérait une quantité non négligeable. Nous avons alors convenu de considérer le bois comme mécaniquement exempt de fer quand aucune trace de ce dernier ne se séparait après trois flottations successives. En outre, un contrôle microscopique de la pureté de la poudre de bois était effectué. Cependant nous n'oserions affirmer que le bois était rigoureusement exempt de limaille.

On peut donc se demander si la technique utilisée par FARBER permettait une séparation suffisante pour pouvoir donner un sens précis au fer trouvé.

Afin d'accélérer un éventuel processus d'attaque, nous avons convenu d'opérer avec de la limaille de fer dégraissée à l'éther et conservée à l'abri de l'air et de l'humidité. Les dimensions des grains de limaille sont comprises entre 80 et 140 microns. Le bois d'humidité exactement connue (7 à 9 %) est utilisé sous forme de poudre fine (dimensions des grains comprises entre 0,147 et 0,175 mm). La densité de la poudre a été mesurée par équilibre de flottation dans des mélanges de liquides inertes. La poudre est suffisamment fine pour que sa densité soit presque constante quelle que soit l'essence (par exemple Hêtre 1,455, Azobé 1,468, Tali 1,465, Teck 1,454...). On est parvenu après de très nombreux essais infruc-

tueux, à rendre la réaction suffisamment reproductible grâce à la technique suivante :

Dans une éprouvette de 250 ml bien calibrée et de fond parfaitement plan (surface de base 10,5 cm²) on dépose très régulièrement 5 g de limaille qu'on recouvre d'eau exempte d'anions et de cations et distillée sous vide. 2 g de poudre de bois sont déposés à la surface de l'eau. Le bois tombe très rapidement pour se déposer en une couche très régulière à la surface de la limaille. On complète avec de l'eau jusqu'à 250 ml et isole de l'air par une couche d'huile de vaseline.

La surface de contact entre la limaille et le bois varie peut-être d'une essence à l'autre (structure des grains) mais elle doit être sensiblement constante pour une même essence. On verra d'ailleurs plus loin que la quantité solubilisée de fer est indépendante de cette surface. On abandonne l'éprouvette pendant 10 jours à 45° C. Des éprouvettes-témoins renfermant la même quantité d'eau et de limaille, ou la même quantité d'eau et de bois sont abandonnées dans les mêmes conditions. Un essai est effectué en quatre exemplaires pour l'attaque proprement dite, et en double pour les témoins.



Clou dans le Niangon en menuiserie extérieure. Formation d'une auréole noire autour du clou par suite de l'action réciproque du fer et du bois en présence d'humidité : grossissement 2 fois environ.

Photo Chatelain.

Après 10 jours, les éprouvettes sont retirées de l'étuve. L'huile est éliminée par aspiration. Ses dernières fractions sont dissoutes dans une couche de benzène aspirée à son tour. Cette opération est répétée jusqu'à élimination totale de l'huile de manière à ne pas fausser les taux d'extraits qui seront déterminés ultérieurement.

On prélève 20 ml de la solution après avoir rendu celle-ci homogène par un agitateur manié avec précaution pour éviter un déplacement de la poudre de bois. On mesure le pH, filtre ensuite ces 20 ml, par souci de sécurité sur papier à filtration lente, lave le filtre et évapore au bain-marie la totalité du filtrat. On sèche sur anhydride phosphorique jusqu'à poids constant. L'extrait est ensuite calciné dans un four à 425°, repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou si nécessaire d'eau régale jusqu'à complète dissolution. On étend à un volume connu tel que la concentration en fer permette le dosage de celui-ci au spectrophotomètre par la méthode classique à l'orthophénantroline ($\lambda = 5.000 \text{ \AA}$).

On détermine donc le taux d'extrait et la quantité de fer dissous dans la solution. Le témoin-limaille donnera la quantité de fer (50 à 100 gammas) qui devra être retranchée. Le témoin-bois donnera le taux comparatif d'extrait obtenu dans des conditions rigoureusement identiques mais en l'absence de limaille.

REMARQUE. On a pour chaque échantillon de bois primitif déterminé le fer qu'il contient par dosage de ce dernier dans les cendres. Les valeurs trouvées sont comprises entre 30 (Tali) et 320 (Azobé) gammas par g de bois anhydre. Mais le fer présent dans la prise d'essai provient presque totalement de l'usure des outils. Son rôle serait donc identique à celui de la limaille.

Aussi pensons-nous que le fer primitif du bois ne doit pas être compté comme témoin. Pour plus de sécurité on a dosé le fer dans les solutions aqueuses obtenues avec les bois-témoins seuls. Aucune quantité sensible de fer n'a été trouvée (26 à 80 gammas seulement, après ébullition).

On transvase le contenu de l'éprouvette ci-dessus, après prélèvement des 20 ml, dans un erlenmeyer rodé d'un litre, lave l'éprouvette et porte le volume à 450 ml. On fait bouillir à reflux pendant 7 h. En cas de légère évaporation au cours de cette ébullition, on rétablit la quantité primitive d'eau par pesées avant et après ébullition. Dès que celle-ci est terminée, on attend quelques instants que le bois et la limaille se soient déposés tout en évitant un refroidissement; on prélève 50 ml de solution, filtre à chaud sur papier à filtration lente, mesure le pH du filtrat et lave le filtre à l'eau chaude. On détermine comme précédemment le taux d'extrait

et la quantité de fer dissous. On opère de même avec le témoin-bois et avec le témoin-limaille.

On filtre enfin le mélange de bois et de limaille sur creuset de porosité 4. On extrait ce mélange à l'alcool-benzène pendant 7 h, puis à l'alcool absolu pendant 5 h, enfin à l'éther pendant 3 h. On sèche à 105° et conserve à l'abri de l'air et de l'humidité pour une séparation éventuelle du bois et de la limaille. On détermine les taux d'extraits dans les solvants ci-dessus.

REMARQUE. Les taux d'extraits à l'eau bouillante et les quantités solubilisées de fer déterminées après filtration du bois et de la limaille sur creuset G. 4 n'ont pas de signification précise. En effet, la vitesse de filtration varie avec la nature du bois. Elle est parfois très faible. Or des ions-fer se fixent sur le bois au cours de cette filtration. Il en est de même de certains extraits. La lenteur de la filtration ne permet pas une filtration chaude. Cette fixation des ions-fer a été mise en évidence par des essais effectués avec une solution de chlorure ferreux. Après 10 jours de contact à 45° avec une semblable solution, le bois a été filtré et lavé à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient totalement exemptes de fer.

Le bois fut alors extrait pendant 7 h à l'eau bouillante, puis à l'alcool-benzène.

Le fer est dosé dans l'eau d'extraction et dans les cendres du bois final. Le fer trouvé dans l'extrait à l'eau bouillante (Fer-Eb.) est rapporté à 1 g de bois primitif. Le fer trouvé dans le bois final (Fer-Bf.) est rapporté à 1 g de ce dernier.

Les résultats (en gammas) obtenus avec une solution à 6 g par litre de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont consignés ci-dessous :

	Tali	Teck Afrique	Azobé	Hêtre
Fer-Eb	2.320	1.533	815	955
Fer-Bf	1.600	5.000	4.900	8.250

Nous n'accordons pour l'instant aucune signification au fer encore trouvé dans le bois car la totalité de ce fer serait éliminée par action d'une solution d'acide oxalique et d'oxalate de sodium (15,1 g du premier et 5,55 g du second par litre, pH = 1,65).

Il peut s'agir d'un phénomène d'absorption et de désorption sans effet sur le bois lui-même.

Mais cet échange réversible du fer entre le bois et la solution nous a montré que la filtration finale devait modifier le taux de fer dissous. C'est pourquoi on a convenu de doser le fer et les extraits dans la solution chaude avant filtration sur le creuset G. 4.

REPRODUCTIBILITÉ DES ESSAIS

Tant que les taux d'extraits aqueux et de fer dissous (ces derniers principalement) étaient déterminés après filtration finale sur creuset, nos résultats n'étaient pas reproductibles avec certains bois. Par exemple, avec le Padouk les quantités de fer dissous mesurées après filtration variaient entre 2.256 et 6.081 gammas. Des essais nombreux avaient toujours montré que les valeurs élevées correspondaient à des filtrations rapides et les valeurs faibles à des filtrations lentes. C'est pourquoi nous avons songé à la possibilité d'une fixation de fer au cours de la filtration et entrepris le contrôle ci-dessus cité.

Au contraire, les résultats sont suffisamment reproductibles quand on effectue les déterminations avant filtration. Citons par exemple les quantités de fer dissous obtenues avec le Pin sylvestre : 12.959, 12.880, 13.271 et 13.271, ou avec le Teck d'Afrique : 8.766, 9.271, 8.624 et 8.466.

Les moyennes n'ont pas varié de manière significative quand le nombre des essais a été

porté pour certaines essences à 6, 8 et même 10.

La limaille séparée après ces traitements, selon une technique non décrite aujourd'hui, présente son aspect primitif. On ne peut mettre en évidence la formation de rouille.

Avec un bois très actif vis-à-vis du fer, le Doussié, nous avons répété les mêmes essais après avoir multiplié par cinq la surface de contact. La quantité utilisée de bois était toujours de 2 g environ, mais il avait fallu utiliser 10 g de limaille pour constituer une couche régulière au fond d'une éprouvette de plus grand diamètre. Aussi, de nouveaux essais-témoins avec la limaille seule ont été naturellement effectués. Les résultats ont montré que les quantités de fer dissous trouvées et les taux d'extraits aqueux n'avaient pas sensiblement changé alors que la surface de contact était cinq fois plus grande.

Il sera donc possible de rapporter ces résultats à 100 p. de bois primitif anhydre en ce qui concerne les extraits et à 1 p. de ce dernier en ce qui concerne le fer solubilisé exprimé en gammas.

BOIS ÉTUDIÉS

Les bois étudiés sont :

N ^{os} C. T. F. T.	Nom vernaculaire	Nom scientifique	Origine
11.344.....	Ayous	<i>Triplachiton sclerocylon</i>	Cameroun
9.257.....	Azobé	<i>Lophira procera</i>	Cameroun
7.022.....	Doussié	<i>Azella</i> sp.	Cameroun
11.435.....	Iroko	<i>Chlorophora excelsa</i>	Côte d'Ivoire
10.308.....	Limba	<i>Terminalia superba</i>	Rép. Centrafri.
10.530.....	Padouk	<i>Pterocarpus soyauxii</i>	Gabon
11.299.....	Sipo	<i>Entandrophragma utile</i>	Cameroun
10.301.....	Tali	<i>Erythrophloeum micranthum</i>	Rép. Centrafri.
10.092.....	Teck	<i>Tectona grandis</i>	Côte d'Ivoire
9.306.....	Teck	<i>Tectona grandis</i>	Java
11.519.....	Hêtre	<i>Fagus sylvatica</i>	France
Lab. 2.....	Pin	<i>Pinus sylvestris</i>	France

Le tableau 1 consigne nos essais.

Des essais de 20 jours effectués avec le Tali et l'Azobé ont conduit aux mêmes résultats en ce qui concerne les quantités solubilisées de fer.

Les extraits sont comptés nets, le fer qu'ils renferment ayant été soustrait. Le fer dissous est compté net, le fer dissous au cours des essais témoins avec la limaille seule ayant été soustrait. Les taux après filtration finale du mélange des bois et de limaille sur creuset G. 4 ne sont donnés que pour mémoire. Ils prouvent cependant l'influence consi-

dérable de la filtration. Doivent donc retenir l'attention les quantités dissoutes de fer après 10 jours à 45° et les quantités trouvées dans la solution après ébullition et avant filtration.

L'extrait aqueux net est rapporté à 100 p. de bois primitif anhydre. Il en est de même des extraits à l'alcool-benzène, à l'alcool et à l'éther déterminés quand l'essai est achevé. Ces extraits ont été additionnés et inscrits dans le tableau sous la dénomination : Ext. org. Ils sont également rapportés à 100 p. de bois primitif anhydre. Le fer solubilisé

TABLEAU 1

Bois	Après 10 jrs à 45°		Après ébullition		Après filtration		Extr. org.
	Ext. net	Fer solub.	Ext. net	Fer solub.	Ext. net	Fer solub.	
Ayous	2,28	1.120	4,83	1.798	4,55	1.700	1,50
Témoïn.....	2,35		4,53		4,16		1,11
Azobé	0,71	572	2,69	1.617	2,19	1.020	1,17
Témoïn.....	0,73		2,99		2,84		1,22
Doussié	9,60	2.540	16,12	9.234	15,40	8.050	6,05
Témoïn.....	11,41		16,35		15,85		4,75
Iroko	6,42	850	8,79	6.508	8,10	6.000	6,52
Témoïn.....	5,92		9,14		8,17		6,63
Limba	4,04	1.874	5,78	7.488	5,70	5.600	1,35
Témoïn.....	3,50		5,43		5,40		1,41
Padouk	2,42	724	4,74	4.123	4,65	2.210	7,59
Témoïn.....	2,12		4,86		4,06		5,71
Sipo	2,60	929	3,29	5.048	3,10	1.850	1,17
Témoïn.....	3,47		5,64		4,90		1,25
Tali	2,48	1.639	5,55	4,577	4,45	3.300	1,28
Témoïn.....	2,44		7,80		6,64		2,09
Teck Afrique	4,52	812	5,70	4.392	5,36	3.380	7,23
Témoïn.....	3,28		4,37		4,37		7,53
Teck Asie	4,30	348	7,44	1.223	7,05	900	7,70
Témoïn.....	4,50		7,57		7,50		12,26
Hêtre	1,30	583	4,42	5.245	4,00	3.200	0,76
Témoïn.....	1,14		1,89		1,60		0,88
Pin	1,88	670	6,90	7.033	6,90	7.030	3,41
Témoïn.....	1,42		6,53		6,50		3,79

est compté en gamma et rapporté à 1 g de bois primitif anhydre.

Les quantités solubilisées de fer inscrites dans notre tableau constituent un premier élément de classement des bois. Le Teck d'Asie et l'Azobé solubilisent aussi bien à 45° qu'à l'ébullition les quantités minima de fer, le Doussié les quantités maxima. A 45°, le Limba et le Tali sont aussi fort corrosifs, bien que moins que le Doussié. Mais, à l'ébullition le Limba est presque aussi nocif que le Doussié tandis que le Tali l'est beaucoup moins.

A 45°, les activités de l'Ayous, du Sipo, de l'Iroko, du Padouk et du Teck d'Afrique sont moyennes. Mais à l'ébullition, tandis que celles de l'Ayous augmentent relativement peu, les activités des quatre autres bois augmentent considérablement.

La différence de comportement entre le Teck d'Asie et le Teck d'Afrique a été vérifiée par de nombreux essais, mais il faut remarquer que l'échantillon étudié du Teck d'Afrique provient d'un arbre jeune.

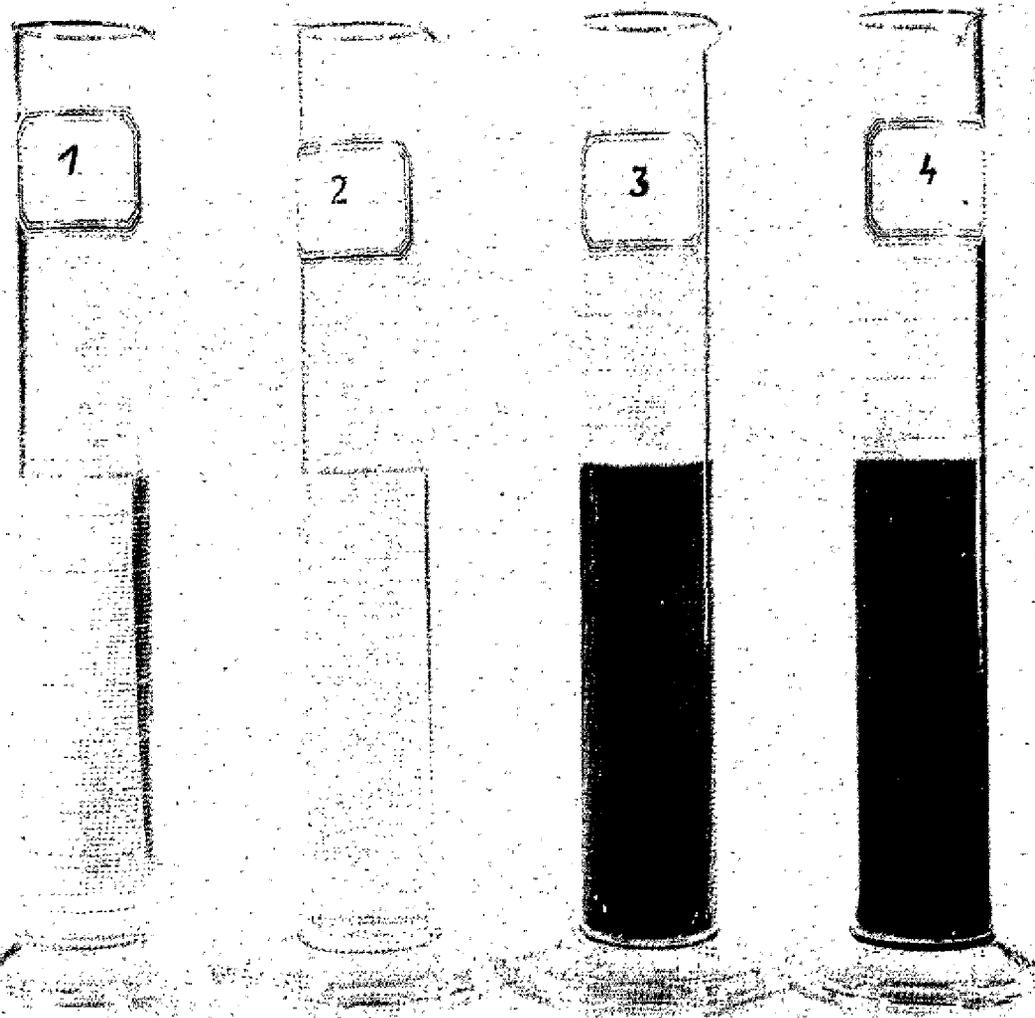
En ce qui concerne l'utilisation pratique des essences, nous pensons que les quantités de fer

solubilisées à 45° doivent être retenues en premier lieu pour le classement des bois. L'ébullition en effet peut solubiliser des extraits particulièrement corrosifs qui n'apparaîtraient pas dans des conditions normales d'utilisation. Toutefois on peut supposer que l'ébullition ne fait qu'accélérer un processus ayant déjà commencé à température moins élevée. Nous ne pouvons conclure pour l'instant.

Il n'en demeure pas moins que, par rapport à notre premier critère de classement, le Doussié est le plus corrosif tandis que la nocivité du Teck d'Asie et de l'Azobé est certainement la plus faible. Viennent ensuite dans l'ordre d'une action corrosive croissante : le Padouk, le Teck d'Afrique, l'Iroko, le Sipo et l'Ayous (bien que l'activité de ce dernier à l'ébullition soit faible). Enfin le Tali et le Limba se classent entre ce dernier groupe et le Doussié.

REMARQUE.

Nous avons constaté que si on laisse lentement filtrer la solution obtenue après attaque et séparation du fer et de la limaille sur une nouvelle

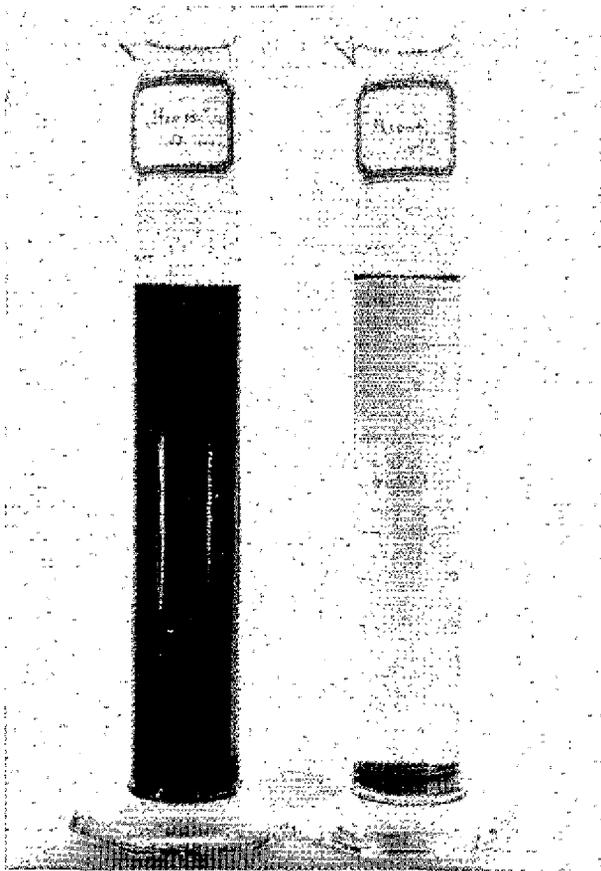


Action réciproque du bois (en poudre) et du fer (limaille) en présence d'eau. Dans le cas de l'Azobé, l'eau de l'essai-témoin (éprouvette 1) effectué en l'absence de fer et l'eau de l'essai proprement dit (éprouvette 2) effectué en présence de fer ont la même limpidité. Dans le cas du Tali, l'eau de l'essai proprement dit (éprouvette 4) est beaucoup plus foncée (couleur noire opaque) que dans le cas de l'essai-témoin (éprouvette 3) couleur véritable transparente.

quantité de bois totalement extrait, une proportion considérable du fer dissous se fixe sur le bois. Ce fer peut ensuite être éliminé par l'eau bouillante et par la solution d'acide oxalique et d'oxalate de sodium. On peut se demander si une fixation semblable ne pourrait pas avoir lieu au cours de nos essais à 45°. Le fer trouvé dans la solution à ébullition pourrait provenir d'une élimination du fer absorbé à 45°. Quoi qu'il en soit les quantités de fer ci-dessus dosées correspondent nécessairement à une attaque du métal par le bois et ne peuvent être que des quantités minima. Une nouvelle technique est actuellement étudiée selon laquelle le bois est séparé de la limaille par une plaque de

verre fritté. Il sera possible de déterminer la quantité d'ions-fer absorbée par le bois : deuxième critère de classement.

Les quantités de fer solubilisées trouvées dans les solvants organiques sont sans signification. Elles sont comprises entre 20 et 80 gammas. Comme dans le cas des extraits à l'eau il est impossible de tirer une conclusion des variations des taux de ces extraits. Si dans le cas du Doussié et du Padouk on observe une sensible augmentation quand on passe du témoin à l'essai, c'est au contraire une diminution qui est observée avec le Teck d'Asie et le Tali.



Action réciproque du Niobé et du fer en présence d'eau :

à droite : essai-témoin sans fer.

à gauche : essai en présence de fer.

Photo Chatelain.

PACKMAN et FARMER ont déjà attiré l'attention sur le peu de signification du pH d'un bois qui est fonction de l'humidité de ce dernier, de la durée du stockage et de la mise en solution de l'acidité du bois. Nos observations incitent à la plus grande prudence en ce qui concerne cette notion, du moins en ce qui concerne son rapport avec des propriétés corrosives.

Les pH des solutions témoins des bois étudiés sont compris entre 4 et 6,5, en accord avec les observations de FARMER. Mais ils ne donnent aucune indication quant à la quantité solubilisée de fer. Certes le Doussié est le plus corrosif et son pH est le plus faible. Mais le Pin sylvestre, très peu corrosif à 45°, donne un pH également faible. Le Limba dont le pH est élevé est fort corrosif. Le Tali dont le pH est moins élevé est plus corrosif encore. S'il est déjà difficile de définir le pH d'un bois, il serait donc erroné de classer les bois d'après les valeurs des pH de leurs solutions d'extraits.

Si on compare les pH des solutions témoins avec ceux des solutions d'essais, on ne peut tirer aucune conclusion générale. Avec l'Azobé et le Doussié, l'égalité des deux pH dans le cas du premier et l'augmentation observée dans le cas du second sont peut-être en accord avec le fait que l'Azobé dissout très peu de fer contrairement au Doussié. L'augmentation du pH, dans le cas du Tali, quand on passe de la solution témoin à la solution d'essai est également en accord avec la solubilisation d'une quantité notable de fer.

En revanche, cette augmentation est aussi importante dans le cas du Padouk beaucoup moins corrosif, notable dans le cas des Tecks peu corrosifs, négligeable dans le cas de l'Iroko dont l'effet nocif est pourtant sensible.

Si on étudiait de très nombreuses essences, on trouverait peut-être une « probabilité » pour qu'un pH constant quand on compare la solution témoin à la solution d'essai corresponde à une faible dissolution de fer, et pour qu'une forte augmentation corresponde à une dissolution très sensible. Il est impossible pour l'instant d'en dire davantage. Et si la remarque ci-dessus devait être statistiquement exacte, comme elle repose sur l'exécution d'un essai, il est plus rassurant de doser le fer dissous.

Après ébullition, les pH des solutions témoins (bois seul sans limaille) diminuent toujours, cette diminution étant minimum pour les Tecks (tableau 3). Avec les solutions d'essai, les pH diminuent de manière comparable sauf dans le cas du Doussié pour lequel on observe une augmentation du pH quand on passe de 45° à l'ébullition.

Les pH observés par nous n'ont pas de signification.

Les valeurs des pH des solutions obtenues après 10 jours de contact à 45° sont sans rapport avec les quantités de fer dissous. On a noté (tableau 2) les pH des solutions obtenues avec le bois témoin seul et ceux des solutions obtenues avec le bois et la limaille (pH essai). On a par ailleurs constaté que le pH de la solution obtenue dans les mêmes conditions avec de la limaille seule est 6,95.

TABEAU 2

Bois	pH Solution témoin	pH Solution essai
Ayous	6,05	6,70
Azobé	5,40	5,45
Doussié	4,25	5,10
Iroko	6,50	6,70
Limba	6,35	6,65
Padouk	5,45	6,50
Sipo	5,50	5,75
Tali	5,15	6,10
Teck Afrique	5,75	6,35
Teck Asie	5,25	5,90
Hêtre	6,20	6,30
Pin	4,60	4,95

Action réciproque du Sikon et du fer en présence d'eau :
à gauche : essai-témoin sans fer,
à droite : essai en présence de fer.

Photo Chatelain.

TABEAU 3

Bois	Δ pH entre 15° et après ébullition	
	Solution témoin	Solution essai
Ayous	— 1,00	— 0,35
Azobé	— 0,95	— 0,40
Doussié	— 0,40	+ 0,35
Iroko	— 2,05	— 1,70
Limba	— 1,15	0,60
Padouk	— 0,75	— 1,40
Sipo	— 0,70	— 1,25
Tali	— 0,75	— 0,75
Teck Afrique	— 0,15	— 0,15
Teck Asie	— 0,10	— 0,65
Hêtre	— 1,15	— 1,45
Pin	— 0,25	— 0,70

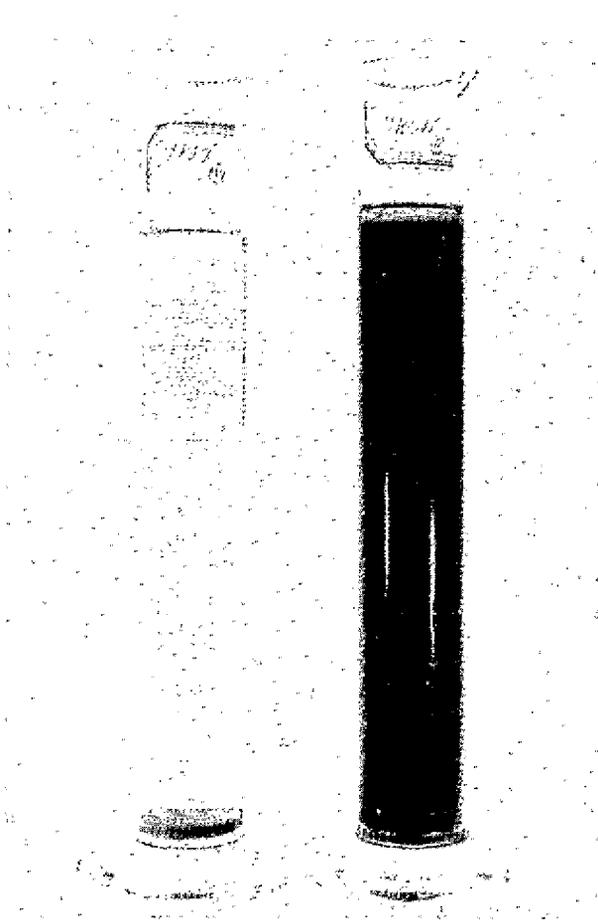
La diminution s'explique facilement par la solubilisation d'une nouvelle quantité d'extraits à caractère acide. Dans le cas des Tecks cette acidité supplémentaire est la plus faible. Faut-il mettre en parallèle l'augmentation de pH observée pour le Doussié au cours de l'essai proprement dit avec la forte quantité de fer solubilisée ? Nous ne le pensons pas car la solubilisation d'une quantité semblable de fer observée dans le cas du Limba est accompagnée d'une diminution du pH.

Notre conclusion sera encore que la notion de pH est sans rapport avec la quantité solubilisée de fer, du moins pour l'instant, et selon notre technique expérimentale.

RÔLE DES EXTRAITS

Il a été constaté avant nous que le taux des substances extractibles augmente quand un bois a été soumis au contact du fer pendant une très longue durée (traverses de chemin de fer par exemple). Notre technique met en évidence l'action du bois sur le fer, mais nous ne voulons pas encore prétendre que les constituants permanents du bois ont été détériorés, car la durée de contact a été très courte. En outre, nous avons opéré à l'abri de l'oxygène auquel MARIAN et WISSING attribuent un rôle essentiel dans la décomposition des polysaccharides.

Nous ne pensons pas que les variations des taux d'extraits à l'eau observées après 10 jours à 45°, quand on compare l'essai proprement dit à l'essai témoin effectué avec le bois seul, sont en rapport



Les indices d'acétyle des bois étudiés ne peuvent fournir aucune indication. En effet, ces indices sont identiques pour l'Azobé et le Teck d'Afrique. Ces indices varient fort peu alors que les quantités dissoutes de fer varient du simple au quintuple.

avec l'effet corrosif. La variation du taux d'extrait est nulle aussi bien pour le Tali fort corrosif que pour l'Azobé et le Teck d'Afrique dont la nocivité est minimum. Avec le Doussié dont l'action corrosive est considérable, le taux d'extrait obtenu au cours de l'essai proprement dit est nettement inférieur à celui du bois témoin, tandis qu'il est nettement supérieur dans le cas du Limba également fort corrosif.

Après ébullition, une étude du tableau 1 conduit à la même conclusion. Mais on remarquera qu'avec le Sipo et le Tali l'extrait à l'eau est nettement inférieur dans le cas de l'essai à celui obtenu avec le bois témoin seul. Cette constatation nous ayant surpris, les essais ont été répétés maintes fois et l'observation ci-dessus ne peut être mise en doute.

On doit donc se demander si, avec certains bois, les extraits solubilisés ne sont pas susceptibles de précipiter en présence du fer. On est donc alors en présence de deux phénomènes contradictoires : une augmentation éventuelle du taux d'extrait si le bois est attaqué, et une diminution simultanée en raison de ces précipitations. L'extrait ainsi précipité est mélangé au bois ; il échappe à l'analyse et s'il renferme éventuellement du fer, ce dernier ne peut être dosé dans la solution. C'est pourquoi les quantités de fer indiquées tableau 1 ne peuvent encore être que des quantités minima.

Nous avons jugé utile d'étudier l'action sur la limaille d'une solution d'extrait préparée à l'avance. Pour cela on a soumis 5 g de limaille à l'action de 200 ml d'une solution d'extrait obtenue par extraction de 2 g de bois pendant 7 h à l'ébullition avec 500 ml d'eau puis filtrée et dosée à nouveau après quelques jours de repos à froid. 200 ml de cette solution sont utilisés pour l'essai proprement dit. 200 autres ml sont conservés comme témoin afin de pouvoir tenir compte d'une évolution spontanée des extraits (non observée jusqu'à présent). Les 100 ml restants sont réservés aux analyses : quantité d'extrait renfermée dans ces 200 ml et dosage du fer éventuellement présent. Ce fer qui ne pourrait provenir que du bois primitif lui-même est sans signification : quelques gammas. Ce dosage n'est effectué que par souci de sécurité.

Le fer et la solution sont maintenus en contact pendant 10 jours à 45° ; on fait ensuite bouillir le tout pendant 7 h à reflux ; on complète éventuellement le volume à 200 ml et effectue un prélèvement aux fins d'analyse.

Le tableau 4 consigne nos résultats. On a noté en mg l'extrait primitivement présent dans les 200 ml, ce même extrait net (c'est-à-dire fer déduit) trouvé après essai, la quantité solubilisée de fer exprimée en gammas et le pourcentage d'extrait ayant précipité. Un essai témoin est naturellement effectué avec de la limaille et la même quantité

d'eau de manière à compter « net » le fer dissous trouvé dans la solution d'extraits. Les quantités de fer figurant au tableau 4 ont donc été solubilisées sous l'effet des seuls extraits.

Les essais sont reproductibles.

L'action corrosive des extraits de certains bois apparaît nettement. On remarquera que les extraits d'Azobé, de Teck et de Pin sont sans action significative sur la limaille, tandis que celui du Doussié est le plus corrosif. Il est bien évident que la nocivité spécifique d'un extrait, dont les chiffres inscrits dans la dernière colonne du tableau sont une expression, doit être complétée par le taux du bois en cet extrait. Cette nocivité spécifique ne doit être envisagée qu'en fonction de nos conditions expérimentales.

Mais l'action corrosive des extraits n'explique pas à elle seule l'action du bois lui-même. On remarquera que l'Azobé et les Teck dissolvent à l'ébullition des quantités notables de fer alors que l'action de leurs extraits à la même température est insignifiante. En outre, si on voulait calculer le fer solubilisé au cours d'un essai avec le bois d'après le taux d'extrait et la nocivité de ce dernier, on obtiendrait, sauf dans le cas du Doussié dont les extraits peuvent expliquer l'action corrosive, des valeurs beaucoup trop faibles.

Les extraits ne sont donc pas seuls responsables de la solubilisation du fer.

REMARQUE. A titre de contrôle nous avons effectué des essais rigoureusement semblables en utilisant des bois totalement extraits à l'eau bouillante et aux solvants organiques. Nous ne voulons pas encore donner des résultats numériques concernant une étude qui est actuellement en cours. Mais nous pouvons déjà affirmer qu'on observe la formation d'une quantité supplémentaire d'extrait aqueux à l'ébullition pour la plupart des bois. Les essences pour lesquelles une nouvelle quantité d'extrait apparaît sous l'influence de la limaille ont donc subi une détérioration. En outre, une quantité

TABLEAU 4

Bois	Extrait primitif	Extrait net après essai	Fer solub.	% Extrait précipité	Fer solub. en mg par g extrait
Ayous	23,4	23,3	231	non signifi.	9,9
Azobé	22,0	22,0	non signifi.	0,00	non signifi.
Doussié	114,0	84,9	6.612	25,5	58,0
Iroko	81,4	63,4	5.829	22,1	71,6
Limba	39,3	28,4	1.598	27,7	40,7
Padouk	45,0	40,6	357	9,8	7,9
Sipo	40,0	21,5	1.251	46,3	31,3
Tali	66,0	41,0	1.026	37,9	15,5
Teck Afrique	34,5	30,0	non signifi.	13,0	non signifi.
Teck Asie	42,0	42,0	non signifi.	0,00	non signifi.
Hêtre	27,0	23,4	781	13,3	28,9
Pin	56,0	36,7	non signifi.	34,5	non signifi.

significative de fer solubilisé apparaît avec de nombreuses essences. Nous sommes là en présence d'un phénomène presque général indépendant du taux et de la nature des extraits. Jusqu'à présent seuls l'Azobé et le Teck d'Asie semblent échapper à cette action.

Sauf dans le cas de l'Azobé, de l'Ayous et du Teck d'Asie, le fer précipite une proportion importante des extraits en solution préparée à l'avance. C'est avec les extraits de Sipo et de Tali que le phénomène est le plus marqué, ce qui explique les taux d'extraits beaucoup plus faibles trouvés avec ces bois au cours de l'essai en présence de limaille (voir tableau 1). Mais dans le cas du Doussié dont 25 % des extraits précipitent en présence de fer,

les taux d'extraits sont équivalents pour le bois témoin seul et en présence de limaille. Une augmentation du taux d'extraits due à l'attaque du bois lui-même peut être masquée par une précipitation.

Il n'est donc pas possible de tirer des conclusions à partir des taux d'extraits. Seules les quantités solubilisées de fer sont un premier critère qui doit être retenu. N'oublions pas que nous nous bornons pour l'instant à étudier l'action du bois sur le fer qui n'est pas nécessairement liée à une attaque du bois par ce métal.

En outre, nous nous efforçons présentement d'isoler les précipités obtenus car leur éventuelle teneur en fer représentera un critère dont il devra être tenu compte.

CONCLUSION

Notre étude qui demeure pour l'instant limitée à l'action des bois sur le fer a montré :

a) que les extraits à l'eau de la plupart des essences étudiées sont susceptibles de dissoudre des quantités variables de fer. Si ces dernières sont rapportées à une même quantité d'extrait (pouvoir corrosif de l'extrait), c'est celui d'Iroko qui est le plus corrosif. Viennent ensuite, et par ordre de pouvoir corrosif décroissant, les extraits de Doussié, de Limba, de Sipo, de Tali, d'Ayous et de Padouk. Les extraits d'Azobé et de Teck sont sans action sur le fer,

b) qu'une proportion variable d'extrait précipite en présence de fer, cette proportion étant maximum pour le Sipo et nulle pour l'Ayous, l'Azobé et le Teck d'Asie,

c) que, si le pouvoir corrosif de l'extrait et le taux de celui-ci dans un bois jouent certainement un rôle dans le phénomène de dissolution du fer par le bois lui-même, ce rôle n'explique pas l'intensité du phénomène observé, sauf dans le cas du Doussié. Autrement dit, un bois est presque toujours plus corrosif que ne le laisse soupçonner le pouvoir de ses extraits,

d) que l'action corrosive d'un bois est indépendante, du moins dans nos conditions expérimentales qui excluent l'action des agents atmosphériques, de la surface de contact entre le bois et le fer.

Cette action a été conventionnellement et quantitativement mesurée d'après la quantité dissoute de fer (rapportée à un g de bois primitif anhydre) trouvée dans la solution. A 45°, c'est le Doussié qui est le plus corrosif. Viennent ensuite le Limba et le Tali, puis l'Ayous, le Sipo, l'Iroko et le Teck

d'Afrique. Enfin le Padouk, l'Azobé et le Teck d'Asie sont les moins corrosifs, particulièrement ce dernier. A l'ébullition, le Doussié, le Limba et l'Iroko sont les plus corrosifs. Viennent ensuite le Sipo, le Tali, le Teck d'Afrique et le Padouk. Enfin l'Ayous, l'Azobé et le Teck d'Asie sont les moins corrosifs, particulièrement ce dernier.

Au point de vue de l'utilisation des bois, nous estimons que le classement de ceux-ci doit, dans l'état actuel de nos recherches, s'effectuer d'après les quantités solubilisées de fer trouvées à 45°. Notre sentiment est que les différences dans les quantités de fer solubilisées pouvant s'élever jusqu'à 300 gammas à 45° et jusqu'à 1.000 gammas à l'ébullition n'ont pas grande signification. Les essences se classeront vraisemblablement en trois groupes : celles dont l'action est moyenne et entre lesquelles l'établissement d'une différence serait arbitraire, celles dont l'action sur le fer est certainement maximum et celles dont cette même action est certainement minimum.

La complexité d'un problème dans lequel interviennent des processus variés dont les plus importants sont probablement d'ordre physique, le fait que les réactions chimiques éventuelles aboutissent vraisemblablement à des équilibres et que par conséquent la concentration de l'extrait dans la solution doit jouer un rôle non encore étudié ne nous ont pas échappé. C'est pourquoi l'établissement de nouveaux critères (tons fer absorbés par le bois à 45°, teneur en fer des précipités d'extraits) est en cours.

La comparaison entre les essences n'est valable que si les échantillons sont parfaitement sains. Nous avons en effet constaté avec un échantillon

fortement échauffé de *Terminalia superba* que son action sur le fer était beaucoup plus intense que celle du bois sain.

Chimiquement, l'échauffement manifeste de l'échantillon était mis en évidence par un extrait à l'eau bouillante de 7,57 au lieu de 5,43. Les résultats de nos expériences en présence de limaille furent :

Extrait net à 45° : 3,60 %.

Fer solubilisé par g de bois à 45° : 3.380 gammas (1.874 pour le bois sain).

Extrait net après ébullition : 9,20 %.

Fer solubilisé par g de bois après ébullition : 18.200 gammas (7.488 pour le bois sain).

Les valeurs des pH et leur variation étaient identiques à celles observées avec le bois sain malgré les différences considérables observées entre les quantités de fer solubilisé.

En outre, l'extrait aqueux préparé à l'avance dont le taux de précipitation en présence de limaille était semblable à celui qui avait été observé avec du bois sain dissolvait 112,3 mg de fer par g d'extrait primitif. Ce pouvoir corrosif de l'extrait était de 40,7 mg avec le bois sain.

Il serait peut-être imprudent de généraliser ces observations, mais nous nous devons de signaler que le pouvoir corrosif du bois étudié a considérablement augmenté avec son échauffement.

Les recherches se poursuivent.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. FARBER, *Ind. and Eng. Chemistry*, 1954, 46, p. 1968.
(2) J. E. MAHAN et A. WISSING, *Spensk Papperstid.*, 1960, 63, pp. 47, 98, 130 et 174.

- (3) R. H. FARMER, *Wood*, 1962, 27, p. 326.
(4) P. G. MORGAN, *Wood*, 1962, 27, p. 492.
(5) D. F. PACKMAN, *Holz-Forsch.*, 1960, 14, p. 178.

