



Hêtre après traitement au nitrate d'aluminium et à la soude. Microscope électronique à balayage, grossissement 700 x.



ACTION SUR LES BOIS D'UNE SOLUTION DE NITRATE D'ALUMINIUM OU DE SULFATE DE CUIVRE

par J. SAVARD, L. CAUMARTIN ET Y. DUGASSE,
*Division de Chimie
du Centre Technique Forestier Tropical.*

SUMMARY

THE EFFECT ON WOOD OF A SOLUTION OF ALUMINIUM NITRATE AND COPPER SULPHATE

A comparative study was made of the effect of a solution of aluminium nitrate on unextracted woods and woods without all extractives. The effect is seen mainly in a destruction of lignin and pentosanes, whose content varies considerably depending on the species of wood. When the lignin is not quantitatively destroyed, it is nevertheless markedly damaged (its solubility in soda is increased). The notion of the amount of a constituent present in wood should be complemented by the notion of « quality », a point of view that has not been systematically adopted up to the present.

It has been shown that in certain woods iron acts as a strong catalyst for nitrate attack.

The behaviour of woods without extractives differs from that of unextracted woods ; the extractives play a protective role, except in the case of Azobé.

This very sensitive test (the action of aluminium nitrate followed by the action of soda) makes it possible to detect differences in behaviour which conventional analysis could not reveal.

The action of copper sulphate, recognized as practically negligible on unextracted woods, remains so on woods without extractives.



ACCIÓN SOBRE LAS MADERAS DE UNA SOLUCIÓN DE NITRATO DE ALUMINIO Y DE SULFATO DE COBRE

Se ha procedido al estudio comparativo de la acción de una solución de nitrato de aluminio sobre maderas en bruto y totalmente extraídas. Esta acción se manifiesta principalmente por la destrucción de la lignina y las pentosanas cuyo porcentaje es muy variable según las maderas. Cuando la lignina no queda destruida cuantitativamente, la misma queda fuertemente degradada (aumento de la solubilidad en la sosa). La noción de porcentaje o contenido de un componente en una madera debe quedar completada por aquella de la « calidad », punto de vista que no ha sido utilizado sistemáticamente hasta la fecha.

Se ha demostrado que el hierro desempeña, para ciertas maderas, un papel catalítico determinante del ataque por el nitrato. El comportamiento de las maderas extraídas difiere de aquel de las maderas en bruto, ya que los extractos desempeñan un papel protector, salvo en el caso del Azobé.

Esta prueba muy sensible (acción del nitrato de aluminio seguida por aquella de la sosa) permite hacer resaltar las diferencias de comportamiento que no podrían ser obtenidas por medio de un análisis clásico.

La acción del sulfato de cobre, ya reconocida prácticamente como insignificante en las maderas brutas, sigue siéndolo en el caso de las maderas extraídas.

INTRODUCTION

Désirant comparer le comportement des bois bruts à celui des bois totalement extraits vis-à-vis des solutions de nitrate d'aluminium ou de sulfate de cuivre, de nouvelles séries d'essais ont été effectuées simultanément avec les uns et les autres. Ces essais font suite à des essais sommaires dont les résultats ont déjà été publiés (1). Nous ne décrivons donc pas les conditions expérimentales.

L'action du réactif (solution de nitrate d'aluminium à 1 % de Al^{+++} , ou de sulfate de cuivre à 1 % de Cu^{++}) est peu marquée à 45°. Elle est révélée par la perte de poids subie par l'échantillon d'essai comparée à celle subie par l'échantillon témoin — l'eau remplaçant le réactif — et par une augmentation éventuelle de l'extrait à la soude du bois quantitativement récupéré après attaque par rapport à celui de l'échantillon témoin. Au sujet de la définition de cet extrait, voir Annexe II. Donc à 45° l'attaque est toujours trop faible pour justifier des analyses systématiques.

A l'ébullition au contraire (les 250 ml de solution primitive ayant été portés à 450 ml par addition d'eau distillée), l'attaque qui demeure faible avec le sulfate de cuivre est le plus souvent considérable avec le nitrate d'aluminium. Dans ce cas, des analyses permettent de préciser la nature de cette attaque (taux de perte en lignine et en pentosanes conventionnels primitifs). Ceci afin d'introduire si possible une notion de « qualité » des constituants venant compléter les données de l'analyse classique. Par exemple, si deux échantillons préalablement extraits ont subi une même perte de poids au cours d'un traitement, on pourrait être tenté de les considérer comme équivalents. Pourtant, si la lignine résistante de l'un est plus soluble dans la soude que

celle de l'autre, nous dirons que la première est moins résistante que la seconde. Cette notion ne doit pas être généralisée prématurément, et ne concernera éventuellement qu'une résistance vis-à-vis des traitements mis en œuvre.

Ayant constaté avec certains bois qu'une trace de fer (3 à 5 mg de limaille de fer dégraissée à l'éther pour 2 g de bois) catalysait l'attaque par le nitrate d'aluminium, tous les essais ont été répétés en présence de ce métal aussi bien avec les bois bruts qu'avec les bois extraits afin de rendre les résultats aussi comparatifs que possible. Ces essais comparatifs tendent enfin à mettre en évidence le rôle des extraits vis-à-vis des traitements choisis. Ils n'ont aucune valeur absolue car ils ne révèlent peut-être que des différences de vitesse d'attaque.

REMARQUE. Après attaque par une solution de cations, un échantillon récupéré doit être débarrassé des cations fixés grâce à un traitement par une solution d'acide oxalique et d'oxalate de sodium. L'échantillon témoin subira donc le même traitement. Seuls des essais comparatifs permettront de tirer des conclusions. De plus, avec les bois bruts une perte de poids comprend les substances extractibles. L'action du réactif proprement dit ne peut donc être mise en évidence que par une augmentation significative de la perte de poids subie par l'échantillon d'essai par rapport à celle subie par l'échantillon témoin. Il en sera de même pour tous les contrôles. Signalons enfin que tous les essais doivent être rigoureusement normalisés afin de permettre une comparaison entre les bois étudiés. Rappelons que notre dessein est simplement de classer les bois.

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES BOIS BRUTS

Les bois étudiés sont indiqués p. 41.

Les échantillons ont été analysés selon les normes de la Division de Chimie du Centre Technique Forestier Tropical (2). Les extraits totaux comprennent les extraits à l'alcool-benzène, à l'alcool, à l'éther et à l'eau bouillante déterminés successive-

ment. La lignine conventionnelle de Klason est déterminée après extraction à l'alcool-benzène et à l'eau bouillante. Les pentosanes conventionnels de Kröber et Tollens après extraction aux solvants organiques seulement.

Les résultats du tableau 1 sont rapportés à 100 p de bois brut anhydre.

BOIS ÉTUDIÉS

N° C. T. F. T.	Nom vernac.	Nom scientif.	Origine
15.340.....	Acajou Bassam	<i>Khaya ivorensis</i>	Côte d'Ivoire
15.795.....	Ayous	<i>Triplochiton scleroxylon</i>	Côte d'Ivoire
10.328.....	Azobé (Akogha)	<i>Lophira procera</i>	Gabon
14.238.....	Doussié	<i>Azelia bipendensis</i>	Cameroun
11.388.....	Iroko	<i>Chlorophora excelsa</i>	Gabon
11.777.....	Makoré	<i>Dumoria heckelii</i>	Côte-d'Ivoire
15.292.....	Okoumé	<i>Aucoumea klaineana</i>	Gabon
10.530.....	Padouk (M'Bel)	<i>Pterocarpus soyauxii</i>	Gabon
11.299.....	Sipo (Asseng)	<i>Entandrophragma utile</i>	Cameroun
10.301.....	Tali	<i>Erythrophleum micranthum</i>	République Centrafricaine
15.805.....	Teck	<i>Tectona grandis</i>	Asie
10.092.....	Teck	<i>Tectona grandis</i>	Côte d'Ivoire
11.520.....	Epicea	<i>Picea excelsa</i>	France
Lab. 1.....	Hêtre	<i>Fagus sylvatica</i>	France

TABLEAU 1

Bois	Extr. totaux	Lignine	Pentosanes
Acajou Bassam.	7,96	24,58	18,52
Ayous	5,73	31,78	17,66
Azobé	2,54	39,95	11,97
Doussié.....	15,56	26,24	16,60
Iroko	14,20	28,54	16,20
Makoré	8,55	35,69	12,80
Okoumé	2,95	29,74	15,35
Padouk.....	11,60	30,90	10,05
Sipo	6,05	33,30	12,80
Tali	10,40	31,90	14,10
Teck Asie	10,79	31,84	12,38
Teck C. Iv.	16,70	27,80	13,75
Epicea	5,15	24,64	10,20
Hêtre	2,77	21,88	24,54

Les échantillons témoins bruts subissent rigoureusement les mêmes traitements que les échantillons d'essais, l'eau distillée remplaçant la solution de sulfate de cuivre ou de nitrate d'aluminium. Ils sont donc soumis à l'action de la solution oxalique. Ces

bois témoins ont donc été analysés à nouveau après traitement par celle-ci et avant l'extraction à la soude, puis après extraction à la soude. Connaissant les pertes de poids avant et après extraction à la soude, on calcule d'après les résultats analytiques les taux de perte en lignine et en pentosanes du bois primitif, c'est-à-dire les pourcentages de ces constituants primitifs ayant disparu soit avant, soit après extraction à la soude. Ces taux sont inscrits tableau 2. Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage du constituant encore présent, avant extraction à la soude, perdu au cours de cette dernière, c'est-à-dire la solubilité dans la soude de ce constituant après traitement oxalique.

L'extraction à la soude doit être soigneusement normalisée (à ce sujet Cf. Annexe II).

Ces données obtenues avec les bois témoins devront être comparées aux données semblables obtenues avec les échantillons d'essais. Mais le tableau 2 autorise quelques commentaires. Avant extraction à la soude, le maximum observé du taux de perte en lignine est 7,7 (Tali). Cette perte est due

TABLEAU 2

Pourcentage du constituant perdu. Bois témoins

Bois	Avant extraction à NaOH		Après extraction à NaOH	
	Lignine	Pentosanes	Lignine	Pentosanes
Acajou Bassam	non sign.	0,0	37,3 (37,3)	31,8 (31,8)
Ayous	1,9	15,0	17,1 (15,5)	30,6 (18,3)
Azobé	3,6	0,0	25,8 (23,0)	20,2 (20,2)
Doussié	non sign.	3,4	25,8 (25,8)	30,8 (28,4)
Iroko	0,0	8,0	23,1 (23,1)	24,4 (17,8)
Makoré	5,1	4,1	39,0 (35,7)	28,2 (25,2)
Okoumé	1,8	non sign.	27,8 (26,5)	41,5 (41,5)
Padouk	non sign.	0,0	16,8 (16,8)	25,9 (25,9)
Sipo	non sign.	2,4	28,2 (28,2)	33,5 (31,9)
Tali	7,7	9,3	31,7 (26,0)	49,9 (44,7)
Teck Asie	3,2	3,3	22,0 (19,4)	28,7 (26,2)
Teck C. Iv.	1,0	0,0	13,7 (12,8)	22,7 (22,7)
Epicea	3,6	12,2	14,3 (11,0)	22,8 (12,1)
Hêtre	non sign.	1,6	24,2 (24,2)	19,5 (18,2)

à l'action de la solution oxalique. Elle représente en valeur absolue 2,4 % de bois brut. Nous n'accorderons pas grande signification aux chiffres inscrits dans la première colonne et admettrons que l'action de la solution oxalique sur les lignines est faible ou négligeable. On ne peut en dire autant de tous les pentosanes. Ceux-ci étant déterminés sur le bois brut après extraction aux solvants organiques seulement, les taux de perte avant extraction à la soude correspondent donc à l'action de l'eau bouillante et à celle de la solution oxalique. Ces actions sont nulles ou sans grande signification pour la plupart des bois. Mais l'Ayous et l'Epicéa retiennent l'attention, et dans une mesure moindre le Tali et l'Iroko. La fragilité de leurs pentosanes ne peut être mise en doute. Cette appréciation sera confirmée par l'étude des bois totalement extraits.

Après traitement par la solution oxalique, les lignines ont des solubilités différentes dans la soude. Il est prudent de ne s'attacher qu'aux cas extrêmes. Mais il est certain que les lignines de l'Ayous, du Padouk, des Teck et de l'Epicéa sont plus résistantes que celles de l'Acajou Bassam et du Makoré. On remarquera de même que les pentosanes encore présents après traitement oxalique ont des solubilités différentes dans la soude. Les pentosanes de l'Okoumé et du Tali sont les plus solubles, tandis

que ceux de l'Ayous, de l'Azobé, de l'Iroko, du Teck de Côte-d'Ivoire, de l'Epicéa et du Hêtre ont les solubilités les plus faibles. Mais dans le cas de l'Ayous, de l'Iroko et de l'Epicéa, il ne faut pas oublier que la fraction la plus fragile des pentosanes a déjà disparu avant extraction à la soude.

Notre notion de « qualité » peut être précisée par les exemples suivants. L'Acajou Bassam et l'Epicéa bruts ont le même taux de lignine. Mais le premier perdra au cours des traitements 37 % de celle-ci et le second 14 % seulement. L'Iroko et l'Okoumé ont des taux voisins de pentosanes. Le premier perdra 24 % de ces derniers et le second 41 %. Ces différences sont significatives.

REMARQUE. Sauf dans le cas du Padouk et celui du Tali, il est impossible de justifier les pertes de poids totales après extraction à la soude par une destruction de la lignine et des pentosanes. Même en tenant compte de la disparition éventuelle de l'indice d'acétyle, les valeurs calculées sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales. Une fraction de la cellulose est attaquée par la soude. Cette fraction est certainement la plus forte dans le cas de l'Acajou Bassam et celui du Hêtre. Mais elle est nulle pour le Tali et sans signification pour le Padouk.

ACTION DU NITRATE D'ALUMINIUM SUR LES BOIS BRUTS

Une première série de résultats observés après attaque à 45° et après attaque à l'ébullition a déjà été publiée. Les résultats sont confirmés par nos nouveaux essais. A 45°, les différences de comportement entre les échantillons d'essais et les échantillons témoins sont trop faibles pour justifier des contrôles analytiques. On a cependant par prudence vérifié dans le cas d'un bois, l'Epicéa, que les taux de perte en lignine et en pentosanes sont, avant et après extraction à la soude, identiques dans le cas de l'essai et dans celui du témoin. Donc, à 45°, l'action de la solution de nitrate d'aluminium est une fois de plus reconnue négligeable.

A l'ébullition, l'attaque de certains bois est au contraire manifeste. On a noté tableau 3 :

1° Les pertes de poids observées après attaque proprement dite, extraction à l'eau bouillante, aux solvants organiques et traitement par la solution oxalique. Ces pertes, rapportées à 100 p de bois primitif anhydre, comprennent naturellement les extraits totaux. Elles seront comparées aux pertes subies par les échantillons témoins.

2° Les extraits à la soude des échantillons d'essais

et des échantillons témoins récupérés quantitativement après le traitement oxalique. Ces extraits sont rapportés à 100 p de bois récupéré anhydre (taux de solubilité dans la soude du bois récupéré).

3° Les pertes de poids totales observées après extraction à la soude. Elles sont rapportées à 100 p de bois primitif anhydre.

Sont indiqués comparativement les résultats obtenus avec ou sans limaille de fer.

Les essais sont reproductibles. Les chiffres indiqués sont le plus souvent la moyenne de quatre essais. Exemple : Teck de Côte d'Ivoire, quatre essais, valeurs extrêmes des pertes de poids totales en l'absence de fer 41,37 et 43,62 ; Sipo, quatre essais, valeurs extrêmes des pertes de poids totales en présence de fer 44,94 et 45,64.

REMARQUE. La perte de poids totale est probablement la plus significative. La disparition d'une fraction d'un constituant s'effectue en deux phases, d'abord sous l'influence du nitrate d'aluminium, puis sous celle de la soude. Ces deux phases ne sont pas toujours rigoureusement distinctes.

TABLEAU 3

Bois	Perte de poids %		Extrait à la soude		Perte de poids totale	
	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer
Acajou Bassam	17,92	19,46	32,83	31,90	44,87	45,15
Témoin		9,96		25,00		32,47
Ayous	30,60	18,44	41,49	18,53	59,39	33,55
Témoin		7,72		15,19		21,74
Azobé	18,72	6,78	27,47	23,65	41,05	28,83
Témoin		3,62		16,42		19,45
Doussié	21,28	24,18	29,91	29,37	44,83	46,45
Témoin		16,83		18,26		32,02
Iroko	16,35	17,64	28,86	28,61	40,49	41,20
Témoin		13,91		17,74		29,18
Makoré	32,70	17,93	35,27	26,65	56,44	39,80
Témoin		11,10		23,98		32,42
Okoumé	30,76	14,92	36,67	29,29	56,15	39,84
Témoin		5,60		21,95		26,32
Padouk	13,68	14,47	19,04	18,14	30,12	29,99
Témoin		11,94		9,81		20,58
Sipo	11,52	12,54	38,07	32,23	45,21	40,73
Témoin		7,88		18,32		24,76
Tali	17,24	16,53	23,80	20,65	36,94	33,77
Témoin		10,60		16,02		24,92
Teck Asie	23,42	16,66	34,75	22,88	50,03	35,73
Témoin		11,64		14,38		24,35
Teck C. Iv.	26,49	22,65	27,30	26,00	46,56	42,76
Témoin		16,89		19,23		32,87
Epicéa	23,31	18,95	32,10	21,32	48,08	36,22
Témoin		7,27		20,62		26,39
Hêtre	42,18	27,47	32,04	28,37	60,70	48,05
Témoin		5,71		21,52		26,00

Autrement dit, une perte de poids légèrement inférieure peut être compensée par un extrait à la soude légèrement supérieur.

Le tableau 3 autorise les remarques suivantes.

1° Si on considère les pertes de poids subies avant extraction à la soude, le fer a joué un rôle catalytique très marqué au cours de l'attaque de l'Ayous, de l'Azobé, du Makoré, de l'Okoumé et du Hêtre. Les différences considérables entre les pertes de poids ne laissent subsister aucun doute à ce sujet. Ce rôle catalytique est moins net avec les Teck et l'Epicéa. Il est nul pour les autres bois.

2° Même en l'absence de fer, les différences des pertes de poids subies par les échantillons d'essais et les échantillons témoins avant extraction à la soude montrent que tous les bois sont attaqués par le nitrate d'aluminium. L'attaque est considérable avec le Hêtre, forte avec l'Acajou Bassam, l'Ayous, l'Okoumé et l'Epicéa. Elle est plus faible pour les autres bois parmi lesquels l'Azobé, l'Iroko et le Padouk résistent le mieux.

On remarquera que l'Azobé est en revanche attaqué en présence de fer, tandis que l'Iroko et le Padouk conservent leur résistance. Ce comportement de l'Azobé nous a surpris. Il a été vérifié avec un autre échantillon de ce bois.

3° Les échantillons d'essais attaqués par le nitrate d'aluminium avec ou sans fer, ont tous

été privés de leurs extraits avant extraction à la soude. Ils sont donc comparables et leurs taux de solubilité dans la soude donnent une indication quant à leur état. Ces taux de solubilité doivent naturellement être comparés à ceux des témoins. Quand la présence du fer a favorisé l'attaque, la solubilité dans la soude du bois récupéré est en règle générale augmentée. Le bois est « en plus mauvais état ». Dans le cas du Hêtre toutefois, l'attaque fut si considérable en présence de fer que le bois restant a une solubilité dans la soude voisine de celle du bois attaqué en l'absence du métal. Les fractions fragiles vis-à-vis de la soude ont déjà été éliminées avant extraction par celle-ci.

4° Nous avons dit ci-dessus que le rôle du fer fut moins net dans le cas des Teck et de l'Epicéa, si on se borne à considérer les pertes de poids. Mais la solubilité dans la soude permet de préciser ce point. Les taux de solubilité du Teck d'Asie et de l'Epicéa sont en effet sensiblement augmentés en présence de fer. Il n'en est pas de même dans le cas du Teck de Côte d'Ivoire. Nous pensons donc que le rôle du fer est moins nocif dans le cas de ce dernier bois.

5° Quand le rôle du fer fut négligeable au point de vue de la perte de poids, les solubilités dans la soude sont peu différentes. En d'autres termes, la présence du fer n'a modifié ni le taux d'attaque, ni l'état du bois récupéré.

NATURE DE LA DESTRUCTION

I. Avant extraction à la soude.

On a déterminé les taux de lignine et de pentosanes de tous les échantillons récupérés après attaque par le nitrate d'aluminium, extraction à l'eau bouillante, aux solvants organiques et traitement par la solution oxalique, et cela aussi bien pour les essais effectués en présence ou en l'absence du fer. Il est inutile de donner ici les résultats de ces analyses reproductibles. Mais les résultats ont été utilisés pour calculer les taux de perte en lignine et en pentosanes, c'est-à-dire les pourcentages des constituants du bois primitif ayant disparu. La comparaison entre des taux différents devra être faite avec prudence. En effet, si on admet une erreur de $\pm 0,5$ dans la détermination d'une perte de poids, d'une lignine, d'un pentosane, un taux de perte en constituant peut varier de plusieurs unités. L'écart est d'autant plus élevé que le taux du constituant considéré est plus faible dans le bois primitif. Notre remarque s'applique surtout aux pentosanes. Mais étant donné les différences de composition des divers bois, des pertes calculées en valeurs relatives ont plus de signification que des pertes en valeurs absolues et permettent une meilleure comparaison entre les constituants des divers bois. Le tableau 4 consigne nos résultats.

TABLEAU 4

Pourcentage du constituant perdu

Bois	Lignine		Pentosanes	
	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer
Acajou Bassam	0,0	0,0	43,8	47,8
Ayous	36,5	5,2	55,0	47,1
Azobé	36,8	5,0	30,5	28,8
Doussié	0,0	0,0	43,3	40,6
Iroko	0,0	0,0	35,6	36,4
Makoré	48,2	5,2	43,6	39,1
Okoumé	51,0	5,2	53,6	34,5
Padouk	0,0	0,0	42,6	41,7
Sipo	0,0	non sign.	18,1	24,9
Tali	8,2	7,3	46,4	39,1
Teck Asie	20,3	2,5	45,6	33,8
Teck C. Iv.	16,7	5,4	49,7	48,9
Epicéa	15,9	5,1	54,0	54,1
Hêtre	66,2	12,2	62,9	49,2

La comparaison entre les tableaux 2 et 4 montre qu'en l'absence de fer le nitrate d'aluminium n'attaque pas la lignine — au point de vue quantitatif — de manière significative, sauf dans le cas du Hêtre. Mais les pentosanes, sont toujours fortement attaqués. Les pentosanes de l'Azobé et du Sipo sont les moins fragiles. Dans le cas de l'Epicéa, une fraction des pentosanes disparaît déjà sous l'ac-

tion de l'eau seule. Cette fraction est augmentée par l'action du nitrate.

Nous avons essayé de justifier les pertes de poids observées en l'absence de fer grâce aux taux d'extraits totaux et de perte en lignine et pentosanes. Les résultats sont inscrits tableau 5.

TABLEAU 5

Bois	Perte de poids %	
	Calculée	Observée
Acajou Bassam	16,81	19,46
Ayous	15,70	18,44
Azobé	7,99	6,78
Doussié	22,30	24,18
Iroko	20,10	17,64
Makoré	15,40	17,93
Okoumé	9,79	14,92
Padouk	15,79	14,47
Sipo	9,24	12,54
Tali	18,23	16,53
Teck Asie	15,77	16,66
Teck C. Iv.	24,92	22,65
Epicéa	11,93	18,95
Hêtre	17,51	27,47

Même si on laisse provisoirement de côté les cas de l'Epicéa et du Hêtre, les valeurs calculées et trouvées sont parfois discordantes. Nous ignorons d'ailleurs quelle serait l'action du nitrate d'aluminium sur des constituants mineurs des bois tels que l'indice d'acétyle et les substances protéiques. Mais si on fait les moyennes, pour les douze bois respectifs, des valeurs calculées et trouvées, on a respectivement 16,00 et 16,85. Nous croyons donc qu'une attaque significative de la cellulose par le nitrate d'aluminium n'a pas été mise en évidence. Et c'est sur ce dernier point que nous voulons conclure.

Dans le cas de l'Epicéa, la différence très importante entre les valeurs calculée et observée est facilement expliquée par le taux de mannane et de galactane du bois primitif. Ces constituants sont éliminés dans une large mesure par le nitrate d'aluminium. Le Hêtre renferme des hémicelluloses autres que les pentosanes dont l'hydrolyse est facile. Ces constituants sont vraisemblablement éliminés par la solution de nitrate.

RÔLE DU FER. — Considérons maintenant les bois vis-à-vis desquels le fer a joué un rôle catalytique. Avec l'Ayous, l'Azobé, le Makoré, le fer a favorisé principalement l'attaque de la lignine. Avec l'Okoumé, l'Epicéa, le Hêtre, le métal a favorisé l'attaque de la lignine et celle des pentosanes. Avec les Teck, le fer favorise principalement

l'attaque de la lignine et celle des pentosanes du Teck d'Asie.

Le tableau 6 consigne les différences observées entre les pertes de poids obtenues en présence de fer ou en son absence et ces mêmes différences calculées d'après les pertes analytiques en lignine et en pentosanes.

L'accord satisfaisant entre les valeurs calculées et trouvées permet d'affirmer que la présence du fer est sans influence sensible sur le comportement de la cellulose vis-à-vis du nitrate d'aluminium.

TABLEAU 6

Bois	Diff. calc.	Diff. obs.
Ayous	12,16	11,35
Azobé	11,94	12,78
Makoré	14,77	13,79
Okoumé	15,84	16,55
Teck Asie	6,76	7,38
Teck C. Iv.	3,84	3,25
Epicéa	2,66	4,36
Hêtre	14,71	15,18
Moyenne	10,33	10,58

II. Après extraction à la soude.

Les analyses ont permis de dresser le tableau 7 analogue au tableau 4, les valeurs entre parenthèses représentant toujours la solubilité dans la soude du constituant encore présent après attaque par la solution de nitrate, extraction à l'eau bouillante, aux solvants organiques et traitement par la solution oxalique.

On peut comparer tous les résultats obtenus en présence et en l'absence du fer puisque de très nombreux essais furent reproductibles. Si on consulte le tableau 2, on voit qu'en l'absence de fer, le taux de

perte en lignine n'a été modifié par rapport à celui du témoin de façon significative que dans le cas du Hêtre et peut-être celui du Doussié. Il en est de même de la solubilité des lignines dans la soude. Donc, le nitrate d'aluminium n'a pas « présolubilisé » la lignine encore présente vis-à-vis de la soude, sauf pour le Hêtre et le Doussié. Nous n'avons aucune hésitation au sujet du Hêtre, mais resterons plus prudents au sujet du Doussié.

Toujours en l'absence de fer, nous ne considérons pas comme significatives les différences entre les taux de perte en pentosanes. Mais il est certain que l'action du nitrate d'aluminium a considérablement augmenté la solubilité de tous les pentosanes encore présents.

Les valeurs des pertes de poids totales calculées d'après les taux de perte en lignine et en pentosanes sont toujours sensiblement inférieures aux valeurs expérimentales, ce qui prouve une attaque d'une fraction des autres constituants du bois. En ce qui concerne les bois tropicaux, cette attaque est la plus forte pour l'Acajou Bassam, l'Ayous, le Doussié, le Sipo et l'Okoumé, et la plus faible pour l'Azobé, l'Iroko, le Makoré, le Padouk et le Tali. Mais pour mettre en évidence le rôle du nitrate d'aluminium, il est indispensable de comparer ces appréciations avec les comportements des échantillons témoins. On voit que l'action du nitrate fut la plus marquée avec l'Acajou Bassam et la moins marquée avec l'Azobé et l'Iroko.

RÔLE DU FER. - La présence du fer augmente la destruction dans le cas de certains bois. Mais le comportement de la cellulose n'est pas modifié par le métal. En effet, comme le montre le tableau 8, les différences de pertes de poids totales selon que l'on opère en présence ou en absence de fer peuvent être calculées à partir des données analytiques ne portant que sur la lignine et les pentosanes.

TABLEAU 7

Pourcentage du constituant perdu

Bois	Lignine		Pentosanes	
	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer
Acajou Bassam.....	35,7 (35,7)	31,7 (31,7)	85,0 (73,3)	85,5 (72,2)
Ayous	91,9 (87,2)	16,2 (11,6)	80,3 (56,2)	67,7 (39,0)
Azobé	56,6 (31,3)	28,0 (24,2)	68,6 (54,8)	67,4 (54,2)
Doussié	30,2 (30,2)	37,8 (37,8)	80,3 (65,2)	79,1 (64,8)
Iroko	21,1 (21,1)	20,8 (20,8)	76,7 (63,8)	80,9 (70,0)
Makoré	81,2 (63,7)	35,0 (31,4)	83,7 (71,0)	80,0 (67,0)
Okoumé	88,1 (75,7)	33,1 (29,4)	85,7 (69,2)	82,1 (72,7)
Padouk	16,5 (16,5)	17,1 (17,1)	77,7 (61,2)	75,9 (58,7)
Sipo	46,3 (46,3)	34,8 (34,8)	86,5 (83,6)	81,1 (74,8)
Tali	30,0 (23,7)	29,0 (23,4)	88,6 (78,7)	64,5 (41,7)
Teck Asie	63,8 (54,6)	22,6 (20,6)	79,0 (61,4)	77,4 (65,8)
Teck C. Iv.	29,6 (15,5)	21,3 (16,8)	78,7 (57,7)	75,2 (51,5)
Epicéa	61,2 (53,9)	18,6 (14,2)	63,3 (20,2)	68,8 (32,0)
Hêtre	96,9 (90,8)	45,6 (39,9)	86,1 (62,5)	79,7 (60,0)

TABLEAU 8

Bois	Diff. calc.	Diff. obs.
Ayous	26,28	25,84
Azobé	11,44	12,22
Makoré	16,95	16,64
Okoumé	16,91	16,31
Sipo	4,65	4,48
Teck Asie	13,42	14,30
Teck C. Iv.	2,79	3,80
Epicéa	9,93	11,86
Hêtre.....	12,79	12,65

On remarquera que, dans le cas des bois sensibles à la présence du fer, la lignine encore présente avant extraction à la soude a une solubilité dans celle-ci peu modifiée pour l'Azobé et le Teck de Côte-d'Ivoire, mais considérablement augmentée pour les autres bois. Les lignines de l'Ayous et du Hêtre sont solubles à 90 % environ.

La solubilité des pentosanes encore présents avant extraction à la soude n'est augmentée de manière vraiment significative que dans le cas de l'Ayous.

CONCLUSION

En l'absence de fer et avant extraction à la soude, les lignines de tous les bois, sauf celle du Hêtre, ont quantitativement bien résisté à l'action du nitrate d'aluminium. Comparées aux solubilités dans la soude des lignines des bois témoins, les solubilités des lignines après attaque par le nitrate d'aluminium sont peu modifiées sauf dans le cas du Doussié et du Hêtre. Elles augmentent nettement pour ces deux bois. Les pentosanes de tous les bois sont fortement attaqués par le nitrate d'aluminium, l'attaque étant maximum avec l'Acajou Bassam, l'Ayous, le Teck de Côte-d'Ivoire, et le Hêtre, et minimum avec l'Azobé et le Sipo. Les pentosanes restants sont toujours fortement dégradés, car leur solubilité dans la soude est toujours considérablement augmentée par l'action préliminaire du nitrate.

En présence d'une trace de fer comme catalyseur, les lignines de l'Ayous, de l'Azobé, du Makoré, de l'Okoumé, de l'Epicéa et du Hêtre sont quantitativement fortement attaquées, l'attaque étant nettement maximum avec le Hêtre. Les lignines des Teck sont attaquées dans une plus faible mesure. Celles de l'Acajou Bassam, du Doussié, de l'Iroko, du Padouk et du Sipo conservent leur résistance, au point de vue quantitatif. Les lignines restant après attaque

par le nitrate sont fortement dégradées dans les cas de l'Ayous, de l'Azobé, du Makoré, de l'Okoumé, de l'Epicéa et du Hêtre, cette dégradation étant maximum dans les cas de l'Ayous et du Hêtre et minimum dans celui de l'Azobé. Les lignines des Teck étaient quantitativement beaucoup moins attaquées ; mais celle du Teck d'Asie est fortement dégradée avant extraction à la soude, tandis que celle du Teck de Côte-d'Ivoire ne l'est que faiblement. La lignine du Sipo avait bien résisté au point de vue quantitatif, mais elle a perdu sa « qualité » : forte augmentation de la solubilité dans la soude.

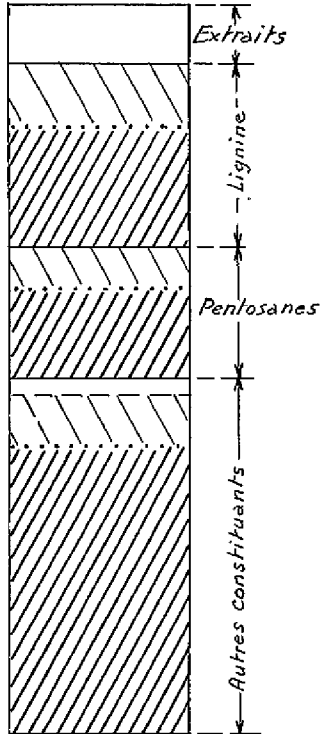
L'action du fer sur la destruction quantitative des pentosanes avant extraction à la soude n'est vraiment significative que dans le cas du Hêtre, de l'Okoumé, et peut-être du Teck d'Asie. Comparativement au comportement des bois témoins vis-à-vis de l'extraction à la soude, la dégradation des pentosanes sous l'action du nitrate est toujours considérable. Il serait imprudent de tenter un classement qualitatif des pentosanes, d'autant plus qu'une faible solubilité dans la soude des pentosanes encore présents après action du nitrate peut être due au fait que les fractions les plus fragiles de ces pentosanes ont déjà été éliminées.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

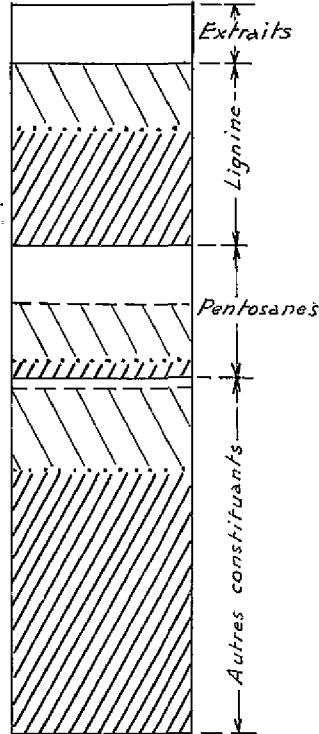
Les résultats des tableaux 2 (bois témoins), 4 et 7 sont interprétés beaucoup plus facilement si on les représente graphiquement. Des différences peu significatives entre des taux de perte en lignine et en pentosanes s'estompent si on choisit une échelle convenable. Des comportements nettement différenciés attirent aussitôt l'attention. Les rectangles

blancs représentent une fraction ayant disparu après action du nitrate d'aluminium et de la solution oxalique. Les rectangles avec hachures plus espacées représentent une fraction qui sera soluble dans la soude. Les rectangles avec hachures plus serrées représentent les fractions subsistant après extraction à la soude (voir planches pages 47-53).

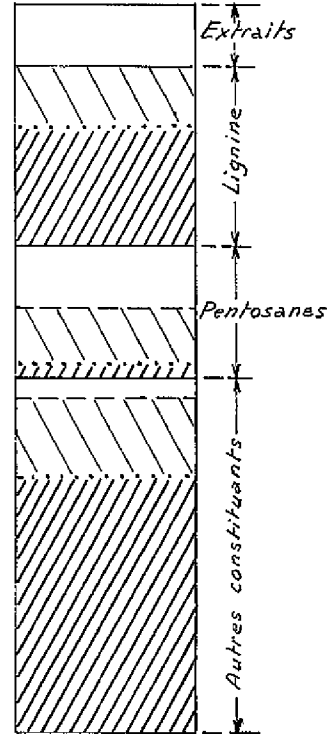
Acajou Bassam
témoin



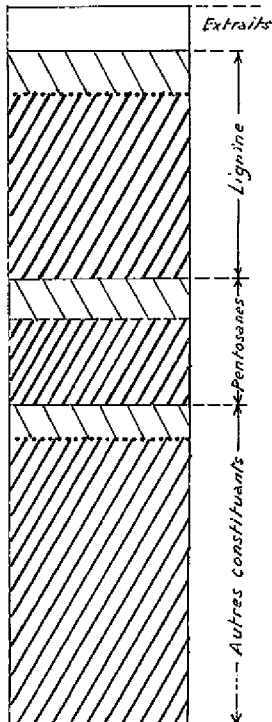
Acajou Bassam
+ nitrate
+ fer



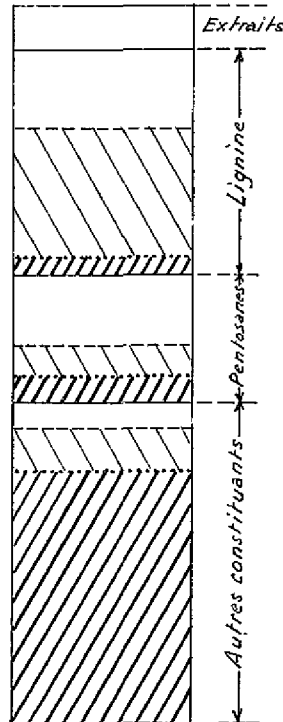
Acajou Bassam
+ nitrate



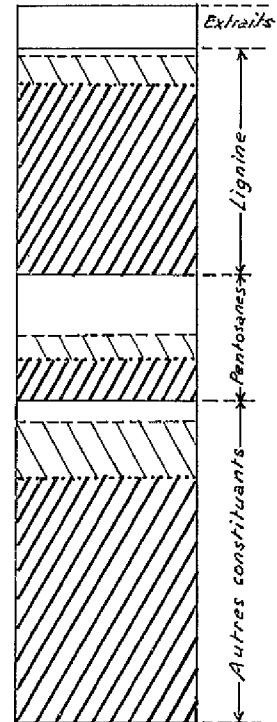
Ayous
témoin

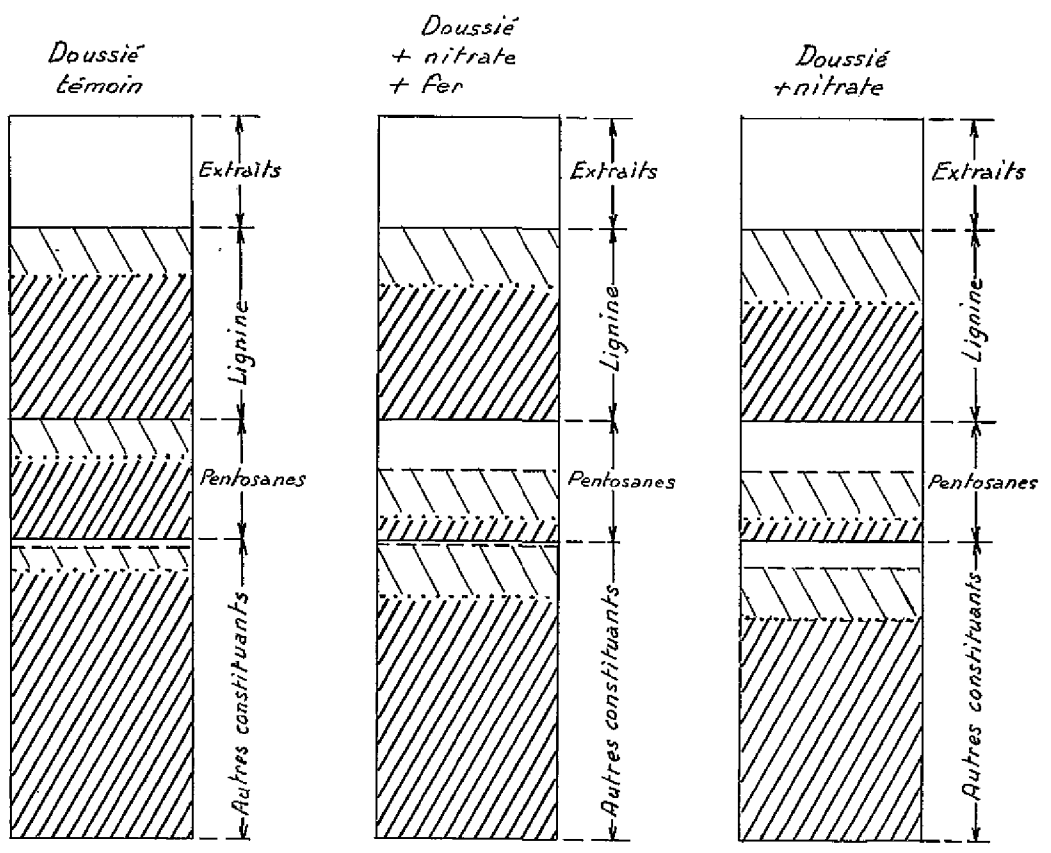
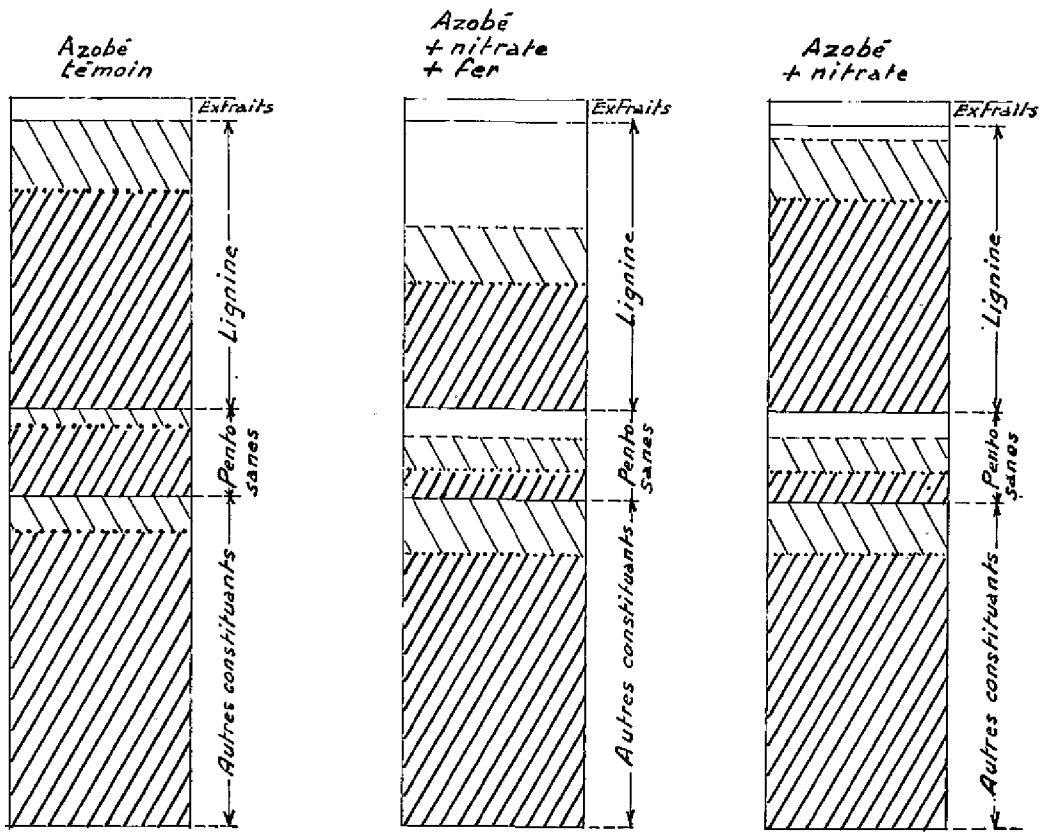


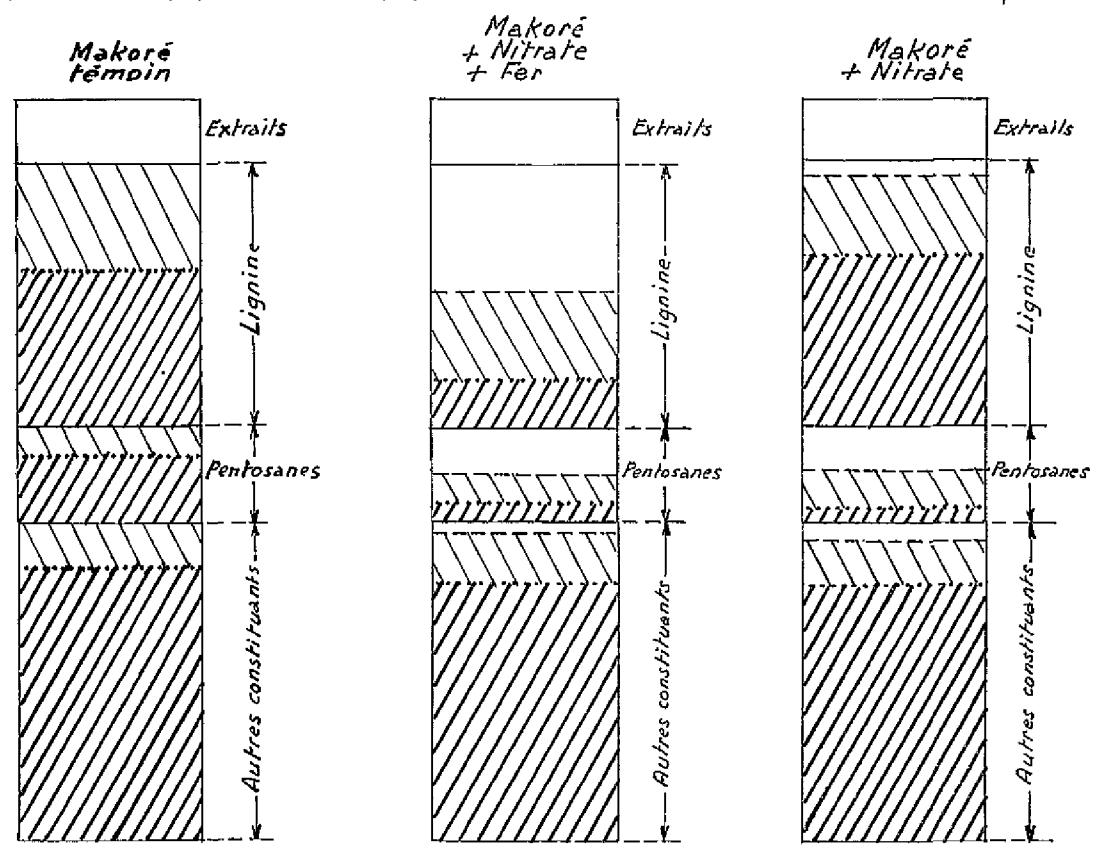
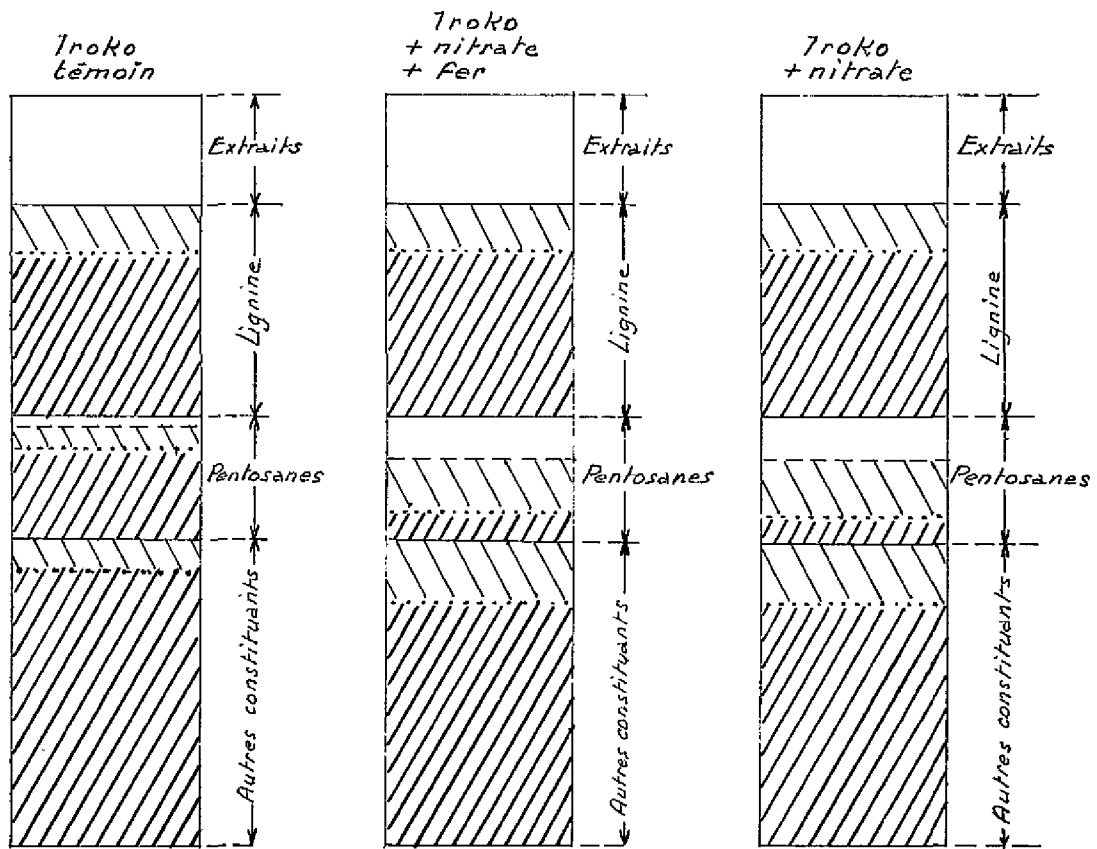
Ayous
+ nitrate
+ fer

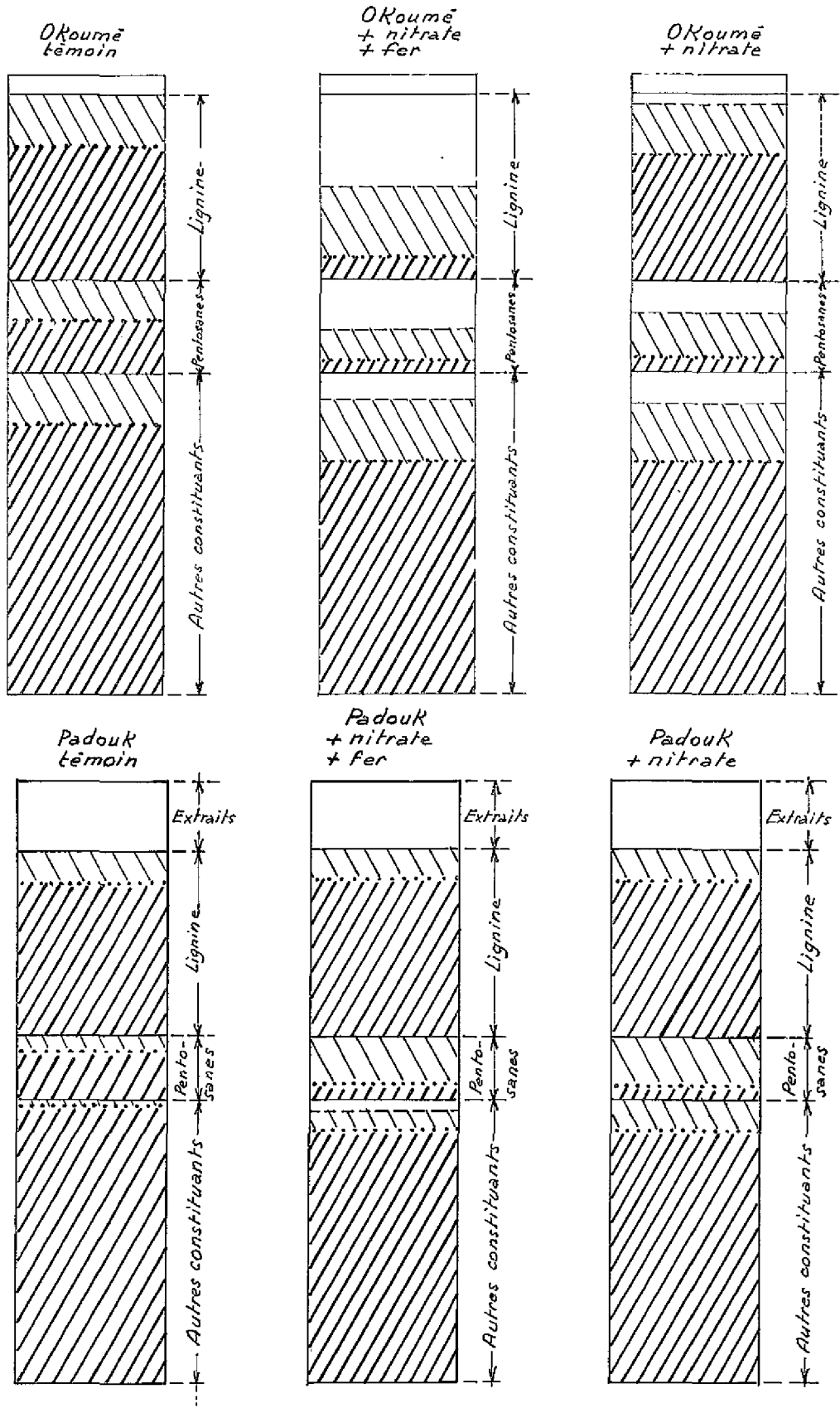


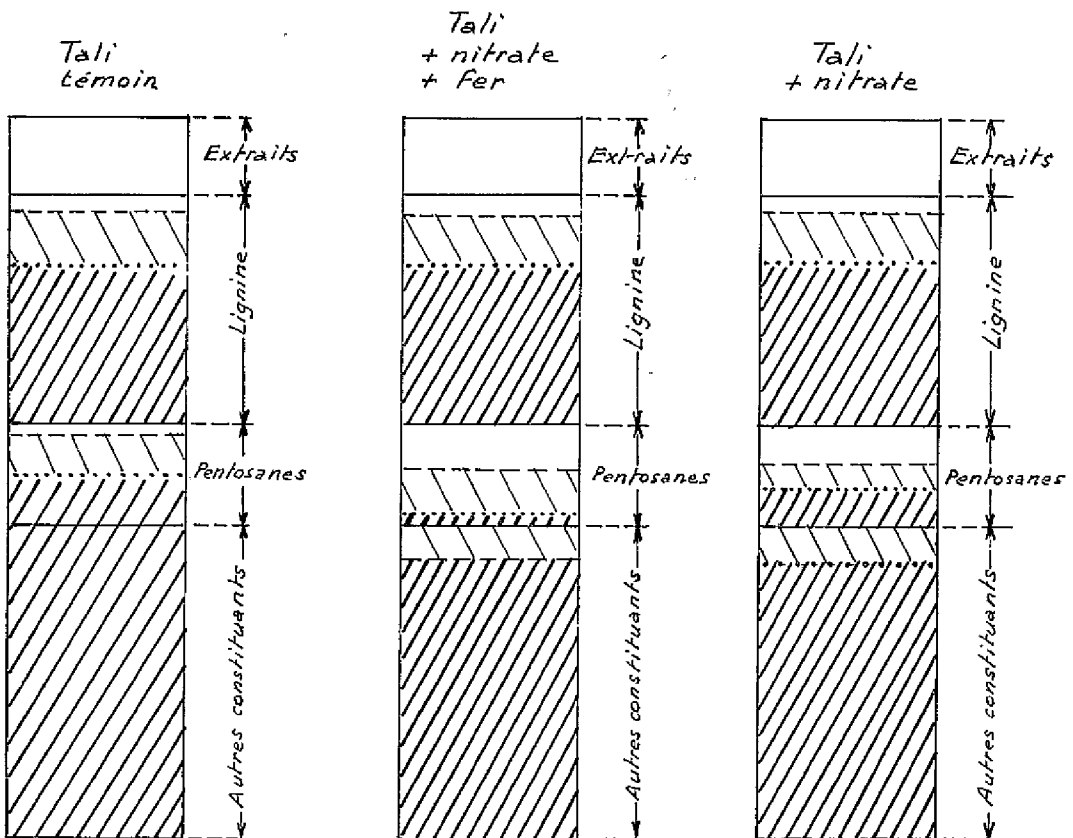
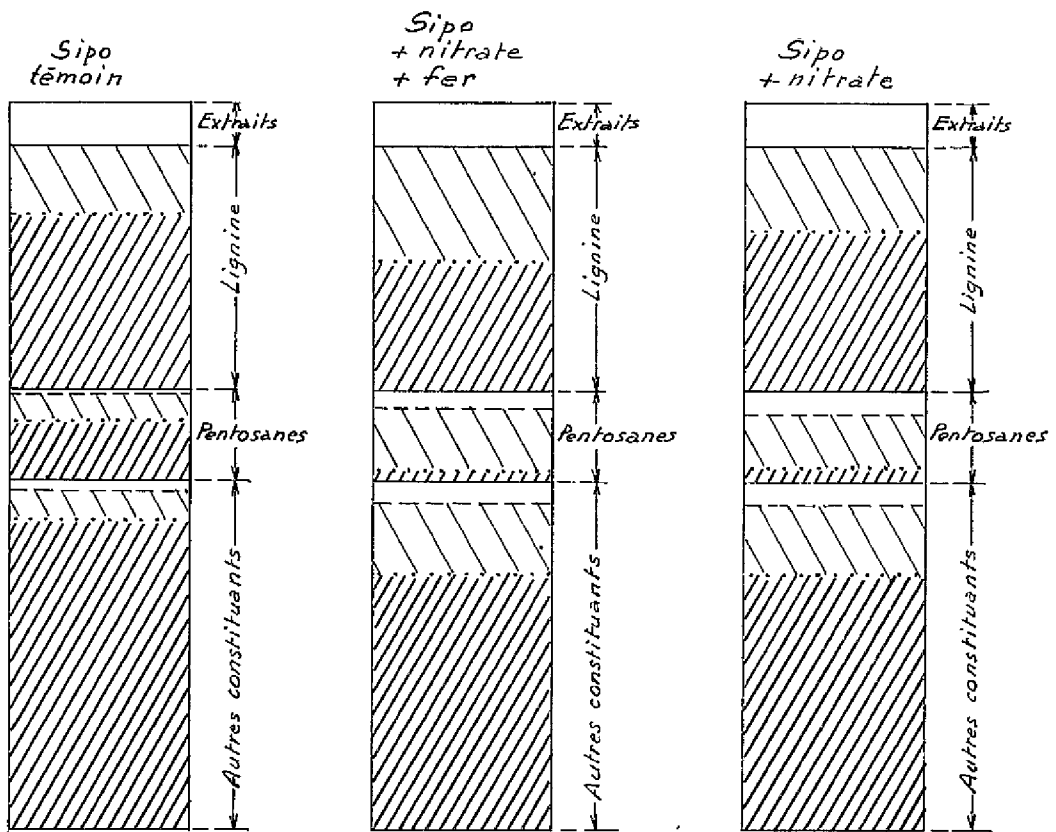
Ayous
+ nitrate



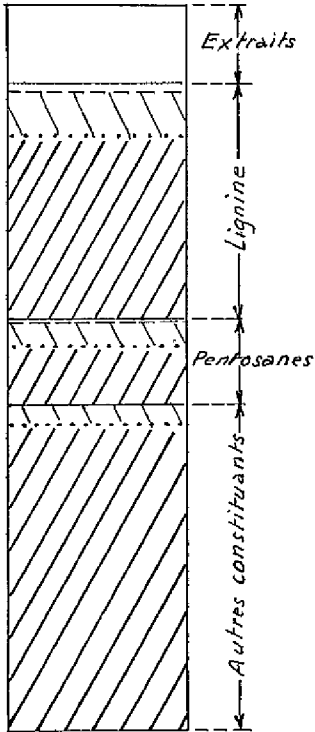




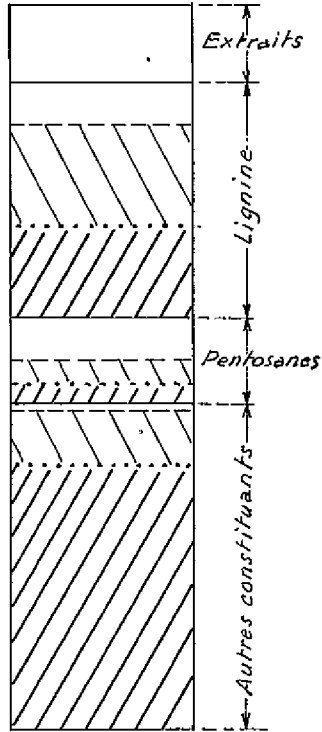




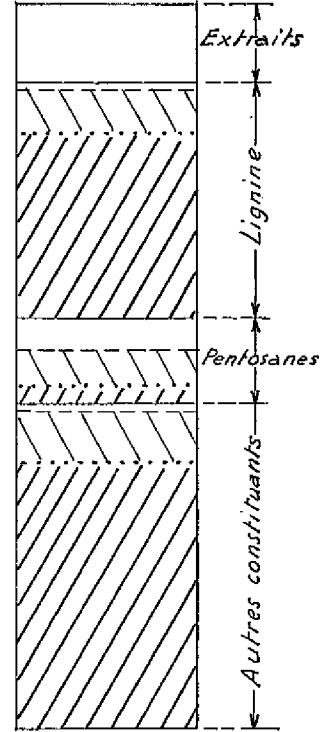
Teck Asie
témoin



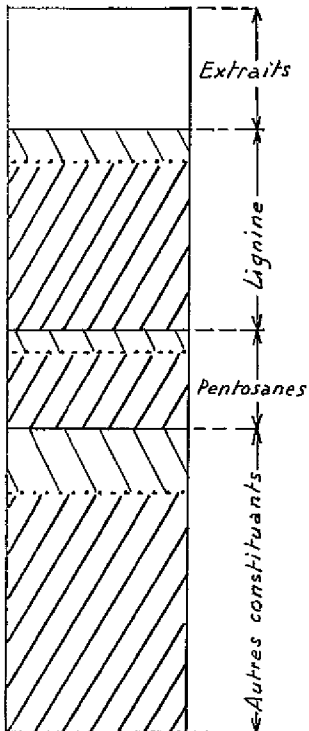
Teck Asie
+ nitrate
+ fer



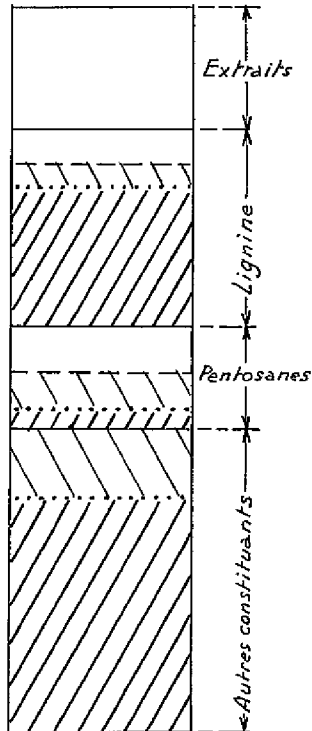
Teck Asie
+ nitrate



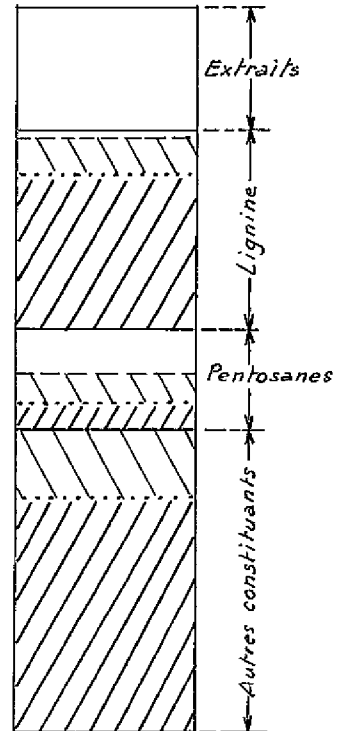
Teck C.7 v.
témoin

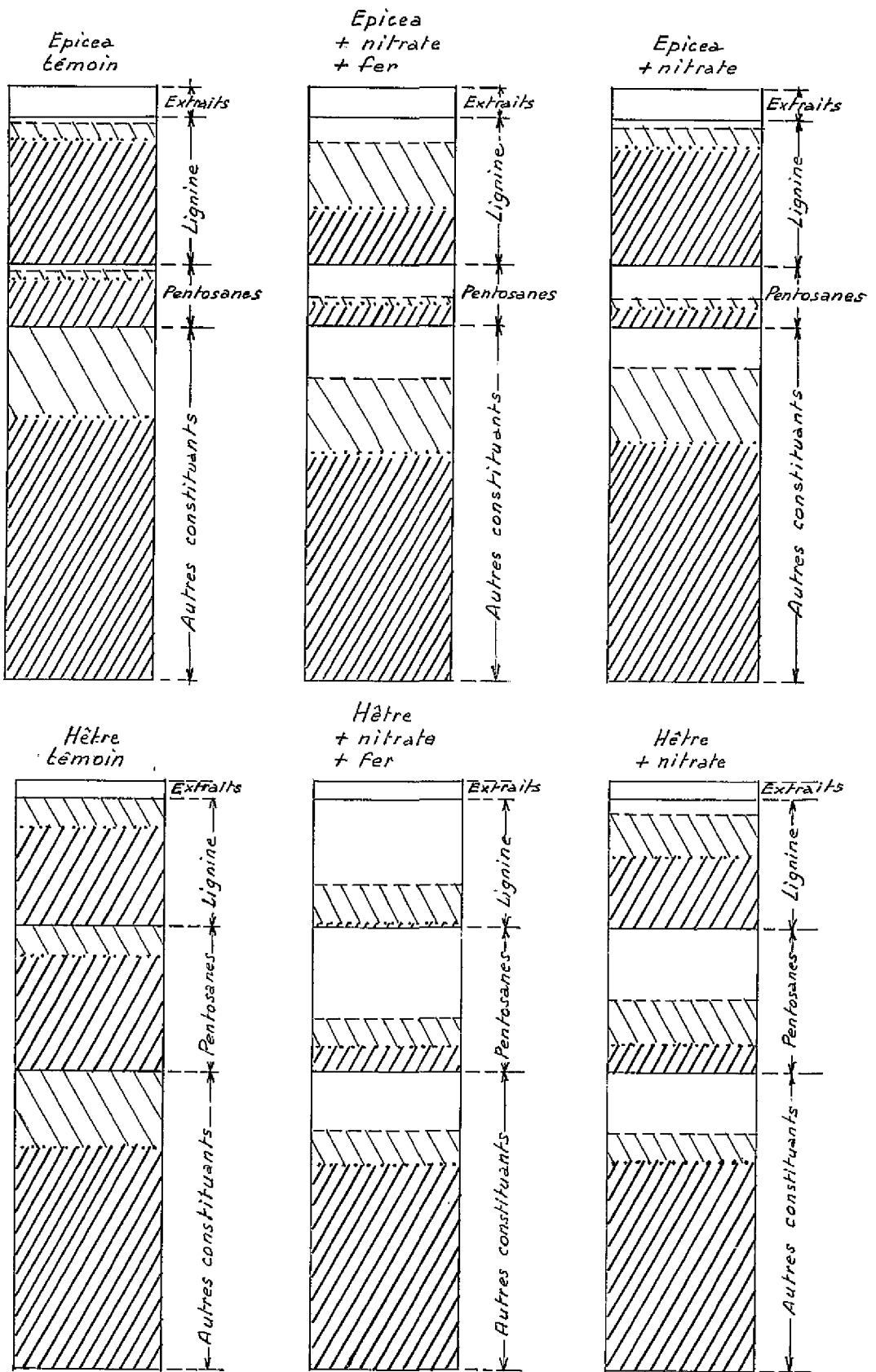


Teck C.7 v.
+ nitrate
+ fer



Teck C.7 v.
+ nitrate





ACTION DU NITRATE D'ALUMINIUM SUR LES BOIS EXTRAITS

Le bois brut est totalement extrait à l'alcool-benzène, à l'alcool, à l'éther et à l'eau bouillante. Les conditions d'essai sont rigoureusement identiques à celles adoptées pour l'étude des bois bruts. Toutefois, l'extraction aux solvants organiques faite après attaque a naturellement été supprimée. L'extraction à l'eau bouillante a été maintenue afin d'éliminer la solution de nitrate qui imprègne le bois.

A 45°, que l'attaque par le nitrate d'aluminium ait lieu en présence ou en l'absence de fer, aucune différence significative ne fut observée entre le comportement des échantillons d'essais et celui des échantillons témoins, et cela aussi bien au point de vue des pertes de poids qu'au point de vue des analyses effectuées sur bois récupéré après attaque.

Nous ne considérerons donc que les résultats obtenus après ébullition.

Quand on opère en l'absence de fer, nous avons eu la surprise de constater que les résultats ne sont pas reproductibles dans le cas de nombreux bois. Mais avant de discuter ce point, nous avons dressé le tableau 9 comparable au tableau 2 dressé dans le cas des bois bruts. Il consigne les taux de pertes des bois témoins en lignine et en pentosanes avant et après extraction à la soude. Comme précédemment, les valeurs entre parenthèses représentent la solubilité dans la soude du constituant encore présent avant extraction par celle-ci.

En principe, les taux de perte en lignine et en pentosanes devraient être identiques pour un bois témoin brut et un bois témoin extrait si l'extraction préalable se borne à priver le bois de ses extraits sans modifier sa structure physique ou chimique. Cependant ce point de vue ne peut être adopté sans contrôle, et c'est pourquoi nous avons dressé le tableau 9. En ce qui concerne la lignine, l'extraction préalable du bois brut a peut-être affaibli la résistance de la lignine de l'Iroko et des Teck vis-à-vis de la solution oxalique. Il en est probablement de même des pentosanes des Teck. Les autres différences entre les valeurs inscrites dans les tableaux 2 et 9 avant extraction à la soude n'ont guère de signification. Il en est de même des valeurs inscrites dans ces deux tableaux après extraction à la soude. En première approximation, nous considérerons qu'une différence de comportement des bois bruts et des bois extraits au cours de nos essais n'est due qu'à la présence ou à l'absence des substances extractibles par l'eau bouillante et les solvants organiques, sauf en ce qui concerne les pentosanes de l'Epicéa. La solubilité dans la soude de ces pentosanes a considérablement augmenté après l'extraction du bois brut. Cela est en accord avec le fait qu'une fraction de ces pentosanes a déjà été perdue pendant les extractions. Mais il est évident que nous n'attribuerons un sens à des différences de comportement entre bois bruts et bois extraits tropicaux que si celles-ci sont importantes : diffé-

TABLEAU 9

Pourcentage du constituant perdu. Bois témoins

Bois	Avant extraction à NaOH		Après extraction à NaOH	
	Lignine	Pentosanes	Lignine	Pentosanes
Acajou Bassam	non sign.	0,0	37,5 (37,5)	37,9 (37,9)
Ayous	non sign.	15,1	18,3 (16,3)	32,1 (20,0)
Azobé	0,0	3,5	28,6 (26,6)	19,9 (17,0)
Doussié	3,5	0,0	25,7 (23,0)	27,2 (27,2)
Iroko	7,0	7,0	26,0 (20,5)	25,5 (19,9)
Makoré	5,2	0,0	35,2 (31,7)	32,5 (32,5)
Okoumé	3,0	0,0	27,9 (25,7)	38,9 (38,9)
Padouk	3,0	non sign.	16,8 (13,9)	26,0 (26,0)
Sipo	3,2	5,0	30,3 (26,9)	36,4 (33,1)
Tali	9,9	8,0	30,0 (22,3)	57,1 (47,7)
Teck Asie	9,0	9,4	19,0 (11,0)	24,3 (16,4)
Teck C. Iv.	0,0	8,9	15,3 (15,3)	25,7 (18,4)
Epicéa	non sign.	15,9	10,8 (10,8)	42,3 (31,4)
Hêtre	4,0	4,0	25,1 (22,0)	20,5 (17,2)

rences très sensibles entre des taux de pertes en lignine ou en pentosanes. Car l'excellence de la reproductibilité de la détermination de la lignine ou des pentosanes ne doit pas induire en erreur. Si on admet une erreur de $\pm 0,5$ dans la détermination d'un pourcentage de perte de poids et de la teneur en un constituant d'un échantillon récupéré (erreurs faibles), on voit qu'un taux de perte en lignine primitive de 5,2 par exemple avant extraction à la soude peut être compris entre 3,2 et 7,2. Un taux de perte en pentosanes après extraction à la soude de 30,5 peut être compris entre 26,6 et 34,2. Une faible erreur absolue dans la détermination d'un constituant peut avoir une influence très sensible — principalement quand le taux du constituant est faible — sur la valeur proposée comme taux de perte de ce constituant.

REMARQUE. Les analyses effectuées sur des bois totalement extraits donnent des résultats identiques à ceux qui seraient calculés à partir du tableau 1 en tenant compte des taux de substances extractibles, sauf dans le cas de l'Epicéa. Les extractions poussées aussi loin que possible provoquent pour ce bois une perte en pentosanes. D'après le tableau 1, l'Epicéa totalement extrait devrait renfermer 10,75 % de pentosanes. Or il n'en renferme que 9,02.

Nous ne sommes pas parvenus à déceler la cause de la non-reproductibilité de l'attaque par le nitrate d'aluminium en l'absence de fer. C'est d'ailleurs cette particularité qui nous a conduits à rechercher un catalyseur. Quand on opère avec les bois extraits, le pH de la solution d'attaque est constant (2,8). Certes les grains de la poudre de bois tamisée entre les mailles de 0,149 et 0,177 mm ne sont pas de dimensions rigoureusement constantes. Mais les prises d'essais sont prélevées dans un même poudrier dont le contenu est mélangé. Nous avons pensé que ces poudres pouvaient renfermer des quantités de fer très faibles, mais variables, provenant de l'usure des outils utilisés pour préparer les échantillons. On a alors effectué de nouveaux essais avec des poudres traitées plusieurs fois par la solution oxalique pour éliminer autant que possible le métal et ses sels, mais sans pouvoir tirer de conclusions. Un seul fait demeure certain : le développement

normal parce que reproductible fut toujours observé avec les bois bruts en l'absence de fer. Faut-il accuser l'extraction préalable de ne pas fournir une matière première extraite constante ? Notre objet étant de comparer les comportements des différents bois bruts et extraits, nous avons pensé que cette étude de la non-reproductibilité nous entraînerait trop loin.

En l'absence de fer, seul l'Iroko a donné des pertes de poids considérées comme reproductibles après six essais. Si on considère les pertes de poids totales après extraction à la soude, les résultats obtenus avec l'Iroko et le Hêtre (dix essais) sont reproductibles. C'est la constatation que très souvent l'attaque ne se développait pas (non-apparition de la couleur jaune significative) pendant la période d'imprégnation à 45° qui a attiré notre attention. En l'absence de fer, même l'ébullition demeure sans effet quand il est manifeste que la réaction n'a pas lieu normalement. Mais quand la réaction est paralysée, l'addition du fer provoque aussitôt sa mise en route.

Nous avons donc, pour certains bois, réduit le nombre des essais effectués sans fer qui ne peuvent conduire à une conclusion satisfaisante. Très souvent, deux, trois ou même quatre essais semblaient permettre de proposer une valeur moyenne de perte de poids. Mais un essai supplémentaire détruisait cet espoir. Ce phénomène de la non-reproductibilité de l'attaque n'avait jamais été observé avec les bois bruts avec lesquels nous avons effectué de nombreux essais pendant plusieurs années.

Nos résultats expérimentaux sont portés tableau 10 comparable au tableau 3 dressé avec les bois bruts et avec les mêmes conventions. Nous pensons que la présence du fer augmente nettement l'attaque par le nitrate d'aluminium dans le cas de l'Ayous et celui du Doussié. Avec les autres bois, il semble que la présence du fer rende reproductibles les pertes de poids maximales observées en son absence. Les pertes de poids observées en présence de fer ne sont jamais inférieures de manière significative à ces pertes maximales. Nous nous croirons donc autorisés à comparer le comportement des bois bruts et des bois extraits à condition de ne considérer pour les uns comme pour les autres que les essais effectués en présence de fer.

NATURE DE LA DESTRUCTION

I. Avant extraction à la soude.

Comme précédemment dans le cas des bois bruts, les analyses des échantillons récupérés avant extraction à la soude permettent de dresser le tableau 11 comparable au tableau 4 et avec les mêmes conventions. Les analyses des échantillons dont l'attaque en l'absence de fer est demeurée en suspens n'ont

pas été systématiquement utilisées. Des pertes de poids plus faibles correspondent naturellement à des taux plus faibles de pertes en lignine et en pentosanes. Nous avons cependant inscrit ces taux pour une expérience effectuée en l'absence de fer. Il n'est pas inutile de constater que l'analyse justifie nos observations pondérales.

TABLEAU 10

Bois	Perte de poids %		Extrait à la soude		Perte de poids totale	
	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer
Acajou Bassam		33,86 32,90		34,34 36,31		56,24 57,26
Témoin	38,55	15,99 4,50	30,45	27,90 24,90	58,25	39,43 28,18
Ayous		10,60 15,80 15,90 19,16		18,81 18,49 18,60 20,20		27,42 31,37 31,54 42,76
Témoin	34,57	16,15 2,30	38,03	19,02 12,75	59,45	32,10 14,75
Azobé		13,10 13,97		23,00 22,80		33,09 33,58
Témoin	13,37	7,83 2,39	21,62	21,00 16,93	32,10	27,19 18,91
Doussié		14,49 17,00 16,40		29,20 28,60 26,40		39,46 40,74 38,47
Témoin	24,78	16,60 2,53	31,17	26,50 18,20	48,23	33,70 20,27
Iroko		21,51 20,86 22,34		36,30 36,60 37,91		50,00 49,82 51,78
Témoin	19,56	21,26 22,40 21,20 3,81	38,71	36,22 36,80 36,40 16,30	50,70	49,78 50,96 49,88 19,49
Makoré		25,83 25,61		29,50 31,00		47,71 48,67
Témoin	35,10	32,54 12,97 3,90	38,70	38,32 24,60 21,52	60,22	58,39 34,38 24,58
Okoumé		29,12 26,85		39,50 40,20		57,12 56,26
Témoin	33,78	32,54 12,42 4,00	39,95	41,40 28,91 22,94	60,23	60,47 37,74 26,02
Padouk		15,80		23,60		35,67
Témoin	23,90	23,62 0,67	32,20	33,43 9,74	48,40	49,15 10,34
Sipo		15,15 16,29		28,10 30,15		38,99 41,53
Témoin	18,50	13,41 2,70	31,68	25,77 16,62	44,32	35,72 18,87
Tali		27,05 13,20		34,97 22,50		52,56 32,73
Témoin	28,80	27,00 2,23	35,00	34,83 17,54	53,72	52,43 19,38
Teck Asie		17,20 16,02 13,90		31,50 29,70 24,80		43,28 40,96 35,25
Témoin	16,78	8,87 9,84 2,33	31,15	21,69 22,13 15,20	42,99	28,64 29,79 17,18
Teck C. Iv.		21,60 22,06		33,30 33,34		47,71 48,05
Témoin	19,78	17,25 10,58 5,26 1,85	33,51	29,03 14,23 24,04 17,52	46,66	41,27 23,30 28,04 19,05
Epicéa		21,32 23,50		35,00 34,55		48,86 49,93
Témoin	25,12	22,32 2,78	37,01	36,30 21,70	52,83	50,52 23,88
Hêtre		46,29 36,60 41,35 42,70		29,51 34,29 32,50 31,63		62,14 53,35 60,41 60,82
Témoin	45,50	38,71 40,30 42,82 38,73 45,50 34,55 1,59	28,95	30,20 31,91 30,40 34,10 30,60 34,65 22,90	61,28	57,22 59,35 60,20 59,62 62,18 57,23 24,13

TABLEAU 11

Pourcentage du constituant perdu

Bois	Perte de poids %		Lignine		Pentosanes	
	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer
Acajou Bassam	38,55	33,36	74,4	57,4	66,6	66,3
Ayous	34,57	15,90	61,5	11,8	64,2	58,7
Azobé	13,57	13,10	14,7	15,4	34,1	36,2
Doussié	24,78	16,40	39,9	16,2	41,2	36,4
Iroko	19,56	20,86	26,6	27,9	39,8	39,1
Makoré	35,10	25,83	54,8	35,4	51,3	41,3
Okoumé	33,78	29,12	63,7	59,9	67,0	65,5
Padouk	23,90	23,62	39,2	39,2	56,2	57,0
Sipo	18,50	13,41	31,1	17,5	38,8	36,2
Tali	28,80	27,05	51,1	49,9	60,9	59,4
Teck Asie	16,78	9,84	29,0	10,9	38,0	37,5
Teck C. Iv.	19,78	17,25	25,7	20,7	35,8	34,4
Epicéa	25,12	22,32	42,2	44,3	47,1	26,9
Hêtre	45,50	40,80	87,5	69,1	70,7	66,3

On remarquera que les taux de perte en lignine ou en pentosanes sont pratiquement identiques lorsque les pertes de poids le sont aussi, avec ou sans fer. En revanche, lorsque la réaction fut paralysée par l'absence de fer, le taux de perte en lignine diminue de manière correspondante, tandis que le taux de perte en pentosanes ne change guère sauf dans le cas de l'Epicéa. Les résultats obtenus avec l'Ayous, le Makoré et le Teck d'Asie sont significatifs. C'est donc vis-à-vis de la dissolution de la lignine que le fer a joué un rôle catalytique marqué.

Si nous considérons les résultats obtenus en l'absence du fer cités tableau 11, et si nous cherchons à justifier les pertes de poids comme nous l'avons fait pour les bois bruts (Cf. tableau 5) on constate que l'accord est remarquable entre les valeurs calculées et trouvées, sauf comme précédemment et pour les mêmes raisons dans les cas de l'Epicéa et du Hêtre. Cet accord est probablement dû au fait que les bois extraits représentent une matière première mieux définie chimiquement parce que privée de nombreux constituants mineurs. Notre hypothèse que le nitrate d'aluminium est sans action sensible sur la cellulose est confirmée.

TABLEAU 12

Bois	Diff. calc.	Diff. obs.
Acajou Bassam	4,60	5,19
Ayous	17,79	18,67
Doussié	8,38	8,30
Makoré	8,97	9,27
Sipo	5,16	5,09
Teck Asie	6,81	6,94
Hêtre	5,20	5,16

RÔLE DU FER. — Nous avons, comme dans le cas des bois bruts, comparé les différences inscrites tableau 11 entre les pertes de poids avec ou sans fer avec ces mêmes différences calculées d'après les variations des taux de perte en lignine et en pentosanes. Le calcul n'a évidemment de sens que si ces différences sont vraiment significatives. Le tableau 12 consigne notre comparaison.

Comme dans le cas des bois bruts, le fer est sans influence sensible sur la cellulose.

II. Après extraction à la soude.

On a dressé le tableau 13 comparable au tableau 7 et avec les mêmes conventions. Les valeurs entre parenthèses représentent toujours les % des constituants encore présents avant extraction à la soude qui seront solubles dans celle-ci. Les résultats obtenus sans fer correspondent à ceux cités tableau 11.

Les résultats cités obtenus en l'absence de fer ont pour seul objet de justifier la confiance que nous accordons aux analyses. On constate en effet que des pertes de poids plus faibles sont toujours accompagnées de taux de perte plus faibles en lignine et en pentosanes. Quand le fer a favorisé l'attaque, les différences entre les pertes de poids peuvent être approximativement calculées à partir des différences entre les taux de perte en lignine et en pentosanes, comme le montre le tableau 14.

Nous reconnaissons que la concordance entre les valeurs calculées et observées pourrait être meilleure. Mais nous remarquerons que la moyenne des premières est 12,44 et celle des secondes 12,89. Nous pensons donc que comme précédemment le fer n'agit pas sur le comportement de la cellulose.

Comme précédemment, les écarts entre les valeurs calculées et trouvées des pertes de poids totales

TABLEAU 13

Pourcentage du constituant perdu

Bois	Perte de poids %		Lignine		Pentosanes	
	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer	Avec fer	Sans fer
Acajou Bassam	58,25	56,24	95,4 (82,0)	95,6 (89,7)	87,6 (62,9)	89,3 (68,2)
Ayous	59,45	31,54	90,8 (76,1)	20,9 (10,3)	95,9 (88,5)	88,6 (72,3)
Azobé	32,10	33,09	41,0 (30,8)	38,4 (27,2)	71,8 (57,2)	71,4 (55,2)
Doussié	48,23	38,47	64,5 (40,9)	30,1 (16,6)	75,7 (58,7)	75,0 (60,7)
Iroko	50,70	49,82	57,6 (42,2)	57,1 (40,5)	71,7 (53,0)	72,8 (55,3)
Makoré	60,22	47,71	86,7 (70,6)	61,1 (39,8)	76,9 (52,6)	66,1 (42,2)
Okoumé	60,23	57,12	94,4 (84,6)	89,8 (74,6)	92,2 (76,4)	88,4 (66,4)
Padouk	48,40	49,15	79,4 (66,1)	78,8 (65,1)	84,6 (64,8)	85,0 (61,2)
Sipo	44,32	35,72	55,3 (35,1)	30,2 (15,4)	81,8 (70,3)	79,0 (67,1)
Tali	53,72	52,56	75,4 (49,7)	75,0 (50,1)	83,8 (58,6)	81,4 (54,2)
Teck Asie	42,99	29,79	66,5 (52,8)	26,3 (15,4)	79,5 (67,0)	78,6 (65,8)
Teck C. Iv.	46,66	41,27	62,1 (49,0)	50,4 (37,5)	77,8 (65,4)	76,2 (65,1)
Eptécéa	52,83	50,52	82,8 (70,2)	74,6 (54,4)	70,0 (43,3)	66,5 (54,2)
Hêtre	61,28	59,35	99,8 (98,4)	99,9 (99,7)	83,9 (45,0)	84,2 (53,1)

TABLEAU 14

Bois	Diff. calc.	Diff. obs.
Ayous	24,94	27,91
Doussié	10,69	9,76
Makoré	11,50	12,51
Sipo	9,27	8,60
Teck Asie	14,47	13,20
Teck C. Iv.	4,16	5,39

(essais effectués en présence de fer) prouvent une attaque des autres constituants. Mais, avec les bois extraits, cette attaque est peu différenciée, sauf dans les cas de l'Azobé et du Teck d'Asie pour lesquels elle est nettement minimum.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE ET CONCLUSION

Les résultats inscrits tableaux 11 et 13 ont été représentés graphiquement comme dans le cas des bois bruts et avec les mêmes conventions. Pour rendre possible une comparaison entre le comportement d'un bois brut et celui d'un bois extrait, les résultats concernant ce dernier ont été calculés comme si les extraits étaient toujours présents. Ces derniers sont figurés en tirets et points (voir planches p. 59-60).

REMARQUE. Nous appelons « autres constituants » disparus la différence entre la perte de poids expérimentale et celle qui serait calculée d'après les pertes en lignine et en pentosanes. Mais faut-il tenir compte de la perte subie par le témoin pourtant privé de ses extraits ? Si on tient compte de cette perte avant extraction à la soude, la valeur calculée est presque toujours supérieure d'une ou

deux unités à la perte expérimentale. Une fraction de constituant perdu a donc été comptée deux fois. La fraction des autres constituants considérée comme perdue est donc un minimum. Si on ne tient pas compte de la perte de poids subie par le témoin, la valeur calculée est le plus souvent inférieure de une ou deux unités à la valeur expérimentale. Comme nous cherchons à mettre en évidence une action éventuelle sur la cellulose, nous avons par prudence adopté la première notation.

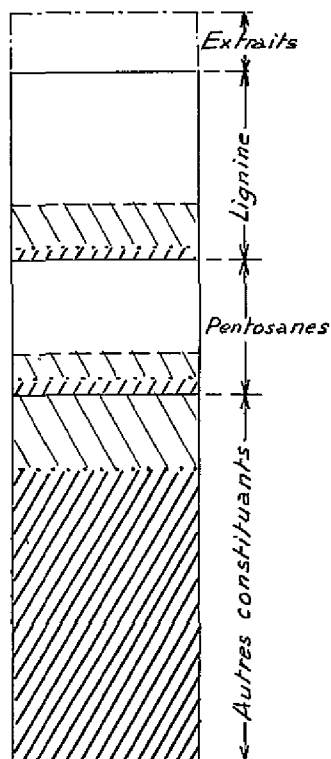
La perte de poids subie par le témoin avant extraction à la soude est due à l'action de la solution oxalique.

Avant extraction à la soude, les lignines de l'Acajou Bassam, de l'Ayous, de l'Okoumé et du Hêtre sont dissoutes par le nitrate d'aluminium dans une proportion dépassant 60 % et voisine de 90 % dans le cas du Hêtre. Les lignines les plus résistantes (taux de perte inférieur à 30 %) sont celles de l'Azobé, de l'Iroko et des Teck. Les lignines des autres bois occupent des positions intermédiaires.

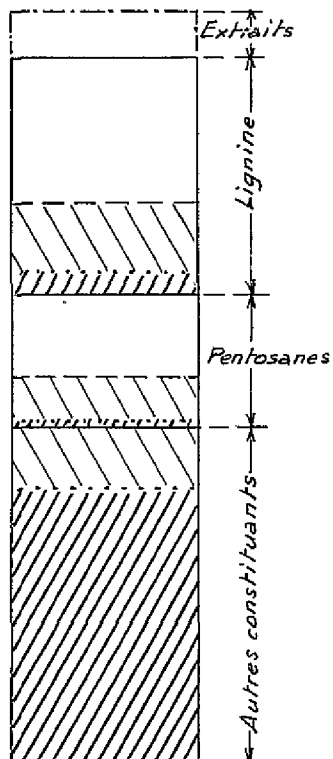
Après extraction à la soude les taux de perte en lignine dépassent 90 % pour l'Acajou Bassam, l'Ayous, l'Okoumé et le Hêtre. La délignification est pratiquement complète dans le cas du Hêtre. Les lignines les plus résistantes (taux de perte inférieur à 60 %) sont celles de l'Azobé, de l'Iroko, et du Sipo. Les lignines des autres bois occupent des positions intermédiaires.

En ce qui concerne les pentosanes, ceux de l'Azobé, du Padouk et des Teck ont certainement présenté la plus forte résistance à l'action du nitrate d'aluminium, et ceux de l'Acajou Bassam, de l'Ayous, de l'Okoumé, du Tali et du Hêtre la résistance la plus faible. Après extraction à la soude, les taux de perte en pentosanes dépassent toujours 70 %. Ce taux est certainement maximum (plus de 90 %) dans le cas de l'Ayous et celui de l'Okoumé, et minimum dans ceux de l'Azobé et de l'Iroko.

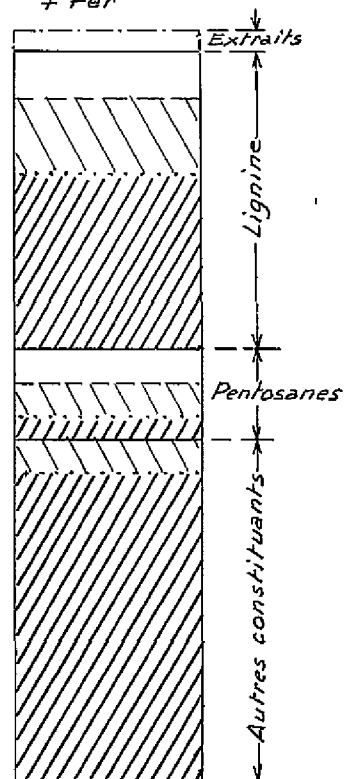
Acajou Bassam
+ nitrate
+ fer



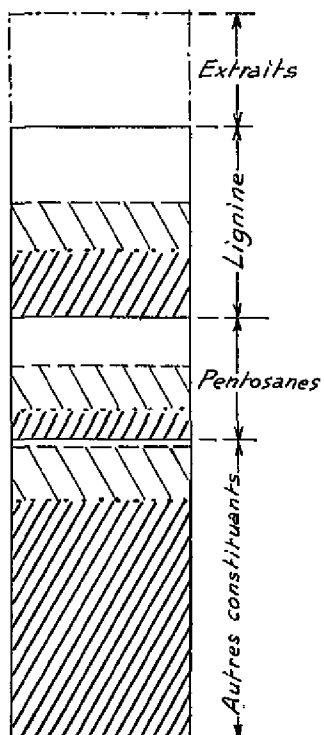
Ayous
+ nitrate
+ fer



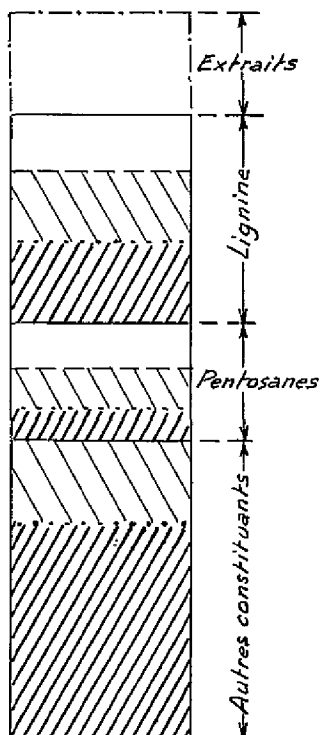
Azobé
+ nitrate
+ fer



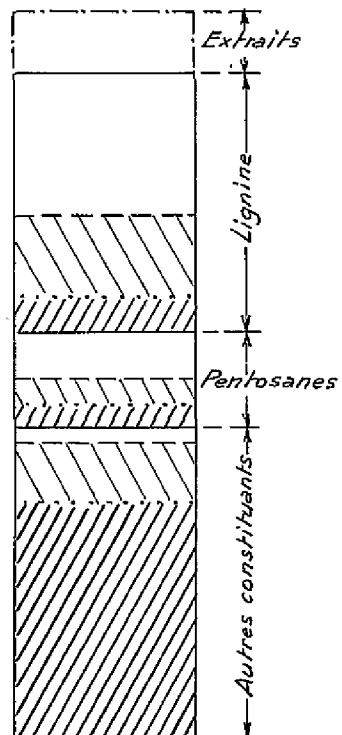
Doussié
+ nitrate
+ fer

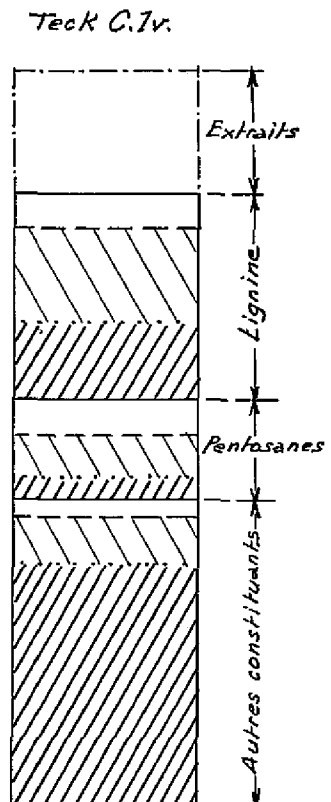
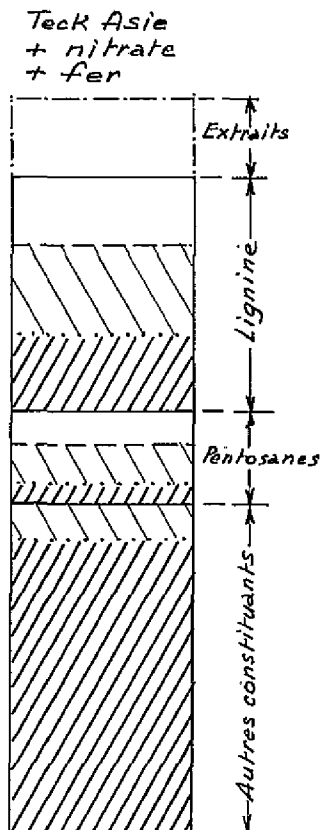
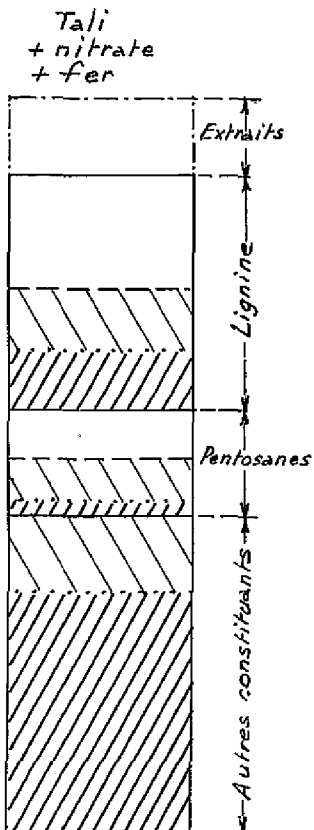
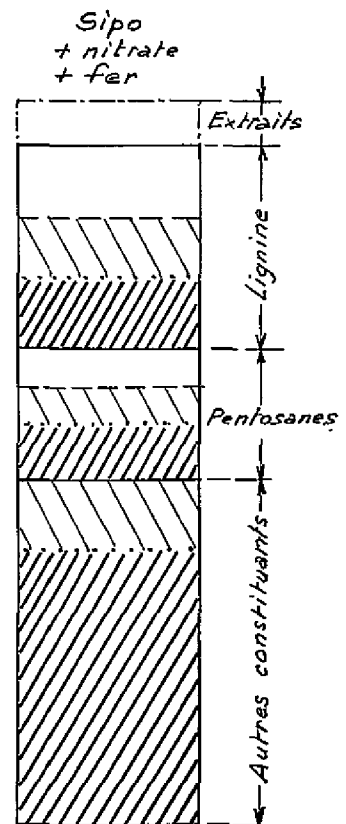
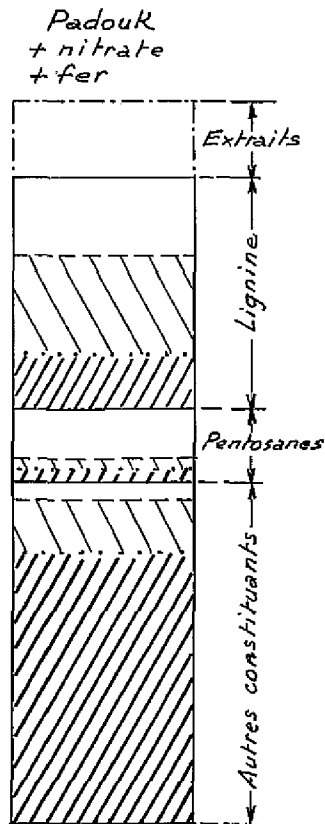
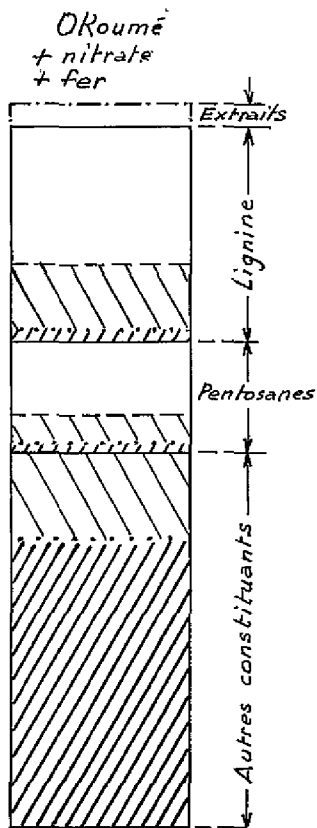


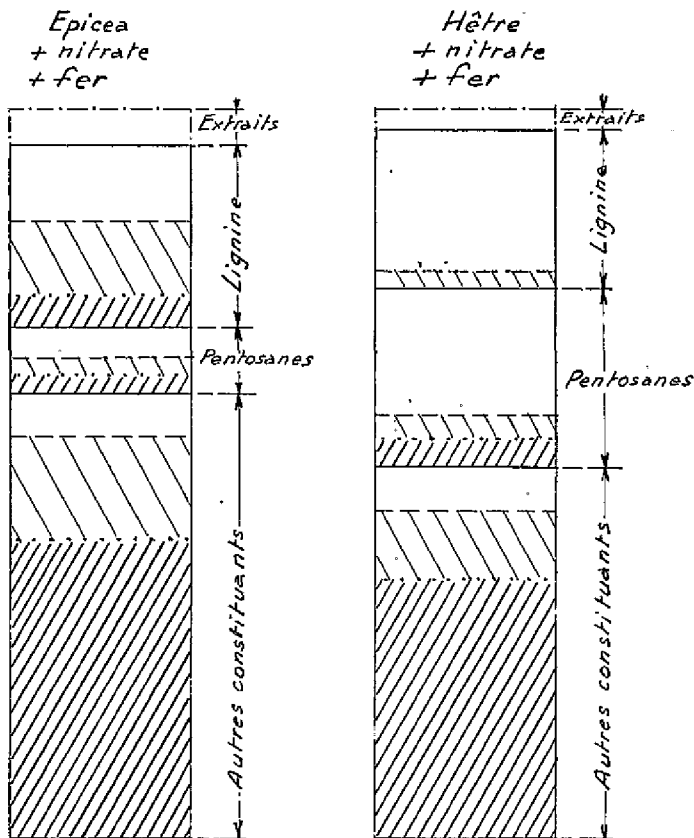
Troko
+ nitrate
+ fer



Makoré
+ nitrate
+ fer







Comparativement aux lignines des bois témoins, les lignines encore présentes avant extraction par la soude sont dégradées (augmentation de leur solubilité), sauf celles de l'Azobé et du Sipo dont la dégradation est peu significative.

Les pentosanes encore présents avant extraction par la soude sont toujours fortement dégradés, la dégradation étant certainement maximum dans le cas de l'Ayous.

COMPARAISON ENTRE BOIS BRUTS ET BOIS EXTRAITS

Cette comparaison s'efforce de mettre en évidence le rôle des extraits. Nous avons consigné dans le tableau 15 les pourcentages de la lignine et des pentosanes primitifs perdus sous l'action du seul nitrate d'aluminium, c'est-à-dire avant extraction à la soude, et après extraction par celle-ci. Et cela, aussi bien pour les bois bruts que pour les bois extraits. La comparaison ne porte naturellement que sur les essais effectués en présence de fer comme catalyseur.

Les extraits de l'Acajou Bassam, de l'Ayous, du Doussié, de l'Iroko, du Padouk, du Sipo, du Tali, de l'Épicéa et dans une moindre mesure du Hêtre jouent un rôle protecteur de la lignine vis-à-vis de l'attaque par le nitrate d'aluminium en présence de fer. Ce rôle est peu significatif dans les cas du Makoré, de l'Okoumé et des Teck. Les extraits de l'Azobé au contraire semblent favoriser l'attaque de la lignine conventionnelle. Ce résultat qui nous a surpris fut vérifié par de nouveaux essais sur un nouvel échantillon (N° C. T. F. T.

TABLEAU 15

Pourcentage du constituant perdu

Bois	Avant extraction à la soude				Après extraction à la soude			
	Lignine		Pentosanes		Lignine		Pentosanes	
	B. brut	B. extr.	B. brut	B. extr.	B. brut	B. extr.	B. brut	B. extr.
Acajou Bassam	0,0	74,4	43,8	66,6	35,7	95,4	85,0	87,6
Ayous	36,5	61,5	55,0	64,2	91,9	90,8	80,3	95,9
Azobé	36,8	14,7	30,5	34,1	56,6	41,0	68,6	71,8
Doussié	0,0	39,9	43,3	41,2	30,2	64,5	80,3	75,7
Iroko	0,0	26,6	35,6	39,8	21,1	57,6	76,7	71,7
Makoré	48,2	54,8	43,6	51,3	81,2	86,7	83,7	76,9
Okoumé	51,0	63,7	53,6	67,0	88,1	94,4	85,7	92,2
Padouk	0,0	39,2	42,6	56,2	16,5	79,4	77,7	84,6
Sipo	0,0	31,1	18,1	38,8	46,3	55,3	86,5	81,8
Tali	8,2	51,1	46,4	60,9	30,0	75,4	88,6	83,3
Teck Asie	20,3	29,0	45,6	38,0	63,8	66,5	79,0	79,5
Teck C. Iv.	16,7	25,7	49,7	35,8	29,6	62,1	78,7	77,8
Épicéa	15,9	42,2	54,0	47,1	61,2	82,8	63,3	70,0
Hêtre	66,2	87,5	62,9	70,7	96,9	99,8	86,1	83,9

5.556). Nous nous garderons cependant par prudence de généraliser.

Vis-à-vis des pentosanes, le rôle protecteur des extraits est certain dans les cas de l'Acajou Bassam et du Sipo. Dans le cas des autres bois, il est impossible de leur attribuer un rôle défini.

Après extraction à la soude, les taux de perte en lignine sont peu différents, que le bois soit brut ou extrait, dans les cas de l'Ayous, du Makoré, de l'Okoumé, du Sipo, du Teck d'Asie et du Hêtre. Ce comportement du Makoré, de l'Okoumé et du Teck d'Asie a déjà été observé avant extraction à la soude. Dans les cas de l'Ayous, du Sipo et du Hêtre, la lignine encore présente avant extraction à la soude est suffisamment dégradée pour avoir dans celle-ci une solubilité conduisant au même taux total de perte que dans le cas du bois extrait.

On remarquera qu'après extraction à la soude la lignine du Teck de Côte d'Ivoire brut a subi un taux de perte beaucoup plus faible que celle du Teck d'Asie brut. Cette différence disparaît dans le cas des Teck extraits. Les extraits du Teck de Côte d'Ivoire brut ont protégé sa lignine contre une dégradation, c'est-à-dire contre une augmentation de sa solubilité dans la soude.

Après extraction à la soude, la présence ou l'absence des extraits est sans réelle influence sur le taux de perte en pentosanes, et cela même pour l'Acajou Bassam et le Sipo.

Notre conclusion sera que les extraits, sauf dans le cas de l'Azobé, ont joué un rôle protecteur vis-à-vis de l'attaque de la lignine par le nitrate d'aluminium. Nous reconnaissons que des conclusions définitives quant au comportement moyen d'une espèce botanique ne pourraient être tirées qu'après l'étude de nombreux échantillons. Mais tel n'est pas l'objet de notre travail. Nous nous sommes proposés en effet d'établir une méthode permettant de différencier des échantillons au point de vue chimique

d'une façon beaucoup plus nuancée que celle qui consiste à procéder à une analyse classique. Nous espérons avoir apporté une contribution à ce problème.

Nous avons noté tableau 16, à titre comparatif, les quantités en mg d'Al⁺⁺⁺ fixées par g de bois brut ou extrait aussi bien après attaque à 45° qu'après attaque à l'ébullition. La comparaison, qui a porté sur des essais effectués en l'absence de fer, est donc sujette à caution pour certains bois extraits (Acajou Bassam, Ayous et Doussié) dont l'attaque avait été paralysée. L'aluminium dit « fixé » est dosé dans la solution oxalique.

TABLEAU 16
Aluminium fixé

Bois	Attaque à 45°		Attaque à l'ébull.	
	B. brut	B. extr.	B. brut	B. extr.
Acajou Bassam..	1,2	1,8	1,1	1,6
Ayous	0,2	1,2	1,7	2,8
Azobé	1,4	2,9	2,4	2,7
Doussié	0,9	0,8	0,6	0,8
Iroko	1,3	2,1	1,1	2,8
Makoré	1,7	2,5	1,1	3,2
Okoumé	0,9	1,3	0,9	2,4
Padouk	1,1	1,8	0,8	1,1
Sipo	1,3	2,0	0,9	2,8
Tali	1,2	1,4	0,9	1,7
Teck Asie	1,7	1,8	0,9	1,7
Teck C. Iv.	2,0	2,0	2,4	2,4
Epicéa	0,5	0,2	0,5	3,3

On peut noter que les bois extraits semblent le plus souvent fixer davantage d'aluminium que les bois bruts. Mais cette fixation est sans rapport avec l'attaque du bois dont la lignine est vraisemblablement nitrée et solubilisée par NO₃⁻.

ACTION DU SULFATE DE CUIVRE SUR LES BOIS BRUTS ET EXTRAITS

Nous rappellerons brièvement les observations faites avec les bois bruts et déjà publiées (1). A 45°, aucune attaque significative des bois étudiés n'avait pu être mise en évidence. A l'ébullition, l'Ayous et le Hêtre étaient certainement attaqués, mais l'attaque était trop faible pour justifier des contrôles analytiques.

En est-il de même dans le cas des bois extraits ?

Si l'attaque a lieu à 45°, on observe systématiquement une légère augmentation de la perte de poids subie par l'échantillon d'essai par rapport à celle que subit l'échantillon témoin. Mais la différence entre les deux valeurs est toujours trop faible pour justifier un contrôle analytique. Il apparaît cepen-

dant que l'Ayous, le Makoré, l'Okoumé et le Hêtre sont un peu moins indifférents que les autres bois à l'action de la solution de sulfate de cuivre. Mais, comme dans le cas des bois bruts, cette action est sans danger. On notera toutefois que les constituants de quelques bois ont subi une légère dégradation. Les pertes de poids totales subies après extraction à la soude sont systématiquement supérieures dans le cas des échantillons d'essai. Mais la différence entre ces valeurs et les valeurs correspondantes des pertes de poids totales subies par les échantillons témoins ne retiennent vraiment l'attention que dans le cas de l'Okoumé et celui du Sipo, certainement un peu moins résistants que les autres bois. Notre

conclusion sera qu'à 45°, l'action du sulfate de cuivre sur les bois extraits est sans danger, mais non nulle.

L'attaque à l'ébullition donne lieu aux mêmes remarques que ci-dessus. Des analyses n'auraient aucune signification, ni avant ni après extraction à la soude. La très faible action exercée par le sulfate de cuivre n'est pas augmentée par l'ébullition. La moyenne des pertes totales après extraction à la soude est, pour les très nombreux essais effectués, de 22,7 quand l'attaque a lieu à 45° et de 24,5 quand elle a lieu à l'ébullition.

L'absence des extraits ne modifie donc pas le comportement des bois comme c'était le cas avec le nitrate d'aluminium.

REMARQUE. Nous avons fait porter la comparaison entre bois bruts et bois extraits sur les quantités de Cu^{++} fixées par le bois. On entend ici par « fixés » les cations qui ne peuvent être éliminés ni par lavage, ni par extraction à l'eau bouillante, et qui seront dosés dans la solution oxalique. On a vérifié par dosage du cuivre dans les cendres des bois ayant subi ce dernier traitement que l'élimination du métal est pratiquement complète. Le tableau 17 consigne nos résultats exprimés en mg de cuivre et rapportés à un gramme de bois brut ou extrait.

Aucun rapport n'existe entre la quantité de Cu^{++} fixée et la faible sensibilité d'un bois. Mais la quantité de Cu^{++} fixée, c'est-à-dire insoluble dans l'eau même bouillante, peut présenter un intérêt vis-à-vis des procédés utilisant le sulfate de cuivre comme agent de protection. Nos résultats n'ont naturelle-

TABLEAU 17

Cuivre fixé

Bois	Attaque à 45°		Attaque à l'ébull.	
	B. brut	B. extr.	B. brut	B. extr.
Acajou Bassam . .	3,6	5,5	16,3	9,1
Ayous	5,4	2,5	8,6	5,6
Azobé	4,3	4,4	7,7	7,3
Doussié	4,4	1,4	10,9	8,0
Iroko	4,0	4,1	8,0	8,9
Makoré	5,4	3,7	26,8	14,7
Okoumé	4,4	3,2	13,1	7,5
Padouk	3,4	2,3	10,7	5,0
Sipo	8,3	4,5	18,0	17,7
Tali	5,5	2,7	23,8	16,0
Teck Asie	2,5	2,5	6,2	4,0
Teck C. Iv.	2,7	2,4	10,3	4,3
Epicéa	2,2	0,9	9,5	4,1
Hêtre	2,9	1,9	7,7	7,3

ment qu'une valeur comparative dans nos conditions expérimentales.

A 45°, on peut supposer que les extraits de l'Azobé, de l'Iroko, et des Teck sont sans influence sur la fixation. Pour tous les autres bois, les extraits favorisent cette dernière. A l'ébullition, le rôle des extraits d'Azobé, d'Iroko, du Sipo et du Hêtre est encore négligeable. Les extraits des autres bois accroissent au contraire les quantités de cuivre fixé dans des proportions parfois considérables. Mais le fait que les bois totalement extraits fixent du cuivre ne permet pas d'attribuer ce phénomène à une seule éventuelle combinaison des extraits avec Cu^{++} .

ANNEXES

I. On a, pour trois échantillons de bois extraits (Iroko, Okoumé et Hêtre) remplacé le nitrate d'aluminium par le nitrate de cuivre, la concentration des ions nitriques n'étant pas changée (1,113 équivalent par litre). On a noté ci-dessous les pertes de poids après attaque à l'ébullition et avant extraction à la soude, et les pertes de poids totales après extraction par celle-ci.

	Après attaque à l'ébullition		Après extraction à NaOH	
	Nitrate Cu	Nitrate Al	Nitrate Cu	Nitrate Al
Iroko	10,02	21,59	29,82	50,37
Okoumé	10,10	29,50	33,02	57,95
Hêtre	25,94	40,76	47,14	59,75

Si on compare ces résultats avec les résultats obtenus avec les bois témoins (Cf. tableau 10), on voit que l'action du nitrate de cuivre, bien que moins marquée que celle du nitrate d'aluminium, demeure très sensible.

Enfin, nous avons pour deux bois extraits (Okoumé et Hêtre) remplacé le nitrate d'aluminium par le chlorure, la concentration de l'ion Al^{+++} n'étant pas changée (1 %). Les résultats sont inscrits ci-dessous.

	Après attaque à l'ébullition		Après extraction à NaOH	
	Chlorure Al	Nitrate Al	Chlorure Al	Nitrate Al
Okoumé	8,38	29,12	34,43	57,12
Hêtre	22,14	41,35	46,02	60,41

L'action du chlorure d'aluminium est comparable à celle du nitrate de cuivre, dans nos conditions expérimentales. Ces essais fragmentaires ne permettent pas de tirer une conclusion quant aux rôles respectifs des anions et des cations.

II. L'extraction à la soude doit être normalisée pour que les résultats soient comparatifs : agitation magnétique évitant les soubresauts, 50 ml de solution à 1 % de NaOH pour une quantité de bois ne dépassant pas 0,5 g et 100 ml pour des quantités comprises entre 0,5 et 1,5 g. Des taux d'extraction à la soude sont souvent cités dans la littérature sans précision suffisante. La durée de l'ébullition à reflux sera de 5 h. Filtration immédiate.

En effet, si on procède à des extractions successives de même durée en renouvelant chaque fois la solution, le taux d'extraction totale croît continuellement. Le passage dans la solution oxalique augmente le taux d'extraction à la soude dont la courbe s'élève rapidement. Ces courbes deviennent rectilignes après la cinquième attaque. Nous avons effectué jusqu'à 28 attaques sans obtenir d'asymptote. On pourrait songer à définir l'extrait à la soude par l'ordonnée à l'origine. Mais le processus serait long et fastidieux. Nous avons donc choisi une normalisation à une attaque.

L'action de la soude se traduisant par une destruction du bois, il serait préférable de dire « taux de solubilité dans la soude » au lieu « d'extrait à la soude ».

Nous avons analysé un échantillon de Hêtre brut après 23 attaques. 59,3 % des pentosanes primitifs avaient disparu ainsi que 49,2 % et 31,2 % de la lignine et de la cellulose. En soumettant le bois à des attaques alternées par le nitrate d'aluminium et la soude, on obtient sa destruction totale.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. SAVARD et D. LECOCHÉ. — *Bois et Forêts des Tropiques*, 1968, 120, p. 37.
2. J. SAVARD. — *Analyse chimique des Bois tropicaux*. Édition C. T. F. T. Tome I, 1954, Tome II, 1959.

