

Photo Le Ray.

Wagon chargé de grumes de Limba en gare de Dolisie.

ÉTUDE CHIMIQUE DU FRAKÉ BLANC ET DU FRAKÉ NOIR

par J. SAVARD et L. CAUMARTIN

*Division de Chimie du Centre
Technique Forestier Tropical.*

SUMMARY

THE CHEMICAL STUDY OF WHITE AND BLACK FRAKÉ

In Fraké (Terminalia superba) we sometimes encounter a black core, distinct from the perfectly white wood, or a striped core with black veins. These two types of wood have been studied by chemical analysis, tannin titration, the action of aluminium nitrate on crude fractions and fractions after extraction of soda, and in the absence or presence of iron. In this last test, the black fraction is found to be more resistant.

RESUMEN

ESTUDIO QUIMICO DEL FRAKÉ BLANCO Y DEL FRAKÉ NEGRO

En el caso del Fraké (*Terminalia superba*) existe a veces un corazón negro distinto del duramen, que ha permanecido blanco o, incluso, un corazón moteado que consta de velas negras. El estudio químico de ambos tipos de madera ha sido efectuado por análisis químico, dosificación de los taninos, acción del nitrato de aluminio sobre las fracciones brutas y después de extracción a la sosa, en ausencia o en presencia de hierro. En el último ensayo, la fracción negra ha sido la que muestra mayor resistencia.

Dans un même arbre (*Terminalia superba*), il est fréquent de rencontrer un cœur noir nettement distinct du bois parfait demeuré blanc. L'analyse chimique est-elle capable de déceler une différence entre ces deux zones ou fractions. Tel est le problème que nous nous sommes posé. Trois échantillons (arbres) furent mis à notre disposition, tous de Côte-d'Ivoire, nos C. T. F. T. 18424, 18425 et 18426. La différence de coloration est très marquée avec les échantillons 18424 et 18425. Elle est nette, mais moins marquée, dans le cas de l'échantillon 18426.

Les fractions blanche et noire de chaque échantillon furent d'abord analysées selon les normes de la Division de Chimie du C. T. F. T. (1). Les résultats, tous rapportés à 100 p de bois brut anhydre sont consignés tableau 1.

Les bilans analytiques comprennent les extraits à l'alcool-benzène et à l'eau, les cendres, les pentosanes, la cellulose corrigée et la lignine. L'indice d'acétyle et les substances protéiques n'ayant pas été déterminés, ces bilans sont très satisfaisants. Il semble :

1° Que la fraction blanche est, pour deux échantillons, un peu plus pauvre en cellulose que la fraction noire. Nous estimons cependant que la différence n'est pas significative.

2° Qu'en revanche, il est certain que la fraction noire est plus riche en lignine conventionnelle (lignine de Klason) et plus pauvre en extraits que la fraction blanche.

Si on considère les échantillons totalement extraits en tant que matière première, on voit que les taux de cellulose sont pratiquement identiques dans les deux fractions, mais que la différence entre les taux de lignine subsiste.

RÉDUCTEURS TOTAUX. Les réducteurs figurant au tableau 1, et comptés glucose, sont déterminés après saccharification totale du bois extrait alcool-benzène. Les réducteurs calculés représentent, selon notre méthode, le taux de cellulose multiplié par 1,111 additionné de l'indice de furfural multiplié par 1,87. Des réducteurs totaux trouvés nettement supérieurs aux réducteurs totaux calculés doivent être interprétés. Le bilan analytique étant satisfaisant, c'est dans l'extrait à l'eau qu'il faut supposer le ou les constituants apportant un pouvoir réducteur supplémentaire : amidon, tannins. Or la présence de l'amidon est très nette dans les fractions blanches et dans celles-là seulement. Dans le cas de la fraction noire, l'excès de pouvoir réducteur peut donc être dû à des tannins.

TABLEAU 1

Résultats analytiques

Test	18.424		18.425		18.426	
	Blanc	Noir	Blanc	Noir	Blanc	Noir
Extrait alcool-benzène	5,14	3,66	4,65	3,77	3,81	2,40
Extrait à l'eau bouillante	7,93	3,37	5,67	2,68	5,41	3,12
Extrait à NaOH 1 %	13,62	16,98	12,91	15,52	10,52	12,90
Cendres à 425°	3,08	3,63	3,28	3,36	3,13	2,10
Pentosanes Kröber et Tollens	13,65	12,97	13,99	14,10	13,85	12,30
Cellulose corrigée	41,70	43,02	41,30	41,17	44,17	46,81
Lignine sur bois extrait aussi à l'eau	25,91	31,14	27,29	33,26	27,39	30,90
Bilan analytique	97,40	97,80	96,20	98,90	97,80	97,60
Réducteurs totaux trouvés	69,70	65,40	71,58	64,57	79,16	72,19
Réducteurs totaux calculés	61,22	61,96	61,14	61,17	64,18	65,46

DOSAGE DES TANNINS

Ceux-ci ont été dosés par la méthode de LÖWENTHAL appliquée aux jus d'extraction (soxhlet) des fractions brutes. Les résultats sont exprimés en tannins vrais (acide gallique) et rapportés à 100 p de bois brut anhydre.

	18.424		18.425		18.426	
	Blanc	Noir	Blanc	Noir	Blanc	Noir
Tannins vrais .	1,3	1,7	0,7	3,3	0,7	3,0

La différence des teneurs en tannins est très significative pour les échantillons 18425 et 18426.

Notre conclusion sera : que les fractions blanches renferment beaucoup d'amidon et peu de tannins ; que les fractions noires ne renferment que très peu d'amidon et d'avantage de tannins ; mais que le rapport entre le taux de tannins et l'intensité de la coloration noire n'apparaît pas de façon certaine après ces trois essais.

Il est certain que les substances extractibles

ont subi une évolution durant la vie de l'arbre. Cette évolution conduit à des tannins et à des substances comptées comme lignine. Cette évolution est parfaitement saine. Il n'est pas question, pour les trois échantillons étudiés d'une pourriture.

REMARQUE. Nous avons analysé en 1956 la fraction blanche et la fraction noire d'un *Terminalia superba* du Moyen-Congo (n° C. T. F. T. 9954). On avait déjà constaté que la fraction noire était plus riche en lignine. L'excès des réducteurs trouvés par rapport aux réducteurs calculés était comparable aux nouveaux résultats.

Nous avons estimé que ces résultats n'étaient pas très concluants. On a donc appliqué aux deux fractions de l'échantillon n° 18426 notre nouveau test d'attaque par une solution de nitrate d'aluminium avec ou sans présence de limaille de fer comme catalyseur. Ce test tend à compléter le taux quantitatif d'un constituant du bois par la notion de « qualité » de ce constituant (résistance à l'attaque ci-dessus citée, résistance à la soude 1 % bouillante du bois récupéré après attaque). Ce test est décrit dans une précédente publication (2).

ACTION DU NITRATE D'ALUMINIUM SUR LES FRACTIONS BRUTES

Le tableau 2 consigne les pertes de poids observées après attaque par le nitrate, et extractions diverses, le taux d'extrait à la soude (solubilité dans celle-ci) du bois récupéré après ces traitements, et la perte de poids totale après extraction à la soude. Les pertes de poids sont rapportées à 100 p de bois primitif anhydre.

La prise d'essai témoin subit exactement les mêmes traitements, mais la solution de nitrate d'aluminium avec ou sans fer est remplacée par de l'eau distillée.

Ces résultats correspondent à des essais parfaitement reproductibles pour lesquels une coloration jaune franche (indice de réaction) est immédiatement apparue. On voit déjà que l'action catalytique du fer fut nulle dans le cas de la fraction noire, et très sensible dans celui de la fraction blanche. Avec cette dernière, les variations d'extrait

à la soude et de perte de poids totale sont très significatives.

Les analyses des fractions de départ (tableau 1), des échantillons d'essai et des échantillons témoins avant et après extraction à la soude permettent de déterminer les taux des constituants perdus. Ces taux sont rapportés à 100 p du constituant considéré dans le bois de départ.

Avant extraction à la soude. Le tableau 3 consigne les résultats.

Avant d'attribuer une signification aux différences observées, il convient d'apprécier les causes d'erreur. Avant extraction à la soude, celles-ci peuvent être dues à une détermination insuffisamment précise de la perte de poids de l'échantillon de départ (reproductibilité insuffisante des essais), et à une précision insuffisante dans la déter-

TABLEAU 2

Fraction	Perte de poids %		Extrait à la soude		Perte de poids totale %	
	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer
Fraction blanche	28,56	19,18	38,80	26,45	56,26	40,55
Témoin		10,65		13,89		23,06
Fraction noire	16,92	16,29	26,06	25,26	38,57	37,44
Témoin		8,65		12,84		20,38

TABLEAU 3

Pourcentage du constituant perdu

Fraction	Lignine		Pentosanes	
	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer
Fraction blanche	36,1	7,1	36,9	36,7
Témoin		0,0		0,0
Fraction noire	5,5	4,8	47,6	45,6
Témoin		5,0		3,4

mination des taux de lignine et de pentosanes du bois récupéré après attaque. Par rapport à ces erreurs, nous estimons que des erreurs de pesée sur microbalance sont négligeables.

Ayant effectué près d'une centaine d'attaques de bois bruts ou extraits par le nitrate d'aluminium avec ou sans fer, nous avons constaté que la perte de poids rapportée à 100 p de bois primitif anhydre était définie avec une erreur relative de 2 à 4 %. Dans un cas, nous avons observé une fourchette de 7,5. Comme il s'agit aujourd'hui d'essayer de distinguer entre deux fractions d'un même bois, nous voulons être très prudents. Nous adopterons une fourchette de 10 %. Donc la perte de poids de 28,56 (fraction blanche avec fer) pourrait être comprise entre 27,14 et 29,98.

Le taux de lignine (24,50) du bois récupéré peut être compris entre 24,00 et 25,00. Les valeurs ci-dessus conduisent à calculer que le pourcentage de la lignine primitive disparue peut être compris entre 33,5 et 38,7. On calculerait de même que la valeur 7,1 inscrite tableau 3 peut être comprise entre 4,5 et 9,6, et la valeur 4,8 entre 2,5 et 7,1.

En ce qui concerne le comportement de la lignine, nous dirons donc qu'en l'absence de fer la fraction blanche et la fraction noire sont équivalentes et ont toutes deux très bien résisté à l'action du seul nitrate. En revanche, la lignine de la fraction blanche est fortement solubilisée en présence de fer comme catalyseur. Celle de la fraction noire demeure indifférente. L'écart entre les taux de perte (7,1 et 36,1) est tel qu'aucune hésitation n'est permise.

Quant aux pentosanes, il est évident que le fer n'exerce aucune influence sur leurs taux de disparition. Mais quelle signification faut-il attribuer à la différence observée entre la fraction noire et la fraction blanche ? Le taux de perte de 36,9 correspond à un bois récupéré renfermant 12,24 % de pentosanes. C'est être pessimiste que supposer ce taux compris entre 11,74 et 12,74. On calcule donc comme précédemment que le taux de perte de 36,9 peut être compris entre 33,0 et 40,6. De même le taux de perte de 47,6 pourrait être compris entre 42,6 et 51,2. Nous considérons donc comme significative la différence entre 36,9 et 47,6 (ou

entre 36,7 et 45,6) et dirons que les pentosanes de la fraction noire sont plus fragiles vis-à-vis de l'action du nitrate d'aluminium que ceux de la fraction blanche.

Après extraction à la soude. Le tableau 4 consigne les résultats, c'est-à-dire les pourcentages des constituants du bois primitif perdus après extraction à la soude.

Comme précédemment, le comportement de la lignine des deux fractions est identique quand l'attaque par le nitrate d'aluminium eut lieu en l'absence de fer. Cette attaque est d'ailleurs négligeable si on considère le comportement des témoins. Mais le fer, toujours sans action sur la lignine de la fraction noire, augmente dans une proportion considérable le taux de perte de la lignine de la fraction blanche. Le fer a « présolubilisé » (dégradation) vis-à-vis de la soude la lignine de la fraction blanche encore présente après attaque par le nitrate.

Quant aux pentosanes, aucune différence n'apparaît plus entre les deux fractions après extraction à la soude. Cela s'explique facilement. Avant extraction à la soude, une partie plus fragile des pentosanes de la fraction noire a déjà été éliminée. Mais une action énergique, comme celle de la soude, remet les choses en place.

Comportement des autres constituants.

Si seuls les extraits, une fraction de la lignine et des pentosanes, disparaissaient au cours des traitements, la perte de poids pourrait être calculée d'après nos données analytiques. Comparons donc (tableau 5) les résultats expérimentaux aux résultats de ce calcul, obtenus avant et après extraction à la soude.

Avant extraction à la soude, et aussi bien pour la fraction blanche que pour la fraction noire, la différence entre les pertes de poids calculées et trouvées correspond sensiblement à l'indice d'acétyl et aux substances protéiques qui n'ont pas été dosés. Une destruction de la cellulose est peu marquée, et le fer ne joue aucun rôle vis-à-vis de celle-ci. Mais après extraction à la soude, les différences entre les valeurs calculées et trouvées

TABLEAU 4
Pourcentage du constituant perdu

Fraction	Lignine		Pentosanes	
	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer
Fraction blanche	72,5	17,5	79,1	76,0
Témoin.....		14,6		25,5
Fraction noire	24,0	22,1	78,3	75,0
Témoin.....		20,6		21,7

TABLEAU 5
Pertes de poids calculées et trouvées

Fraction	Avant extraction à la soude				Après extraction à la soude			
	avec fer		sans fer		avec fer		sans fer	
	calculée	trouvée	calculée	trouvée	calculée	trouvée	calculée	trouvée
Fraction blanche	24,22	28,56	16,24	19,18	40,04	56,26	24,54	40,55
Fraction noire ..	13,07	16,92	12,61	16,29	22,77	38,57	21,58	37,44

sont considérables. Ce qui prouve une dissolution de la cellulose. Mais on remarquera que ces différences sont pratiquement identiques qu'on opère avec la fraction noire ou la fraction blanche, qu'on opère en présence de fer ou en l'absence de ce dernier. Nous dirons donc que les celluloses des deux fractions sont identiques et indifférentes à l'influence du fer.

Conclusion.

Celle-ci sera que la différence essentielle entre le comportement des deux fractions est que la lignine de la fraction blanche est très sensible à l'action du fer au cours de l'attaque par le nitrate d'aluminium. Cette propriété la distingue de la lignine de la fraction noire.

ACTION DU NITRATE D'ALUMINIUM SUR LES FRACTIONS EXTRAITES

Les mêmes essais ont été répétés avec les fractions blanche et noire ci-dessus totalement extraites aux solvants organiques et à l'eau bouillante. Il fut naturellement analytiquement vérifié que ces extractions ne provoquaient aucune dissolution de lignine et de pentosanes. Le tableau 6 est analogue au tableau 2. Les tableaux 7 et 8 sont analogues aux tableaux 3 et 4.

Avant extraction à la soude. La lignine de la fraction noire demeure, en l'absence de fer, indifférente à l'action du nitrate d'aluminium. En présence de fer au contraire, son taux de perte s'élève à 41 %. La lignine de la fraction blanche est indifférente à l'action du fer, mais son taux de destruction par le nitrate s'élève à 46 %.

Les pentosanes fortement attaqués (taux moyen de perte 51 %) sont peu sensibles à l'action du fer,

et leur comportement est identique qu'ils appartiennent à la fraction blanche ou à la fraction noire.

Après extraction à la soude. En l'absence de fer, le taux de perte en lignine de la fraction noire (22 %) est très inférieur à celui de la fraction blanche (80 %). En présence de fer, ces taux sont identiques (85 %).

Même remarque que ci-dessus au sujet des pentosanes dont le taux moyen de destruction s'élève à 77 %.

REMARQUE. Nous avons, comme dans le cas des fractions brutes, comparé les pertes de poids expérimentales aux valeurs calculées d'après les pertes en lignine et en pentosanes. Les résultats sont inscrits tableau 9.

La différence entre les valeurs calculées et

TABLEAU 6

Fraction	Perte de poids %		Extrait à la soude		Perte de poids totale %	
	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer
Fraction blanche	26,98	25,65	40,70	39,73	56,70	55,19
Témoin		1,80		16,17		17,68
Fraction noire	27,65	13,43	39,37	26,19	56,13	36,10
Témoin		3,37		16,20		19,02

TABLEAU 7

Pourcentage du constituant perdu avant extraction à la soude

Fraction	Lignine		Pentosanes	
	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer
Fraction blanche	47,6	45,0	51,8	49,2
Témoin		4,4		8,1
Fraction noire	41,5	6,1	55,1	48,6
Témoin		6,8		14,4

TABLEAU 8

Pourcentage du constituant perdu après extraction à la soude

Fraction	Lignine		Pentosanes	
	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer
Fraction blanche	85,1	79,7	78,4	79,8
Témoin		16,1		34,7
Fraction noire	85,4	21,9	78,6	75,9
Témoin		20,4		26,3

TABLEAU 9

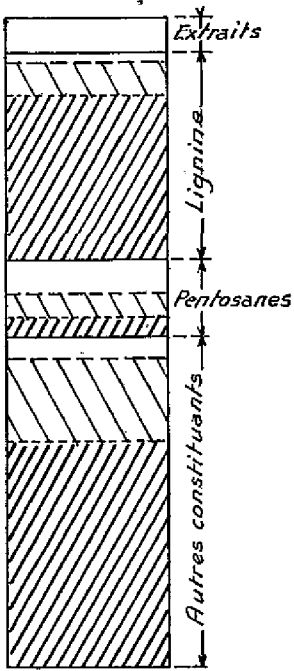
Pertes de poids calculées et trouvées

Fraction	Avant extraction à la soude				Après extraction à la soude			
	avec fer		sans fer		avec fer		sans fer	
	calculée	trouvée	calculée	trouvée	calculée	trouvée	calculée	trouvée
Fraction blanche	22,25	26,98	21,08	25,65	37,63	56,70	34,43	55,19
Fraction noire ..	20,74	27,65	8,32	13,43	37,18	56,13	17,04	36,10

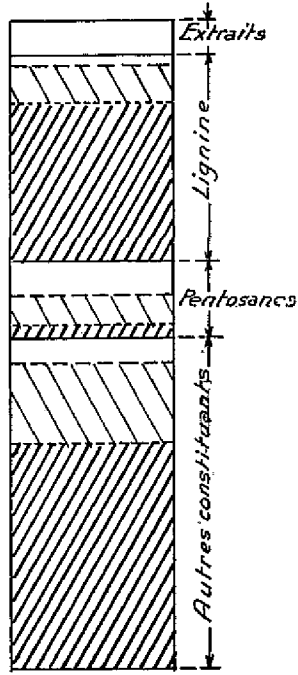
trouvées montre que le rôle du fer est pratiquement nul, surtout après extraction à la soude, vis-à-vis des autres constituants. On remarquera que la perte en ces derniers est plus élevée dans le cas

des fractions extraites que dans le cas des fractions brutes, mais aucune différence n'apparaît du point de vue considéré entre le Fraké blanc et le Fraké noir.

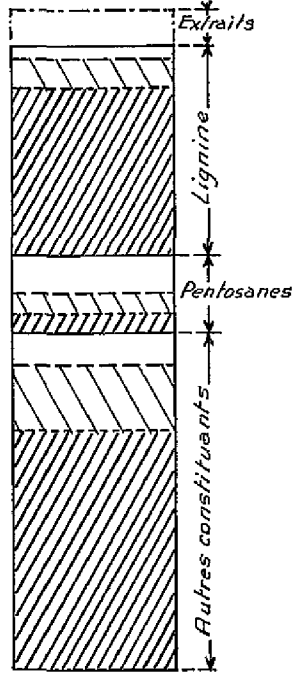
Fraké noir
brut 18426
+ nitrate



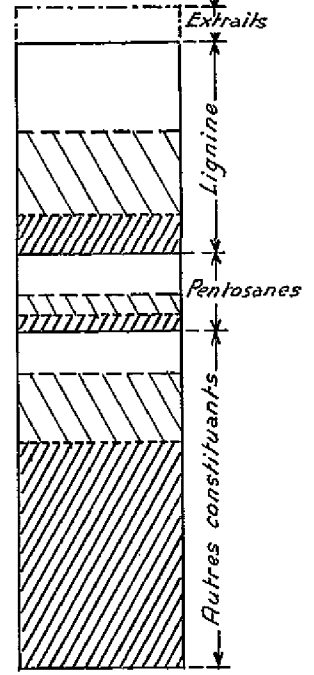
Fraké noir
brut 18426
+ nitrate
+ Fer



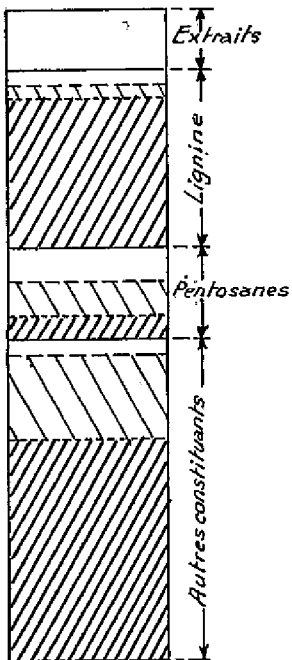
Fraké noir
extrait 18426
+ nitrate



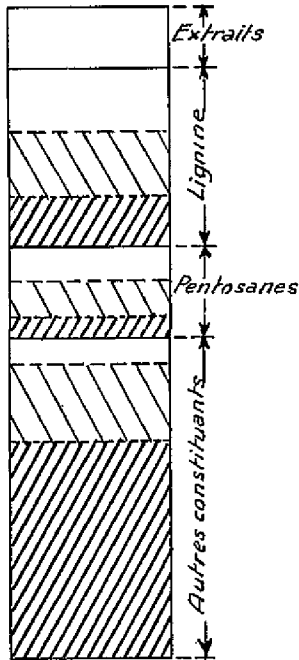
Fraké noir
extrait 18426
+ nitrate
+ fer



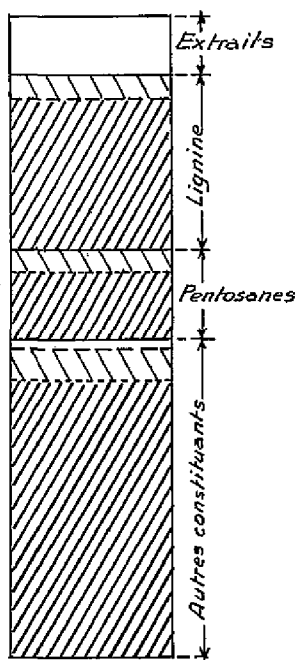
Fraké blanc
brut 18426
+ nitrate



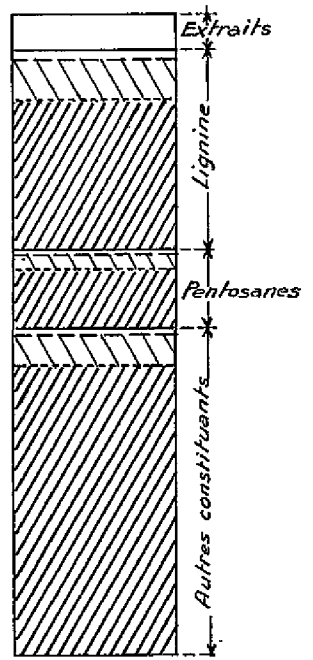
Fraké blanc
brut 18426
+ nitrate
+ fer



Fraké blanc
brut 18426
Témoin



Fraké noir
brut 18426
Témoin



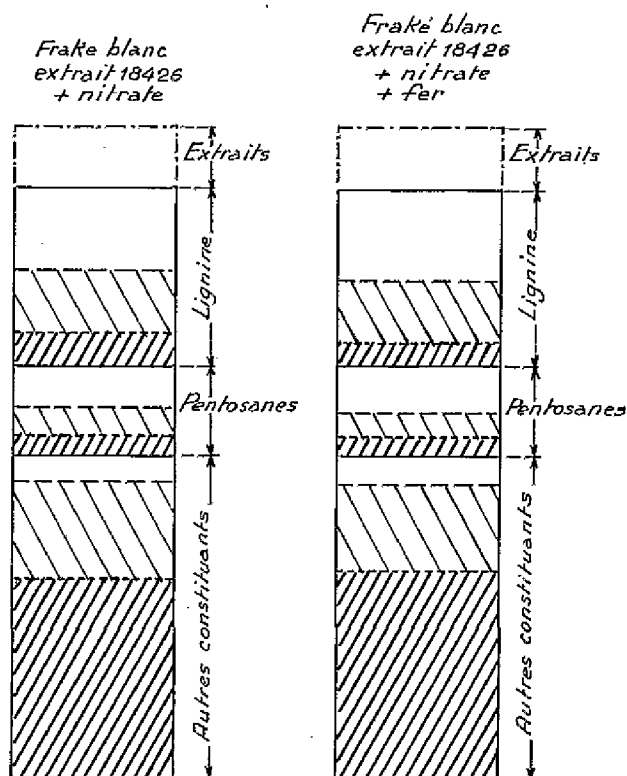


Photo Chatelain.

Fraké de Côte-d'Ivoire à cœur bariolé.

CONCLUSION

Une représentation graphique permet de tirer sans difficulté une conclusion de cette étude. Les rectangles blancs représentent une fraction ayant disparu avant extraction à la soude. Les rectangles avec hachures plus espacées représentent une fraction encore présente avant extraction à la soude, mais qui sera solubilisée par cette dernière. Les rectangles avec hachures plus serrées représentent les fractions subsistant après extraction à la soude. Afin de pouvoir comparer les extractions brutes et les fractions extraites, les résultats concernant les secondes ont été calculés comme si les extraits étaient toujours présents. Ces derniers sont figurés en tirets et points. On voit aussitôt :

1° Que le comportement des fractions témoins blanche et noire vis-à-vis des extractions est identique.

2° Qu'en l'absence de fer, le comportement de la fraction blanche brute ne diffère pas sensiblement de celui de la fraction noire brute.

3° Qu'en présence de fer la lignine de la fraction

blanche brute offre une résistance beaucoup plus faible que celle de la fraction noire. Le fer demeure sans action sur le comportement de cette dernière. On pourrait supposer que les extraits de la fraction noire ont paralysé l'action catalytique du fer.

4° Que vis-à-vis de la fraction noire, le fer retrouve son action catalytique quand cette fraction a été extraite.

5° Que, si la fraction blanche extraite devient insensible à l'action du fer, elle a perdu une résistance que la fraction noire conserve en l'absence de fer.

On est en droit de supposer que notre test n'a aucune valeur pratique. Peut-être. Il n'en demeure pas moins, et ce sera notre conclusion, que la fraction noire présente des caractéristiques qui la montrent plus résistante vis-à-vis de ce test que la fraction blanche.

Il nous fut donc impossible, dans les limites de nos essais, de dégager des arguments en faveur de la supériorité de la fraction blanche, bien au contraire.

BIBLIOGRAPHIE

1. Analyse Chimique des Bois Tropicaux. Tome I par J. SAVARD, A. BESSON et S. MORIZE. Edition C. T. F. T., 1954. Tome II par J. SAVARD, J. NICOLLE et A. M. ANDRÉ. Edition C. T. F. T., 1959.

2. Action sur les bois d'une solution de nitrate d'aluminium ou de sulfate de cuivre. J. SAVARD, L. CAUMARTIN et Y. DUCASSE, *Bois et Forêts des Tropiques*, 1971, 135, p. 39.